



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANOKİL İÇEREN SU ESASLI AKRİLİK
EMÜLSİYONLARIN ELDE EDİLMESİ VE FİLM
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Ayça BAL
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Saadet K.Pabuccuoğlu**

Aralık, 2008

İSTANBUL

Bu çalışma 13/01/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof.Dr.Saadet PABUÇÇUOĞLU (Danışman)

Prof.Dr.Umur DRAMUR

Üye

Prof.Dr.Gülten ATUN
Üye

Prof.Dr.Ş.İsmail KIRBAŞLAR
Üye

Doç.Dr.Gamze GÜÇLÜ
Üye

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimini
BYP-1576 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli hocam Prof.Dr.Saadet Pabuccuoğlu 'na en içten dileklerle teşekkür ederim.

Başta sayın Doç. Dr. Gamze GÜÇLÜ, Yrd. Doç. Dr. Tülin Banu İYİM, Yrd. Doç. Dr. Işıl ACAR ve Arş Görevlisi Serkan Emik olmak üzere çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı üyelerine teşekkür ederim.

Analiz çalışmalarım sırasında büyük ölçüde destek veren, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e teşekkürü bir borç bilirim

Eğitimin temellerini atan, hayatım boyunca bana maddi ve manevi destekte bulunan aileme, tez çalışmam boyunca her türlü sıkıntımı paylaşan sevgili arkadaşlarım Ebru AL , Nilüfer METİN'e, Bengi ÖZKAHRAMAN ve Mert DALARAN'a emeği geçen herkese teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2008

Ayça bal

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	1
SUMMARY	2
1. GİRİŞ	3
2. GENEL KISIMLAR.....	5
2.1. YÜZEY ÖRTÜ MADDELERİ	5
2.1.1. Su Esaslı Yüzey Örtü Maddeleri.....	6
2.1.1.1. <i>Su ile seyreltilebilen yüzey örtü maddeleri</i>	7
2.1.1.2. <i>lateks yüzey örtü maddeleri</i>	9
2.1.2 Su Esaslı Akrilik Emülsiyon İçeren Yüzey Örtü Maddeleri	10
2.2. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI	14
2.2.1. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	15
2.2.1.1. <i>Serbest radikal katılma polimerizasyonu</i>	16
2.3. POLİMER ÜRETİM YÖNTEMLERİ	18
2.3.1. Emülsiyon Polimerizasyonu	18
2.3.1.1. <i>Klasik emülsiyon polimerizasyonu</i>	23
2.3.1.2. <i>Ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu</i>	29
2.3.1.3. <i>Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu</i>	29
2.3.2. Emülsiyon Polimerizasyonu Teorileri	29
2.3.2.1. <i>Harkins teorisi (modeli)..</i>	29
2.3.2.2. <i>Montroll teorisi</i>	30

2.3.2.3. <i>Smith-Ewart teorisi</i>	30
2.3.2.4. <i>Gardon teorisi</i>	31
2.3.3. <i>Başlatıcılar</i>	31
2.3.4. <i>Emülgatörler</i>	34
2.3.4.1. <i>Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün rolü</i>	35
2.3.4.2. <i>Non-iyonik emülgatörler</i>	37
2.3.4.3. <i>Anyonik emülgatörler</i>	38
2.3.4.4. <i>Kasyonik emülgatörler</i>	38
2.3.4.5. <i>Amfoterik emülgatörler</i>	38
2.4. KİLLER	39
2.4.1. Kil-su sistemleri	43
2.4.1.1. <i>kil-su sistemlerinde meydana gelebilecek etkileşme tipleri</i>	43
2.4.2. Montmorillonit	44
2.4.2.1. <i>Montmorillonitin kristal yapısı</i>	46
2.4.2.2. <i>Montmorillonitin karakteristik özellikleri</i>	47
2.5. SİLİKA	49
2.5.1. Silika üretimi	50
2.5.2. Doğal ortamda oluşan silika tozları	53
2.6. NANOPARÇACIK KATKILI SU ESASLI AKRİLİK EMÜLSİYONLARIN ELDESİ VE YÜZEY ÖRTÜ MADDESİ OLARAK KULLANILMASI İLE İLGİLİ KAYNAK ARAŞTIRMASI	54
3. MALZEME VE YÖNTEM	60
3.1. KİMYASAL MADDELER	60
3.2. DENEYSSEL YÖNTEMLER	61
3.2.1. Su Esaslı Akrilik Terpolimer İçeren Emülsiyonun Elde Edilmesi Yöntemi	61
3.2.2. Emülsiyondan Terpolimerin Ayrılması Yöntemi	63
3.2.3. Silika Nanoparçacık İçeren Emülsiyonların Hazırlanması Yöntemi	63
3.2.4. MMT İçeren Emülsiyonların Hazırlanması Yöntemi	64
3.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ	64
3.3.1. Filmlerin Hazırlanması	64
3.3.2. Filmlere Uygulanan Testler	64
3.3.2.1. <i>Kuruma Derecesi</i>	64
3.3.2.2. <i>Sertlik</i>	65
3.3.2.3. <i>Yapışma (Adezyon)</i>	65
3.3.2.4. <i>Parlaklık</i>	65

3.3.2.5. Su Dayanımı.....	65
3.3.2.6. Çözücü Dayanımı.....	65
3.3.2.7. Çevre Şartlarına Dayanımı.....	65
3.3.2.8. Katı Madde Miktarı Tayini.....	66
3.4. KULLANILAN CİHAZLAR	66
3.4.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	66
3.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter DSC)..	66
3.4.3. Ultrasonik Karıştırıcı.....	67
3.4.4. Mekanik Karıştırıcı.....	67
3.4.5. Isıtıcı.....	67
3.4.6. Hassas Terazî.....	67
3.4.7. Etüv.....	67
3.4.8. Vakum Etüvü.....	67
4. BULGULAR.....	68
4.1. SU ESASLI AKRİLİK TERPOLİMER İÇEREN EMÜLSİYONUN ELDE EDİLMESİNE AİT DENEME.....	68
4.1.1 Deneme 1.....	68
4.2.SİLİKA NANOPARÇACIK İÇEREN EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASINA AİT DENEMELER.....	68
4.3. MMT İÇEREN EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASINA AİT DENEMELER.....	69
4.4. EMÜLSİYONDAN ÇÖKTÜRÜLEREK AYRILAN TERPOLİMERE UYGULANAN ANALİZ SONUÇLARI	69
4.4.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları.....	69
4.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi Sonuçları.....	70
4.5. EMÜLSİYONLARDAN HAZIRLANAN FİLMLERE UYGULANAN TEST SONUÇLARI.....	71
4.5.1. Kuruma Derecesi Testi Sonuçları.....	71
4.5.2. Sertlik Testi Sonuçları.....	73
4.5.3. Yapışma (Adhezyon) Testi Sonuçları.....	74
4.5.4. Parlaklık Testi Sonuçları.....	75
4.5.5. Su Dayanımı Testi Sonuçları.....	76
4.5.6. Çözücü Dayanımı Testi Sonuçları.....	77
4.5.7. Çevre Şartlarına Dayanımı Testi Sonuçları.....	78
4.5.8.Katı Madde Miktarı Tayini Sonuçları.....	79
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	80

5.1. SU ESASLI AKRİLİK TERPOLİMERİ İÇEREN EMÜLSİYONUN ELDE EDİLMESİ VE TERPOLİMERİN KARAKTERİZASYONU.....	81
5.2. SİLİKA NANOPARÇACIK VE MMT İÇEREN EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASI VE YÜZEY ÖRTÜ MADDESİ ÖZELLİKLERİ.....	82
5.3. SONUÇLAR.....	84
KAYNAKLAR	86
ÖZGEÇMİŞ	91

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Misellerin farklı şekilleri ve emülsiyon polimerizasyonundaki yapıları....	20
Şekil 2.2	: Partikül, damla ve misellerin ilişkileri.....	23
Şekil 2.3	: Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları.....	26
Şekil 2.4	: Polimerizasyon hızının süre ile değişimi.....	27
Şekil 2.5	: Emülgatörün genel şekli.....	34
Şekil 2.6	: Etil akrilatın polimerizasyonunda alkil sülfatın zincir uzunluğu ile partikül boyutunun değişimi.....	36
Şekil 2.7	: Kil minarellerinin kristal yapısı: (a) tetrahedral hücre (b) oktahedral hücre...	39
Şekil 2.8	: Smektit grubu killerin tabaka yapısı.....	41
Şekil 2.9	: Kil minarellerinin kümeleşme modelleri: (a) dispers/dağınık ve defloküle (b) agregat oluşturmuş fakat defloküle (F/F bitişmesi) (c) E/F floküle olmuş fakat dispers (d) E/E floküle olmuş fakat dispers (e) E/F floküle olmuş ve agregat oluşturmuş (f) E/E floküle olmuş ve agregat oluşturmuş.....	43
Şekil 2.10	: Card-House yapısı: (a) E/F bitişmesi (b) E/E bitişmesi, band-like yapısı: (c) F/F bitişmesi	44
Şekil 2.11	: Montmorillonitin kristal yapısı.....	46
Şekil 2.12	: a) Anyonik yüzey aktif madde ile montmorillonit etkileşimi b) Katyonik yüzey aktif madde ile montmorillonit etkileşimi.....	49
Şekil 2.13	: Nano yüzey örtü maddelerindeki nano yapı ve şebeke yapısı	51
Şekil 3.1	: MMT'e ait XRD grafiği.....	53
Şekil 3.2	: Su esaslı akrilik terpolimer içeren emülsiyonun elde edilmesinde kullanılan reaksiyon sistemi.....	63
Şekil 4.1	: Terpolimere ve monomere ait FTIR spektra.....	70
Şekil 4.2	: Terpolimere ait DSC grafiği.....	70

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	:Akrilik Polimerlerin Fiziksel Özellikleri.....	12
Tablo 2.2	: Polimerizasyon yöntemlerinin karakteristikleri	22
Tablo 2.3	: Serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları	31
Tablo 2.4	: Kil minarellerinin sınıflandırılması.....	40
Tablo 3.1	: Silikanın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	61
Tablo 4.1	: Silika nanoparçacık ve MMT katkının emülsiyonların kuruma derecesi üzerindeki etkisi	72
Tablo 4.2	: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların sertlik özellikleri üzerindeki etkisi	73
Tablo 4.3	: MMT katkının emülsiyonların sertlik özellikleri üzerindeki etkisi	74
Tablo 4.4	: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların yapışma özellikleri üzerindeki etkisi	74
Tablo 4.5	: MMT katkının emülsiyonların yapışma özellikleri üzerindeki etkisi	74
Tablo 4.6	: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların parlaklık özellikleri üzerindeki etkisi	75
Tablo 4.7	: MMT katkının emülsiyonların parlaklık özellikleri üzerindeki etkisi.....	75
Tablo 4.8	: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların su dayanımına etkisi	76
Tablo 4.9	: MMT katkının emülsiyonların su dayanımına etkisi	76
Tablo 4.10	: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların çözücü dayanımına etkisi	77
Tablo 4.11	: MMT katkının emülsiyonların çözücü dayanımına etkisi.....	78
Tablo 4.12	: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların çevre şartlarına dayanımına etkisi	78
Tablo 4.13	: MMT katkının emülsiyonların çevre şartlarına dayanımına etkisi	79
Tablo 4.14	: Akrilik emülsiyonların katı madde miktarları.....	79

SEMBOL LİSTESİ

I	: Başlatıcı
R[•]	: Radikal
M	: Monomer molekülü
M₁[•]	: Zincir başlatıcı radikali
M_{n+1}[•]	: Monomer katılması ile ilerlemiş zincir radikali
M_{n+m}	: Birleşme ile sonlanma ürünü, kovalent bağlı polimer
M_n	: Orantısız sonlanma ile oluşan polimer
M_m	: Orantısız sonlanma ile oluşan diğer polimer
AIBN	: Azobisisobütironitril
EA	: Etil akrilat monomeri
MMA	: Metil metakrilat monomeri
MAA	: Metakrilik asit monomeri
BA	: Butil akrilat monomeri
2-HEMA	: 2-Hidroksi etil metakrilat monomeri
NP-10	: Anyonik emülgatör nonil fenol 10
T_g	: Camso geçiş sıcaklığı
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
DSC	: Differential scanning calorimeter
KMM	: Katı madde miktarı
UOB	: Uçucu organik bileşen
CMC	: kritik misel konsantrasyonu
TEOS	: tetraetoksisilan
W/O	: su/yağ
2-EHA	: 2-etil heksil akrilat
3-MOPTMOS	: 3-metakriloksipropil trimetoksi silan
TEVS	: trietoksivinilsilan
PSBA	: poli(stiren-butilakrilat-akrilik asit)
MPTS	: 3-metakriloksipropiltrimetoksilan
XPS	: X-Ray fotoelektron spektrometresi
EVA	: etilen vinil asetat
APS	: Amonyum Persülfat
MMT	: Montmorillonit
KE	: Karşılaştırma emülsiyon
Si-KE	: Silika nanoparçacık içeren karşılaştırma emülsiyonu
MMT-KE	: Montmorillonit içeren karşılaştırma emülsiyonu
E	: Su esaslı akrilik terpolimer içeren emülsiyon
Si-E	: Silika nanoparçacık içeren emülsiyon
MMT-E	: Montmorillonit içeren emülsiyon

ÖZET

NANOKİL İÇEREN SU ESASLI AKRİLİK EMÜLSİYONLARIN ELDE EDİLMESİ VE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Günümüzde su esaslı akrilik polimer içeren emülsiyonlar hem çevre dostu olmaları ve hem de düşük maliyetleri dolayısıyla birçok alanlarda polimer esaslı malzemeler olarak tercih edilmektedirler. Özellikle son kat parlak ve sararmayan boyaların üretiminde kullanılırlar ve filmleri dış ortam şartlarına, çözücülere dayanım ve yüksek sertlik gibi üstün özelliklere sahiptirler. Nanoparçacık dolgulu sulu akrilik emülsiyonlardan elde edilen yüzey örtü maddelerinin, katkısız sulu akrilik emülsiyonlarla hazırlananlarınkine göre, daha üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu bilinmektedir.

Bu tezle sunulan çalışmada klasik su esaslı akrilik emülsiyona nano parçacık olarak kil ve silika katılmasının emülsiyonun yüzey örtü özelliklerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Benzeri bir ticari emülsiyona aynı nanoparçacık katkıları katılarak bu emülsiyonun yüzey örtü özelliklerinin değişimi de incelenmiştir.

İki grup çalışma gerçekleştirilmiştir. Birinci gruptakiler su esaslı akrilik emülsiyonun eldesi ve karakterizasyonudur. Öncelikle metil metakrilat (MMA), butil akrilat (BA), etil akrilat (EA) monomerleri kullanarak serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına ve emülsiyon tekniğine göre terpolimeri içeren su esaslı akrilik emülsiyon (E) elde edilmiştir. Emülsiyondan çöktürülerek ayrılan terpolimer Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Differential Scanning Calorimeter (DSC) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

İkinci gruptaki çalışmalar nanoparçacık içeren emülsiyonların eldesi, bu emülsiyonlardan filmlerin hazırlanması ve standart yüzey örtü testlerinin uygulanmasıdır. Birinci adımda, hazırlanan emülsiyona (E) ve benzeri ticari emülsiyona (KE) çeşitli oranlarda silika ve kil bileşiği olarak montmorillonit (MMT) nanoparçacıkların katılmasıyla yeni nanokompozit emülsiyonlar (Si-E, MMT-E, Si-KE ve MMT-KE) hazırlanmıştır.

Silika ve MMT nanoparçacıkların miktarı, reaksiyonda kullanılan toplam monomer miktarına göre, ağırlıkça % 1, 1.5, 2, 3, 5 ve 10 olacak şekilde seçilmiştir. İkinci adımda ise tüm emülsiyonlardan hazırlanan filmlere standart yüzey örtü maddesi testleri (kuruma derecesi, sertlik, yapışma, parlaklık, su dayanımı, çözücü dayanımı ve çevre şartlarına dayanım) uygulanmıştır. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan silika ve MMT nanoparçacık katkılı su esaslı akrilik emülsiyonların, çevre dostu, düşük maliyetli, yüksek performanslı parlak emülsiyon tip nano boyaların üretiminde kullanılabileceği saptanmıştır.

SUMMARY

PREPARATION OF WATERBORNE ACRYLIC EMULSIONS CONTAINING NANOCCLAY AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Nowadays waterborne acrylic emulsions are preferred in many fields as polymer based materials due to both environmentally friendly and their low cost. They are especially used in the production of and not paleness topcoats and their films have excellent properties such as high weather resistance, solvent resistance and hardness. It is known that, surface coating materials which are produced by water based acrylic emulsions with nanoparticle fillers have higher physical and chemical properties than surface coatings which are produced water based acrylic emulsions without fillers.

The aim of the study presented this thesis is that the investigation of the effects of the addition of clay and silica as nanoparticle to the conventional waterborne acrylic emulsion on the surface coating properties of the emulsion. The changes of the surface coating properties of the similar commercial emulsion by the addition of the same nanoparticles were also investigated.

Two groups experiment were realized. In the first group experiments, waterborne acrylic emulsion was obtained and characterized. Firstly, waterborne acrylic emulsion which contains terpolymer was obtained by using methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA) and butyl acrylate (BA) monomers according to the free radical addition polymerization mechanism and emulsion technique. Terpolymer separated from emulsion by the coagulation was characterized by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimeter (DSC) techniques.

In second group experiments, the emulsions containing nanoparticles were prepared, the films were obtained from these emulsions and standart surface coating tests were applied. In first step, novel nanocomposite emulsions (Si-E, MMT-E, Si-KE and MMT-KE) were prepared by the addition diffent amounts of silica and MMT as clay compound nanoparticles to the emulsion (E) prepared and the similar commercial emulsion (KE). The amounts of nanoparticles silica and MMT were selected as 1, 1.5, 2, 3, 5 ve 10 wt % according to the total monomer amount used in the reaction. In the second step, standart surface coating tests (drying degree, hardness, adhesion, gloss, water resistance, solvent resistance, wet-dry and heat cycle tests) were applied to the films prepared from all emulsions. The results were evaluated comparatively.

It was determined that waterborne acrylic emulsions containing silica and MMT nanoparticles prepared in this study can be used in the manufacturing of the lustrous emulsion type nano paint with low cost, high performance and environmentally friendly.

1.GİRİŞ

Yüzey örtü maddeleri terimi genellikle bir yüzeye uygulanabilen, homojen ve kuru bir film oluşturabilen maddeler için kullanılır. Günümüzde yüzey örtü maddeleri başlıca dekoratif ve koruyucu kaplama amacıyla örneğin otomotiv, mobilya sanayileri, dış cephe, iç cephe boya ları v.b alanlarda kullanılmaktadır. Çok sayıda kullanım alanının olması nedeniyle değişen ihtiyaçlar doğrultusunda, yüzey örtü maddelerinin üretimi, üretim ve kullanım tekniklerinin geliştirilmesi de zorunlu hale gelmektedir. Bilhassa organik bileşenlerin azaltılması veya boyalarda kullanılan ve çevreye zarar veren zehirli bileşiklerin azaltılması ile çevre dostu ürünlerin elde edilmesi bugün için son derece önemli bir ihtiyaçtır. Bu nedenle bu alanda yapılan çalışmalar yüzey örtü maddesi formülasyonlarında bağlayıcı reçine olarak su esaslı ve genellikle akrilik polimerleri içeren emülsiyonları kullanmak ve formülasyonların bu yönde geliştirilmesi şeklindedir. En yeni formülasyonlar ise su esaslı akrilik emülsiyonların nanoparçacık katkılı olanlarıdır. Nanoparçacık katkı olarak ise daha çok silika gibi anorganik bileşikler ile killer kullanılmaktadır ve bu sayede çevre dostu ve klasik formülasyonlara göre daha üstün performanslı yeni nanokompozit emülsiyonlar geliştirilmektedir.

Bu tezle sunulan çalışmanın amacı nanokil katkının klasik su esaslı akrilik emülsiyonun yüzey örtü maddesi özelliklerine etkisini incelemek, kil katkılı yeni nanokompozit emülsiyonun özelliklerini çok kullanılan anorganik bir katkı olan silika nanoparçacık katkının etkileri ile karşılaştırmaktır. Bunların yanında çalışmada elde edilmiş olan emülsiyonun benzeri bir ticari emülsiyona da aynı nanoparçacık katkılar katılarak hazırlanan tüm emülsiyonların özellikleri ticari emülsiyonun özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Son 10 yılda yapılan kaynak araştırmasında [1-19] çalışmada elde edilmiş olan nanokil katkılı ve silika katkılı emülsiyonların hazırlanmasına, yüzey örtü maddesi özelliklerinin belirlenmesine ve benzeri ticari bir ürünün özellikleri ile karşılaştırılmasına ait herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla belirtilen husus çalışmanın özgün yönüdür.

Bu tezde sunulan çalışmada iki ana grup çalışma gerçekleştirilmiştir. Birinci gruptakiler su esaslı akrilik terpolimerin eldesi, karakterizasyonuna ait çalışmalardır. Bu amaçla öncelikle metil metakrilat (MMA), butil akrilat (BA), etil akrilat (EA) monomerleri

kullanarak su esaslı akrilik emülsiyon elde edilmiştir. Emülsiyondan çöktürülerek ayrılan terpolimer Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Differential Scanning Calorimeter (DSC) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. İkinci gruptaki çalışmalar ise iki adımda gerçekleştirilmiştir. Birinci adım hazırlanan emülsiyona ve karşılaştırmak amacıyla benzeri ticari emülsiyona çeşitli oranlarda silika ve kil bileşimi olarak montmorillonit nanoparçacıkların katılmasıyla yeni nanokompozit emülsiyonların hazırlanmasını içeren çalışmalardır. İkinci adımda ise tüm emülsiyonlardan film hazırlama ve standart test yöntemlerini uygulayarak yüzey örtü maddesi özelliklerinin saptanması gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

2.GENEL KISIMLAR

2.1. YÜZEY ÖRTÜ MADDELERİ

Yüzey örtü maddeleri terimi genellikle bir yüzeye koruyucu veya dekoratif amaçla uygulanabilen ve uygulandığı yüzeyi kaplayacak şekilde homojen ve kuru bir film oluşturabilen maddeler için kullanılır. Bunlar yüzeyi dış etkilere karşı korurken aynı zamanda yüzeydeki bozuklukları örterek renk ve parlaklık veya matlık kazandırıp dekore ederler. Yüzey örtü maddeleri başlıca dört bileşenden oluşur. Bunlar bağlayıcı, seyreltici likit, pigment ve katkı maddeleridir [20]. Eğer yüzey örtü maddesinde pigment süspansiyonu bulunmazsa vernik, bulunursa boya adını alır.

Boyalar ilk ve son kat boyalar olmak üzere ikiye ayrılırlar. İlk kat boyalar arasında yüzeydeki çelik ve çatlakları doldurmak üzere, yüksek oranda katı madde bulduran macunlar ve çinko kromat gibi korozyon önleyici pigmentleri olan veya yüzeye daha sonra tatbik edilecek katların iyi yapışmasını sağlayan veya delikli yüzeyleri tamamen örterek diğer kat boyaların absorpsiyonunu önleyen muhtelif astarlar bulunmaktadır. Son kat boyalar ise, asıl renk ve parlaklığı veren tabakalar için kullanılır ve aynı zamanda astarlarla birlikte yüzeyi dış etkilere karşı korur. Bunlar çeşitli renklerde olabildikleri gibi pigment/bağlayıcı oranı ve tipleri ayarlanarak, parlak, mat, yarı parlak, düzgün yüzeyli veya pürüzlü olabilirler [21].

Son kat boyaların sınıflandırılmaları genellikle bileşenlerinden birisi olan bağlayıcıların tipine dolayısıyla üretim yönemine göre yapılmaktadır. Bu anlamda başlıca su esaslı ve çözücü esaslı olmak üzere iki tipte olmaktadır. Su esaslı boyalar durumunda bağlayıcılar genellikle vinil guruplu monomerler örneğin vinil asetat, akrilik esaslı ester monomerler kullanılarak sulu emülsiyonlar halinde üretilirler ve boya hazırlanmasında bu sulu emülsiyonlar diğer bileşenlerle karıştırılırlar. Çözücü esaslı boyalar durumunda ise bağlayıcılar genellikle alkid reçinesi esaslıdır ve boya hazırlanmasında alkid reçinesi ve diğer bileşenler uygun bir organik çözücü veya karışımları içerisinde stabil dispersiyon haline getirilirler. Günümüzde çevre dostu olması ve maliyetlerinin daha düşük olması dolayısıyla bilhassa iç mekânlarda kullanılan boyalarda su esaslı tipler çözücü esaslı olanlara göre daha çok tercih edilmektedirler.

Yüzey örtü maddeleri başlıca dekoratif ve koruyucu kaplama amacıyla örneğin denizcilik, otomotiv, cila, mobilya sanayileri, dış cephe, iç cephe boya ları v.b. alanlarında kullanılmaktadır. Çok sayıda kullanım alanının olması nedeniyle, değişen ihtiyaçlar doğrultusunda, yüzey örtü maddelerinin üretimi, üretim ve kullanım tekniklerinin geliştirilmesi de zorunlu hale gelmektedir [12].

Çalışmamızda nanokil katkılı su esaslı akrilik emülsiyonlar hazırlanarak ve film özellikleri incelendiği için aşağıda su esaslı yüzey örtü maddeleri ve akrilik emülsiyonlar ile ilgili genel bilgiler sunulmuştur.

2.1.1.Su Esaslı Yüzey Örtü Maddeleri

1950’li yıllardan önce kullanılan yüzey örtü maddelerinin tamamı çözücü esaslıydı [21]. Latex boyaların dekoratif amaçlı kullanıma girmesi, çözücü esaslı yüzey örtü maddelerine olan talebin azalmasına neden olmuştur. 1970 yıllarında hava kalite standartlarına ulaşmak için uçucu organik bileşen (UOB) azalma ihtiyacı ve yüksek çözücü maliyetleri yüzünden çözücü esaslı yüzey örtü maddelerinden kaçınılmaya başlanmıştır [21]. Bu amaçla su esaslı yüzey örtü maddelerinin kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. 1992 yılında ABD’ de kullanılan su esaslı yüzey örtü maddelerinin miktarı, solvent esaslı yüzey örtü maddeleri miktarına ulaşmıştır [21]. Hemen hemen bütün su esaslı yüzey örtü maddeleri bazı uçucu organik çözücüler içermektedir. Çözücüler reçine üretiminde, yüzey örtü maddesi üretiminde, uygulamada ve film oluşumunda değişik ve önemli roller oynamaktadırla. Bu nedenle birçok araştırma konuları çözücülerini azaltmayı amaçlamaktadır.

Suyun özellikleri organik çözücülerin özelliklerinden çok farklıdır. Bu özellikler çözücü esaslı yüzey örtü maddelerinininki ile karşılaştırıldığında su esaslı yüzey örtü maddelerinin özelliklerinde önemli farklılıkların olduğu görülmektedir. Bu özelliklerin bazıları avantaj yaratmaktadır. Örneğin, suyun zehirli atık problemi yoktur, kokusuzdur ve yanmazdır. Bu özelliği riskleri azaltır ve suyun yanma riskinin olmaması, fırınlama esnasındaki enerji tüketimini önemli derecede düşürmektedir. Suyun doğrudan kullanımından kaynaklanan atık problemi yoktur. Ekipman temizliği bazı formülasyonlarla su esaslı yüzey örtü maddelerinde daha basittir. Her şartta olmasa bile

suyun maliyeti düşüktür. Dolayısıyla su esaslı boyaların maliyetinin düşük olduğu söylenebilir [21].

Diğer taraftan, suyun kullanımında bazı önemli dezavantajlar vardır. Herhangi bir su esaslı yüzey örtü maddesindeki en büyük problem, suyun kendine özgü buharlaşma karakteristiğinden ileri gelmektedir. Halbuki farklı buharlaşma özellikleri olan çözücüler çözücü esaslı boyalarda en uygun buharlaşma oranlarını formüle etmeye imkan verir. Suyun sadece bir tane buharlaşma özelliği vardır. Suyun buharlaşma ısı ve ısı kapasitesi yüksektir. Sonuçta buharlaşma için yüksek enerjiye ihtiyaç duyar. Su, aynı buhar basıncına sahip çözücülerden daha yavaş buharlaşır. 25°C 'de suyun mutlak buharlaşma oranı düşüktür, yine de mutlak olarak sıcaklığın hızlı bir şekilde artışıyla buhar basıncı artar. Suya özgü bir sorun da, bağıl nemin suyun buharlaşmasına etkisidir. Bağıl nemdeki değişimler boya uygulandığında büyük problemlere sebep olabilir. Suyun yüzey gerilimi organik çözücülerin yüzey gerilimlerinden daha yüksektir. Lateks boyalarda, yüzey aktif maddeler pigmenti ıslatmak veya boyanın daha fazla yüzeyi ıslatmasını sağlayacak şekilde yüzey gerilimini düşürmek için kullanılırlar [21].

Su esaslı yüzey örtü maddelerinin en geniş iki sınıfı su ile seyreltilebilen yüzey örtü maddeleri ve lateks yüzey örtü maddeleridir.

2.1.1.1 Su ile Seyreltilebilen Yüzey Örtü Maddeleri

Birçok tipte su ile seyreltilebilen reçineler geliştirilmiştir. En çok kullanılanları hidroksil ve karboksil fonksiyonelli olan akriliklerdir. Su ile seyreltilebilen alkidler ve poliesterler üretilmesine ve ticari olarak bir dereceye kadar kullanılıyor olmalarına rağmen, kullanımları ambalaj kararlılığı için yeterli sabunlaşma dayanımınının başarılmasındaki zorluklar yüzünden sınırlıdır. Su ile seyreltilebilen üretilen akrilik reçinelere göre çok daha pahalı olmalarına rağmen mükemmel derecede sabunlaşma dayanımı gösterirler ve iyi film özellikleri verirler.

Su ile seyreltilebilen reçinelerde avantajlar ve bir takım sınırlamalar vardır. Kullanılan reçinenin molekül ağırlığının, geleneksel termoset reçine çözeltisinde kullanılan reçineninkinden çok yüksek olması önemli bir avantajdır. Çünkü, uygulama için seyreltilmedeki viskozite, molekül ağırlığından bağımsızdır, Bir dezavantajı, uygulamadaki solid yüzdesi düşüktür. Genellikle böyle yüzey örtü maddeleri, yaklaşık

%20-30 uçucu olmayan hacimde sprey uygulamasıyla ve rulo ile uygulanır. Düşük solidin anlamı, aynı kuru film kalınlığına ulaşmak için daha fazla ıslak film kalınlığı uygulanmasıdır.

Sistemin pH'ı da farklıdır. Düşük molekül ağırlıklı aminle nötralize edilmiş karboksilik asit fonksiyonel gruplu reçineler durumunda kullanılan amin, stokiometrik miktarının daha az olmasına rağmen ortam baziktir. Viskozite su ilave edilirken azalır ve amin-karboksilik asit oranına bağlıdır. Bu problem viskoziteyi arttırmak için, aminin düşük bir miktar fazlasının ilavesiyle önlenir.

Nötralizasyon için amin seçimi önemli bir formülasyon bileşenidir. Aminler pahalıdır ve uygulamadan sonra uçucu organik bileşen emisyonuna katılırlar. Mümkün olan en düşük konsantrasyonla agregat dispersiyonunun gerekli stabilitesini sağlayan aminin seçilmesi istenir.

Suyla seyreltilebilir reçinelerin viskozitesi tamamen suyun çözücüye oranına bağlıdır. Neme bağlı olarak, uçucu bileşenler buharlaşırken boyada geriye kalan iki komponentin oranında önemli değişimler olabilir. Eğer nem kritik seviyenin üzerinde ise su en yavaş buharlaşan çözücülerden bile daha yavaş buharlaşacaktır. Nemdeki değişimler büyük problemler yaratabilir. Eğer bağıl nem %70'in üzerinde ise suyun buharlaşma oranı çok düşük olacaktır ve %100 olması durumunda ise suyun buharlaşması gerçekleşmeyecektir. Ortalama nem oranlarında yavaş buharlaşmanın etkisi, sıcaklıktaki göreceli olarak artışla azaltılabilir. Yine de eğer nem çok yüksek ise tek çare ortamı soğutarak suyun bir kısmını yoğunlaştırıp ayırmak ve tekrar ısıtmak veya nem düşene kadar beklemektir. En iyi uygulama için, genellikle yüksek sayılan %55 nem oranına göre formüle edilmesi istenir.

Kalın filmleri uygularken önemli bir sorun film yüzeyinde gözeneklerin oluşabilmesidir. Su ile seyreltilebilen yüzey örtü maddesinin fırınlanması sırasında gözeneklenme olayının solvent esaslı boyalara göre kontrol edilmesi zordur. Gözeneklenme ihtimali film kalınlığı ile artar. Uygulama sırasında suyun buharlaşma yüzdesi ve solid içeriği düşük olduğundan aynı solidi uygulamak için gerekli ıslak film kalınlığı çözücü esaslı boyalara göre daha yüksektir. Dahası su, uygulama esnasında ve

fırlarken birçok solventten daha yavaş buharlaşır. Bir faktör de çözücülerle karşılaştırılırsa buharlaşma ısısının yüksek olmasıdır. Bu yüzey örtü maddesinin ısınmasının daha yavaş bir oranda olmasına yol açar. Üstelik amin buharlaşana kadar, suyu tutma eğiliminde olan polar tuz grupları vardır. Boyanmış materyal fırına girerken, su yüzeydeki katmandan daha hızlı buharlaşır ve yüzeyin viskozitesi artar. Gözeneklerin oluşması, gerekli film özellikleriyle uygun, düşük camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahip reçine kullanarak minimize edilebilir. 1-propoksi-2-propanol ve dietilen glikolmonobutil eter gibi bazı yavaş buharlaşan çözücüler, formülasyonda kullanılarak gözeneklerin oluşma ihtimali azaltılabilir [21].

2.1.1.2. Lateks Yüzey Örtü Maddeleri

Lateksler yıllardan beri dekoratif uygulamalarda kullanılırlar. Örneğin duvar boyasında, herhangi bir çözücü esaslı boyaya göre lateks boyaların avantajları çok büyüktür. Dekoratif amaçlı iç yüzeylere uygulanan boyaların önemli avantajları, hızlı kuruması, çözücüler gibi koku probleminin olmaması, kuruyan yağlar ve alkid gibi ürünlerin oksidasyonu, kolay temizlenebilir olması, yanıcı atıkların indirgenmesi ve mekanik özelliklerini uzun süre korumasıdır. Dış yüzey boyalarının da büyük bir avantajı, yüksek performanslı lateks boyaların dış yüzey dayanımının alkid boyaların ya da kuruyan yağlarınkinden daha üstün olmasıdır. Diğer yandan, kireçli yüzeylerde lateks boyaların yüzeye yapışabilirliği çözücü esaslı boyalara göre daha düşüktür.

Akrilik, stiren/butadien latekslerin alkidlerin ötesinde önemli bir avantajı, sabunlaşmaya karşı üstün dayanıklı olmalarıdır. Lateks boyalar genellikle galvanizli metal yüzeylere alkid boyalarınkinden çok daha iyi yapışabilirlik gösterir. Lateksler çimento ve beton yüzeylerde de alkidlere göre çok iyi performans gösterirler. Lateks boyalar gözenekli çimento yüzeyler üzerinde daha iyi tutunma gösterir [21].

Lateks yüzey örtü maddeleri polimer parçacıklarının birleşmesiyle film oluştururlar. Birleşme, eğer film oluşma sıcaklığı polimer parçacıklarının Tg 'sinden daha yüksek ise gerçekleşir. Başlangıçtaki birleşme sadece Tg 'nin birkaç derece üzerindeki sıcaklıkta hızlı bir şekilde olurken, birleşmenin tamamlanma oranı, sıcaklık Tg 'nin belirli bir şekilde üzerinde değilse yavaştır. Birçok dekoratif yüzey örtü maddesi durumunda, son birleşmenin yavaş oluşu gerçek bir sorun değildir. Çünkü, Tg, film oluşma sıcaklığının biraz altında olması gerekir. Endüstriyel fırın boyaları durumunda film oluşumu,

kaplanan materyal fırından çıkarılana kadar geçen süre içerisinde tamamlanmış olmalıdır. Dolayısıyla, fırınlanma sıcaklığı Tg 'nin çok üzerinde olmalıdır.

Lateks yüzey örtü maddelerinin formülasyonunda diğer bir sınırlama, yüksek parlaklıktaki lateks boyaların formülasyonundaki zorluktur. Parlak yüzey örtü maddelerinin formülasyonundaki problem, pigmentin sıradan bir şekilde dağılımından ileri gelmektedir. Filmin üst yüzeylerine doğru uçucular buhalaşırken lateks parçacıkları üzerinde pigmentsiz ya da düşük pigment içeren bölgeler oluşur. Bu problem, küçük parçacıklı lateks kullanılarak minimize edilebilir ama tamamen yok edilemez.

Önemli bir dezavantajı, bütün stabil lateksler filmde üzerinde kalabilen bazı yüzey aktif maddeleri içerir. Genellikle polimer ile tamamen karışabilir değildir. Bu yüzey aktif maddeler filmin su dayanımını düşürür. Lateks yüzey örtü maddeleriyle ilgili diğer bir problem karıştırmayla incelmeye meyilli olmasıdır [21].

2.1.2. Su Esaslı Akrilik Emülsiyon İçeren Yüzey Örtü Maddeleri

Akrilik su esaslı reçineler akrilik ve metakrilik asit veya onların ilgili esterlerinin polimerizasyonu ile elde edilir. Boya endüstrisinde önemli ticari uygulamalara sahiptirler. Akrilik lateks ilk kez Rohm And Haas firması tarafından 1931 yılında ABD'de Pensilvanyadaki tesislerinde üretilmiştir [22]. Akrilik lateksler çift cidarlı paslanmaz çelik reaktörlerde ısıtma ve soğutma ile sıcaklık kontrolü yapılarak üretilirler. Laboratuarlarda ise cam reaktörler kullanılır.

Su esaslı akrilik emülsiyonlar, akrilik monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilirler. Elde edilecek olan ürünün fiziksel özellikleri ve ortalama molekül ağırlıkları akrilik monomerin cinsine ve reaksiyon şartlarına bağlıdır. Akrilik monomerler, diğer başlatıcı türler olmaksızın ısı uygulandığı zaman çözeltide veya katıda hemen polimerize olmazlar. Akrilik monomerlerin polimerizasyonunu başlatmak için genellikle azo bileşikleri veya peroksitler gibi organik başlatıcılar kullanılır [23]. Başlatıcılar polimerleşmenin türüne göre monomerle karıştırılır veya sonradan reaksiyon ortamına katılır. Uçucu birer hidrokarbon olan monomerlerin hava ile gaz fazında oluşturdukları karışımlar kolayca patlayabilir. Bu nedenle monomerleri reaksiyon ortamına koymadan önce reaksiyon ortamına azot verilerek havası

boşaltılmalı ve tepkime süresince reaksiyon ortamı azot atmosferi altında tutulmalıdır. Oksijeni uzaklaştırmanın bir yararı da oksijenin radikal polimerleşmeyi durdurucu etkisinin yok edilmesidir [24]. Akrilik polimerlerin üretim yöntemlerinin ayrıntıları Bölüm 2.3'de ele alınmıştır.

Reaksiyonda ana maddeler monomerler, dispersiyon ortamı (su), dispersiyon ajanı (yüze aktif madde), suda çözünebilen serbest radikal oluşturucusudur [22]. Ancak asit grupları içeren monomerler kullanıldığı zaman suyun içindeki metal iyonları karboksil gruplarını sabunlaştırarak reaktivitelerini yok edebilir. Bu yüzden asit gruplu monomerler kullanıldığında iyonlarından arındırılmış su kullanılır. Suda çözünen akrilik reçinesi yapmak için etil akrilat, butil akrilat ve akrilik asit 2.9:1:3:1 oranlarında karıştırılır. Emülsiyon yapıcı sodyum lauril sülfat, katalizör olarak da amonyum persülfat ve sodyum bisülfitin % 0.35'erlik karışımı kullanılabilir. Toplam su miktarı da genellikle %60-65 arasındadır. Değişik reaktivitedeki monomerlerin zincirdeki oranlarının fazla değişmemesi için monomer karışımı tepkime ortamına bir buçuk iki saat içinde yavaş yavaş ilave edilir [24].

Akrilik reçineleri elde etmek için genellikle aşağıda Tablo 2.1'de verilen monomerler kullanılır [24]. Monomer seçimi doğrudan monomerin polimere kazandırdığı özelliğe ve monomerin fiyatına bağlıdır. Akrilik reçinelerde tek bir monomerden yapılan yani homopolimerler çok az kullanılır. Reçineye istenilen özellikler kazandırmak için birden fazla monomer kullanılarak kopolimerler yapılır. Çok sert yapı veren bir monomerle çok yumuşak bir yapı veren ikinci bir monomer kopolimerleşirse istenilen esneklikte ve istenilen camsı geçiş sıcaklığında (T_g) polimerler yapılabilir [24].

Tablo 2.1: Akrilik Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

Monomerler	Molekül Ağırlığı	Kaynama Derecesi	Tutuşma Derecesi	Yoğunluğu (g/cm ³)	Polimerin Tg'si (°C)
Akrilik asit	72	142	57	1.06	106
Metil akrilat	86	80	-3	0.95	9
Etil akrilat	100	99	10	0.917	-24
Butil akrilat	128	146	38	0.984	-54
Metil metakrilat	100	101	11	0.939	105
Etil metakrilat	114	118	20	0.910	65
Butil metakrilat	142	163	54	0.889	22
İzobütil metakrilat	142	155	49	0.886	48
2-hidroksi etil akrilat	116	191	99	1.107	-15
2-hidroksi propilakrilat	130	170	124	1.054	-7
2-hidroksietil metakrilat	130	198	116	1.07	55
2-hidroksipropil metakrilat	144	197	107	1.03	73

Akrilatların Tg değerleri esterdeki R grubunun büyüklüğü ile değişir. Metakrilatların Tg'si R deki karbon sayısı 8-10 oluncaya kadar normal akrilatların Tg 'sinden daha yüksektir. Metakrilatlardaki metil grubu zincirlerin anahtar-kilit modeli gibi birbirlerine girmelerini ve sarılmalarını sağlar. Ester bağındaki R'nin büyümesi yan dalların büyümesi demek olup hem metakrilat hemde akrilatlarda omurga zincirler yan dalların büyümesi ile birbirlerinden uzaklaşır. Bu yüzden omurga zincirlerin katlanıp kenetlenmesi azalır ve Tg düşer. Akrilatlarda sekiz $-CH_2-$ ve metakrilatlarda ise oniki $-CH_2-$ grubundan sonra Tg'nin tekrar artmaya başladığı görülür. Bunun nedeni ise belirli uzunluğa erişen yan dalların komşu zincirler arasında birbirleriyle bağlanmasıdır. Bu şekilde birbirlerinden uzak duran omurga zincirlerini birbirleriyle ilişkilendirirler. Böylece zincirler üzerindeki grup hareketleri azalır ve Tg tekrar yükselmeye başlar.

Boya çok uzun süre dış etkilere maruz kaldığı için esnekliğini yitirmemesi gerekir. Esnekliği plastikleyici maddelerle sağlamak boya sanayisinde tercih edilmez, çünkü bu maddeler küçük molekül ağırlıklı olduklarından zamanla yüzeye göç ederler ve çıkıp giderler. Kopolimerlerde monomerin birinin düşük Tg verecek şekilde seçimi bir tür iç plastikleyici görevi yapar. Bir akrilik polimerinde bulunan esterdeki R'den daha küçük

R'si olan monomerler kopolimer olarak kullanılarak mevcut akrilikten daha esnek polimerler yapılabilir [24].

Akrilikler yapılarında ester bağı olmasına karşın hidrolizlenmeye karşı dirençlidirler. Metakrilatlarda üçüncü hidrojenin bulunmaması onları mor ötesi ışıklara, hidrolizlenmeye, asitlere, bazlara, yükseltgen maddelere, korozyon yapıcılara karşı normal akrilatlardan çok daha dirençli kılar.

Akrilik polimerlerin çözünürlüğü yapısında bulunan alkol türevi yapıdan etkilenir. Kısa yan zincirler içeren akrilat polimerler nispeten polardır. Dolayısıyla polar çözücülerde çözünürler. Yan zincir uzadıkça polimer daha az polarlaşır ve aromatikler veya alifatik hidrokarbonlar gibi polar olmayan çözücülerde çözünmez.

Akrilik esaslı malzemeler uzun süre korozif atmosferde, tuzlu ortamlarda ve ağır atmosferik şartlarda kullanılabilir. Kullanım süreleri boyunca fiziksel dayanıklılığını ve ışık geçirgenliğini korur. Beş yıl boyunca dış ortamda kullanılan bir akrilik malzeme ışık geçirgenliğinin ancak %1'ini kaybeder [24]. Akrilik polimerlerin sıcaklığa karşı dayanımları ise polimetakrilat için 120°C, poli(etilakrilat) için 120°C, poli(n-butil akrilat) için 140°C, poli(metil metakrilat) için 190°C, poli(etil metakrilat) için 135°C ve poli(n-butilmetakrilat) için 160°C şeklindedir [25].

Akrilik esaslı polimerler şeffaf açık renktedirler ve kararlılıkları yüksektir. Bu özellikleri ile diğer polimerlerden ayrılırlar. Akrilik monomerler yaygın olarak kullanılan diğer monomere göre daha pahalı olmalarına rağmen, benzersiz karakteristikleri ve verimlerinin iyi olması sebebiyle yüksek kalitedeki ürünlerin imalatında kullanılırlar. Ayrıca akrilik monomerleri zehirli monomerlerdir, fakat polimerlerinde bu olumsuz özellik görülmez. Bu nedenle monomerleri çok dikkatlice kullanmak gerekir. Gerekli havalandırma ve kapalı aktarma boşaltma sistemleri kurulmalıdır [24].

Ayrıca akrilik polimerler UV bozunmasına karşı dirençlidirler. Akriliklerin ilk UV absorpsiyonu 290 nm'de ortaya çıkmaktadır. Bu şartlar altında akrilik polimerler bozunmaya karşı üstün bir dirence sahiptirler [25].

Su esaslı akrilik reçinelerden yapılan boyalar son derece saydam ve berrak olup, her tür hava koşullarına dirençlidir. Bu reçineleri kullanarak esnek, yüksek sıcaklıkta kolay sararmayan, suya, kimyasallara, alkalilere karşı dirençli, üstün derecede parlak, mekanik özellikleri çok iyi boyalar yapılabilir [24].

Akrilik polimerleri tokluk, ışık direnci, stabilite gibi özelliklere sahip olmaları dolayısıyla en çok kullanıldıkları alan yüzey örtü maddeleri sanayisidir. Her çeşit iç ve dış boya formülasyonlarında kullanılırlar. Hidrofob olanlar reçine olarak kullanılır hidrofil olanlar ise boya katkısı örneğin dispersiyon reaktifi olarak kullanılır. Akrilik ester polimerlerinin tekstil alanında çok sayıda kullanım alanı vardır. Tekstillerin aşınma direncini artırmak için, dokumasız ürünleri ve pigmentleri bağlamak için, bunların dışında seyreltik amonyak çözeltisinde çözünebilen akrilik asidin emülsiyon kopolimeri tekstil tutkalı olarak kullanılırlar. Akrilik asidin glisidil esterleri yünün büzülmesini önlemek için kullanılır [25].

2.2. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine kadar olan reaksiyonlara ‘Polimerizasyon reaksiyonları’ denir. Carothers’ in yaptığı sınıflamaya göre Polimerizasyon reaksiyonları adım/basamaklı (kondenzasyon) ve zincir (katılma) polimerizasyonu olmak üzere iki kısımda incelenir [26]. Monomerler kimyasal yapılarına bağlı olarak bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirine katılırlar. Tek bir monomerin polimerizasyonu ile oluşan polimerlere homopolimer, iki veya daha fazla monomerin polimerizasyonu ile oluşan polimerlere kopolimer, üç monomer durumunda ise elde edilen kopolimere terpolimer denir. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle polimerizasyonunun zamanla davranışının bilinmesi (polimerizasyon kinetiği) aranılan karakteristikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir. Basamaklı polimerizasyon üzerinden elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimeri denir [12].

Çalışmamızda elde edilen terpolimerler, bir radikal verici başlatıcının bulunduğu ortamda zincir (katılma) polimerizasyonunun bir tipi olan serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre elde edildiği için aşağıda sadece bu mekanizmaya ait genel bilgiler ayrıntılı olarak sunulmuştur.

2.2.1. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör yada başlatıcı adı verilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Zincir polimerizasyonunda, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Oluşan serbest radikal, bir vinil monomerin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır ve bu süre sonunda yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 g mol⁻¹) ulaşılır. Sonuçta iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, reaksiyon ortamında çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Reaksiyon süresinin ilerlemesiyle dönüşüm artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez [12].

Zincir (katılma) polimerizasyonunda ise monomerlerin yapılarında en az bir adet vinil grubu şeklinde C=C bağı içermeleri gerekmektedir. Bu polimerizasyon tipi ile vinil ve dien monomerlerinin büyük bir kısmından polimerlerin elde edilmesi mümkün olmaktadır. Vinil gruplu monomerler durumunda söz konusu çifte bağı aktifleşerek açılması ile çok sayıda monomer molekülü yapılarındaki çifte bağ açılarak birbirlerine katılırlar ve büyük polimer molekülünü oluştururlar. C=C bağının aktifleşmesine bağlı olarak katılma polimerizasyonu başlıca serbest radikal ve iyonik polimerizasyon şeklinde ikiye ayrılır [12].

Serbest radikal katılma polimerizasyonunda polimerizasyondan sorumlu türler olan zincir taşıyıcılar polimerizasyon boyunca kararsız bileşikler olan serbest radikaller

durumundadırlar. İyonik polimerizasyon durumunda ise, çifte bağın aktivasyonu monomer molekülündeki sübstitüentlerin yapısına bağlı olarak monomerin bir anyon veya bir katyon haline gelmesi şeklinde olur. Bu durumda da polimerizasyondan sorumlu türler olan zincir taşıyıcılar polimerizasyon boyunca anyon veya katyon yapısındaki bileşiklerdir [12].

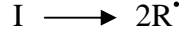
Zincir (katılma) polimerizasyonunda oluşan polimerin yapısı kendisini oluşturan monomerin/monomerlerin tekrarından ibarettir. Sadece yapılarındaki çifte bağlar tekli bağ haline dönüşmüştür.

2.2.1.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

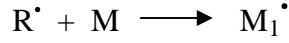
Serbest radikal katılma polimerizasyonu durumunda monomerin aktifleşerek radikal hale gelmesi ısı, ışık, uv ışını veya yüksek enerjili radyasyon uygulaması gibi etkilerle olduğu gibi sıklıkla ortama radikal verici ve başlatıcı adını alan bir bileşiğin katılması ile olmaktadır. Birinci durumda polimerizasyon termal/fotopolimerizasyon şeklinde özel isimlerle anılırlar. Başlatıcı olarak kullanılan bileşikler polimerizasyonun başında kolaylıkla ayrışarak çiftleşmemiş elektrona sahip kararsız türler olan radikalleri oluşturabilen bileşiklerdir. Bunlar ise, genellikle çeşitli tipteki organik peroksitler örneğin benzoil peroksit, hidroperoksitler örneğin kümen hidroperoksit, organik azot içeren bileşikler örneğin azobisisobütironitril (AIBN), organik persülfatlar örneğin amonyum/potasyum persülfat, persülfat bileşikleriyle birlikte bisülfidler, demir tuzları ile birlikte hidrojen peroksit karışımından oluşan redoks çiftleri veya bazı organo metalik bileşikler şeklindeki bileşiklerdir [12].

Katılma polimerizasyonu prosesleri içerisinde en çok çalışılan polimerizasyon tipidir. Bu polimerizasyon tipinde polimerizasyondan sorumlu türler yani zincir taşıyıcılar serbest radikaller yapısındaki kararsız bileşiklerdir. Başlıca başlama, ilerleme/büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamak üzerinden ilerler [12].

I. Başlama Adımı: Zincir prosesindeki ilk adımdır. Bu adımda bir radikal verici bileşiğin bulunduğu ortamda öncelikle başlatıcının ayrışması sonucunda monomer ile reaksiyona girmeye yatkın serbest radikaller oluşur. Takiben oluşan radikaller vinil monomerindeki çifte bağla reaksiyona girer ve monomeri yeni bir radikal haline getirir. Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinden meydana gelen radikal R^{\bullet} ile gösterilirse,

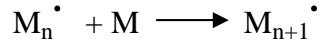


reaksiyonu, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikal meydana geldiğini belirtir. Başlama reaksiyonu, R^{\bullet} radikaline ilk monomer molekülünün katılması ile, zincir başlatıcı M_1^{\bullet} radikalinin oluşmasını sağlar. Burada M bir monomer molekülünü gösterir.



II. İlerleme Adımı: Bu basamak başlama adımında türemiş olan aktif radikallere monomer ünitelerinin ardarda katılmasını kapsar. Böylece başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılması ile büyür.

İlerleme reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirin büyümesi, aşağıdaki gibidir.

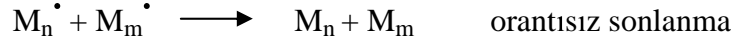
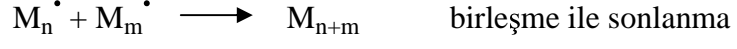


Zincirin büyümesine ve yüksek polimerin oluşmasına yol açan ilerleme reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler.

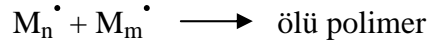
III. Sonlanma Adımı: Bu adımda ise büyüyen zincir ucunun aktivitesi sona erdirilir. Başka bir deyişle büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron-çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi şeklinde ortaya çıkar.

Sonlanma basamağı iki temel şekilde olabilir. Bunlardan biri birleşme ile sonlanmadır. Aktif uç içeren iki zincir taşıyıcı molekülün kovalent bağ oluşumu ile birbirleriyle birleşmesi şeklinde oluşur. Diğeri ise orantısız (disproporsiyonlanma) sonlanmadır. Aktif uç içeren iki zincir taşıyıcı molekülün birinden diğere hidrojen transferi

reaksiyonu ile doymuş uç ve doymamış uç içeren iki polimer molekülünün meydana gelmesidir. Sonlanma reaksiyonları genel olarak,



reaksiyon denklemleri ile gösterilir.



Burada ölü polimer terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini göstermektedir [12].

2.3. POLİMER ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Polimer üretim teknikleri başlıca; kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu şeklindedir. Bunların dışında daha az ve özel haller için uygulanan çökelti polimerizasyonu, gaz fazında polimerizasyon gibi teknikler de bulunmaktadır [26].

Bu tezle sunulan çalışmada su esaslı akrilik terpolimer sulu emülsiyon tekniği ile üretildiğinden aşağıda bu polimerizasyon yöntemi daha ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

2.3.1. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu akrilik polimerlerin hazırlanmasında kullanılan en önemli endüstriyel yöntemdir. Süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Emülsiyon polimerizasyonu uzun yıllar süspansiyon polimerizasyonu ile karıştırılmıştır. Ancak emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması çok daha karışık ve farklıdır. Polimer oluşum mekanizmaları arasındaki bu önemli farkın yanısıra emülsiyon ve süspansiyon prosesleri ürün özellikleri yönünden de birbirlerinden ayrılabilir. Süspansiyon prosesinde elde edilen ürün partikül boyutu 10 µ ile 10 mm aralığında olmasına karşın, emülsiyon polimerizasyonunda 0.005-5 µ

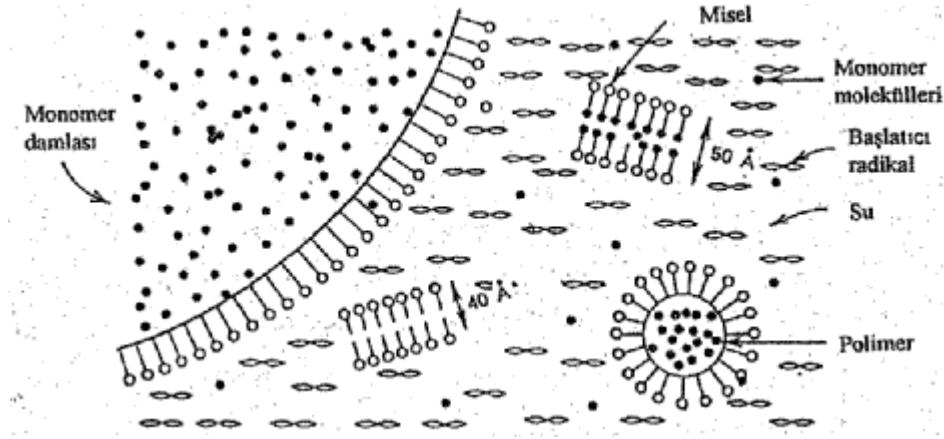
boyutlarında, çok daha küçük polimer partikülleri elde edilir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta ise, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır. Ayrıca emülsiyon polimerizasyonunda sonuç ürün bir sentetik lateks, başka bir ifadeyle, polimer partiküllerinin sulu ortamdaki kararlı bir emülsiyonu şeklindedir [21,26].

Emülsiyon polimerizasyonu diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu önemli iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek ortalama molekül ağırlıklı polimer eldesidir. Diğer proseslerin hemen hepsinde, genellikle polimerizasyon hızıyla ortalama molekül ağırlığının azaldığı bilinmektedir. Oysa emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılabilmektedir. Ayrıca; ısı aktarımının kolaylığı, viskozitenin düşüklüğü, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, organik çözücü kullanılmaması, ürünün doğrudan kaplama, yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilmesi, kütle ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olmasıdır. Ancak polimerden misel yapısının uzaklaştırılması zordur ve bu özellik emülsiyon polimerizasyonu için önemli bir dezavantajdır. Ayrıca, katı ürün isteniyorsa, emülsiyondan ürünün eldesi için uygulanacak ilave ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri prosesin maliyetini artırır. [12,27]

Emülsiyon polimerizasyon prosesinin mekanizmasını aydınlatmak üzere birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar arasında en çok ilgi gören Harkins modelidir [27]. Bu teorik model, suda çözünlüğü çok az olan ve polimeri monomerinde çözünen sistemler için deneysel bulgularla uyumlu sonuçlar vermektedir.

Bir emülsiyon polimerizasyonundaki en önemli husus emülsiyon yapıcı maddenin (emülgatör) seçimidir. Monomer ve daha sonra oluşacak polimer partiküllerinin kararlı emülsiyonunu sağlamak üzere kullanılan emülgatörler yüzey aktif maddelerdir ve moleküllerinin bir tarafı hidrofilik diğer tarafı hidrofobiktir. Bu moleküller sulu ortamda, hidrofobik monomer damlacıklarının çevresine toplanarak, hidrofobik uçları monomer tarafına, hidrofilik uçları dış tarafa (su tarafına) olmak üzere yönelirler. Böylece monomer-su arasındaki ara yüzeylere yerleşen bu ajanlar damlacıkların birbiriyle birleşmesini engeller ve kararlı emülsiyon oluştururlar.

Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonunda ikinci önemli görevleri, polimerizasyonun yürüyeceği miselleri oluşturmalarıdır. Emülgatörler sulu ortamda, ancak belli bir konsantrasyonun üzerinde buldukları zaman misel oluştururlar. Bu konsantrasyona “kritik misel konsantrasyonu” (CMC) denir. Birçok emülsiyon polimerizasyonunda bu değer altında polimerizasyonun oluşmadığı gözlenmiştir. Miseller küresel veya çubuk şeklinde yapılardır (Şekil 2.1) [27].



Şekil 2.1: Misellerin farklı şekilleri ve emülsiyon polimerizasyonundaki yapıları

Sulu ortamda emülgatör moleküllerinin hidrofobik uçları dış tarafa doğru yönelmiştir. Bir miselde yaklaşık 100 molekül bulunur. Misel çapı 50 Å civarında olup, kritik misel konsantrasyonunda 1 ml ortamda 10^{18} misel bulunur.

Monomerin varlığında bazı miseller hacimlerini iki kata kadar arttırarak monomerle şişerler ve böylece polimerizasyonun yürümesi için gerçek ortamları oluştururlar. Bu durumda bulunan emülsiyon ortamı, sürekli karıştırılarak gerekli ısı ve kütle transferi sağlanır. Ortamın ısıtılmasıyla sulu fazda oluşan radikaller monomer taşıyan miseller içine difüze olur ve polimerleşmeyi başlatırlar. Bu miseller içinde polimerleşmeyle eksilen monomer molekülleri yerine, monomer depoları olarak adlandırılabilir monomer damlacıklarından yeni monomer molekülleri gelir. Böylece aktif misel büyür yüzeyi artar. Büyüyen aktif miseller, kararlılıklarını devam ettirebilmek için ortamdaki serbest veya aktif olmayan misellerden emülgatör molekülleri yakalarlar. Bu nedenle, %10-20 polimerizasyonda kritik misel konsantrasyonunun altına inilir. Bundan sonra

artık yalnızca büyüyen misellere monomer transferi ve bunun polimerizasyonu söz konusudur. Polimerizasyon, ortamdaki sayıları yaklaşık 10^{15} partikül/ml olan aktif miseller içinde, dönüşüm %100 olana kadar devam eder [26].

Aşağıdaki Tablo 2.2’de en çok kullanılan polimerizasyon yöntemlerinin özellikleri toplu olarak görülmektedir.

Tablo 2.2: Polimerizasyon yöntemlerinin karakteristikleri

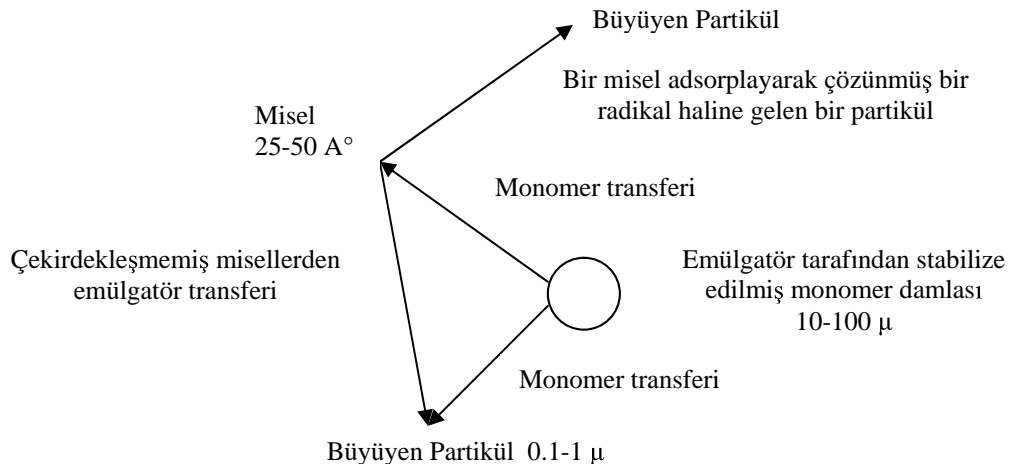
Yöntem	Ortam	Başlatıcı/katalizör	Monomer konsantrasyonu	Sıcaklık kontrolü	Polimerizasyon hızı	Polimerizasyon derecesi	Çözelti viskozitesi	Yararları/Sakıncaları
Kütle	-	Yağ – çözüdür	-	Zor	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Alevlenme
Çözelti	Organik çözücü	Yağ – çözüdür	Düşük	Kolay	Düşük	Düşük	Biraz yüksek	Alevlenme
	Su	Su - çözüdür	Düşük	Kolay	Düşük	Düşük	Yüksek	
Emülsiyon	Organik çözücü	Yağ – çözüdür	Yüksek	Çok kolay	Yüksek	Yüksek	Düşük	Küçük polimerizasyon sistemi; partikül boyutu <1 μ
	Su	Su - çözüdür	Yüksek	Çok kolay	Yüksek	Yüksek	Düşük	
Süspansiyon	Su	Yağ – çözüdür	Yüksek	Çok kolay	Yüksek	Yüksek	Düşük	Oldukça küçük polimerizasyon sistemi partikül boyutu >1 μ

Emülsiyon polimerizasyonu gerek reaksiyon ortamı ve gerekse reaksiyon kinetiği açısından başlıca 3 şekilde olabilir. Bunlar; klasik emülsiyon polimerizasyonu, ters (invers) emülsiyon polimerizasyonu ve emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonudur.

2.3.1.1. Klasik Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı olarak genellikle su kullanılır. Monomer veya monomer karışımı, emülgatör ve stabilizör, başlatıcı ve daha az önemli olarak da zincir transfer reaktifi, tampon ve bazen de çekirdek bir lateks bulunur. Tamponlar emülsiyon polimerizasyonunda pH düzeyini kontrol etmek için kullanılır. Karışımın pH 'ı, su ve partikül fazı arasındaki hidrokinon gibi çeşitli safsızlıkların bir kısmını etkileyebilir. Sonuçta partikül boyutunu, molekül ağırlığını ve polimerizasyon hızını etkiler. Emülsiyon polimerizasyonunda daha çok karbonatlar, fosfatlar ve asetatlar tampon olarak kullanılırlar. pH 'ı düşük tutabilmek için NaCO_3 tamponu da kullanılabilir [28].

Emülsiyon polimerizasyonu başlangıcında emülgatör ve su karıştırılır. Emülgatör moleküllerinin büyük bir kısmı misel oluşturmak üzere toplanır. Daha az miktarı ise suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülgatör molekülleri ile miseller arasında dinamik bir denge vardır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Partikül, damla ve misellerin ilişkileri

Misellerin sayısı ve büyüklüğü, kullanılan monomer ve emülgatör miktarına bağlıdır. Monomere göre emülgatör miktarı artırılırsa, daha küçük boyutlu ancak daha fazla sayıda misel oluşur. Başka bir ifadeyle misellerin yüzey alanı artar [29].

Su içerisinde misellerin oluşabilmesi için misel yapıcı konsantrasyonunun kritik misel konsantrasyonu adı verilen bir değeri geçmesi gerekir, daha küçük konsantrasyonlarda misel yapıcı molekülleri su içerisinde dağılırlar. Su içerisinde miseller oluşuktan sonra, ortama karıştırılarak monomer katılır. Monomer molekülleri polimerizasyon ortamında üç farklı düzende dağılırlar. Bir kısmı suda çözünür, bir kısmı bazı misellerin içine girer ve onları şişirir (toplam monomerin yaklaşık %1'i), büyük bölümü iri monomer damlaları halinde suda dağılır. [12,26]

Su içerisinde monomer damlalarının çapları karıştırma hızına bağlıdır ve genelde 1-10 µm arasında değişir, sayıları ise 1 ml başına 10^{10} - 10^{11} kadardır. Damlaların yüzeylerinde absorplanmış misel yapıcı molekülleri bulunur. Polimerizasyonun bu aşamasında ortamda (t=0) ortamda; su, monomer damlaları, suda çözülmüş misel yapıcı molekülleri, suda çözülmüş çok az sayıda monomer molekülü, misel yapıcı moleküllerinin oluşturduğu miseller, monomer moleküllerinin bulunduğu miseller vardır, başlatıcı bulunmamaktadır [12,26]. Bu polimerizasyon tekniğindeki aşamalar aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

I. aşama (dönüşüm %2-15): Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar suda çözünen tiptedirler. Bu nedenle ilk radikallerin oluştuğu yer su fazıdır. Radikallerin su ortamında başlatacağı polimerizasyon, suda az sayıda çözülmüş monomer bulunduğundan önemsizdir (stirenin sudaki çözünürlüğü %0.4 dolayındadır). Monomer damlalarında da polimerizasyon gözlenmez [12]. Çünkü bunlardan birine bir radikal girme olasılığı, relatif yüzey alanlarına bağlıdır. Reaksiyonun başlangıcında, misellerin yüzey alanı emülsiyon damlalarınınkinden daha büyüktür ve dolayısıyla radikallerin monomer damlalarını dışarda bırakarak misellere girmesi olasıdır. Dolayısıyla su fazında oluşan radikaller, miseller içerisine difüzlenerak polimerizasyonu başlatırlar (aktif misel) ve polimerizasyon misellerin içinde ilerler. Her 100-1000 miselden sadece biri bir radikal yakalar. Diğerleri, sahip oldukları monomer ve emülgatörlerini bir radikal yakalamış olan komşu misellere bırakırlar [30].

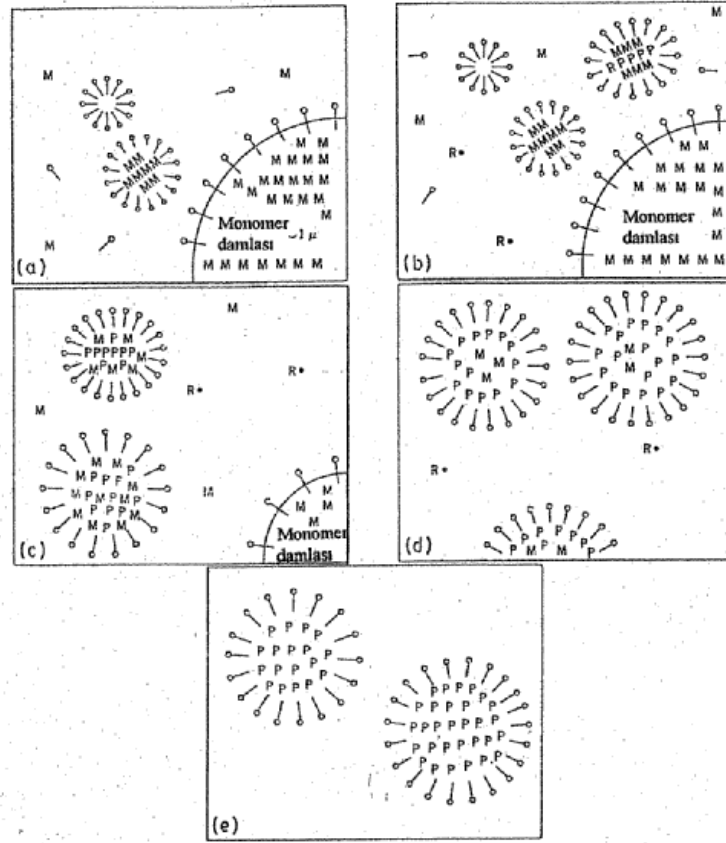
Aktif misellerde bulunan monomer moleküllerinin sayısı polimerizasyon ilerledikçe azalır. Bu azalma, su fazında çözülmüş olan az sayıdaki monomer moleküllerinin aktif miseller içine girmesi ile karşılanır. Su fazında çözülmüş monomer konsantrasyonundaki azalma ise monomer damlalarından su fazına geçen monomer molekülleri tarafından korunur. Sonuçta, suda çözülmüş monomer dengesi bozulmaz [12].

Polimerizasyon ilerledikçe aktif miseller irileşir ve su fazına monomer molekülleri besleyen monomer damlaları küçülür. İrileşen aktif misellerin kararlılığı, su fazında az sayıda çözülmüş halde bulunan misel yapıcı moleküllerinin aktif misellerin yüzeyine absorpsiyonu ile sağlanır. Çözeltide azalan misel yapıcı konsantrasyonu ise, içerisinde monomer bulunmayan misellerden su fazına geçen misel molekülleri ile denge değerinde tutulur. Dönüşüm oranının %2-15 düzeyine geldiğinde ortamda; su, küçülmekte olan monomer damlaları, suda çözülmüş misel yapıcı molekülleri, suda çözülmüş az sayıda monomer molekülü, misel yapıcı moleküllerinin oluşturduğu miseller, monomer moleküllerinin bulunduğu miseller, polimerizasyonun ilerlediği büyüyen aktif miseller ve su fazında serbest radikaller bulunur [12].

II. aşama (dönüşüm %15-60): Büyümelerini sürdüren aktif miselleri kararlı halde tutabilmek için daha fazla sayıda misel yapıcı molekülü gereklidir. Bu nedenle aktif miseller belli bir büyüklüğe oluştuğunda su ortamında çözülmüş serbest misel yapıcı molekülleri ve misel yapıcıların oluşturduğu misellerdeki moleküllerin tamamı aktif miseller üzerinde absorplanır (%10-20 dönüşümlerde). Benzer şekilde zamanla su fazına sürekli monomer besleyen monomer damlalarının sayısında azalır ve dönüşüm %60 dolayına geldiğinde ortamda monomer damlasıda kalmaz. Monomer damlalarının yok olduğu bu aşamada emülsiyon polimerizasyonu ortamında; su, polimerizasyonun ilerlediği aktif miseller ve su fazında serbest radikaller vardır.

Aktif misellerin çapı 5 µm dolayına ulaştığında içlerindeki polimer miktarı önemli oranda artar ve bu hali ile misellere polimer taneciği adı verilir.

III. aşama (dönüşüm %60-100): Son aşama, su fazında monomer damlalarının kalmadığı andır. Aktif miseller içerisinde yeni monomer molekülleri beslenemez, ancak aktif miseller içerisinde monomer molekülü kalmadığında polimerizasyon sonlanır. Polimerizasyon tamamlandığı anda ortamda; su, misel yapıcı molekülleri tarafından sarılmış polimer tanecikleri ve su fazında serbest radikaller bulunur [12]. Emülsiyon polimerizasyonunun tüm aşamaları aşağıda Şekil 2.3’de görülmektedir.



Şekil 2.3: Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları

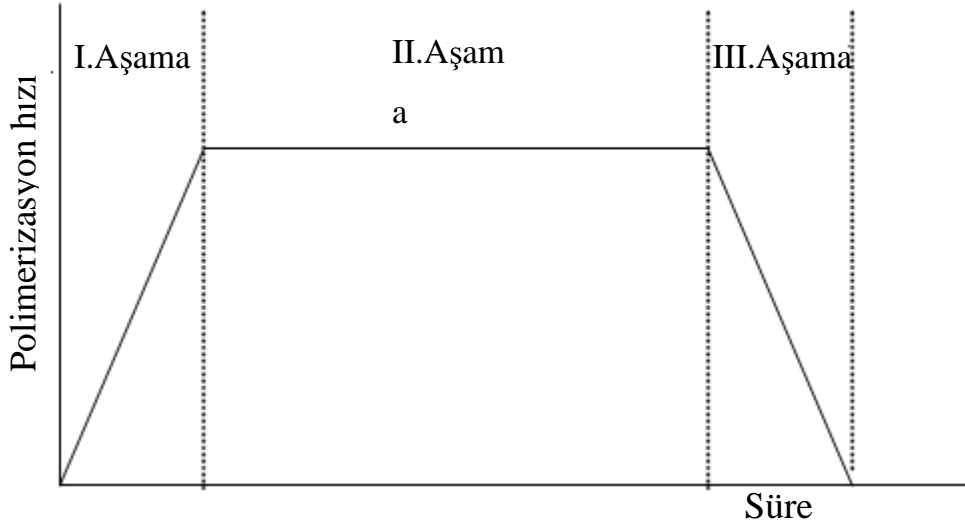
- Başlamadan önce
- Başlamadan kısa bir süre sonra – Polimerizasyonun 1. aşaması
- Bütün Misellerin Tükenişi – Polimerizasyonun 2. aşaması
- Monomer damlaların ortandan kalkması - Polimerizasyonun 3. aşaması
- Polimerizasyonun sonu

—O: emülgatör molekülü ; M : monomer molekülü ; P : polimer ; R : serbest radikal

Polimer taneciklerinin boyutu misel yapıcı konsantrasyonundan etkilenir. Misel yapıcı konsantrasyonun artırılması daha fazla ve küçük misel oluşumuna yol açacağından elde

edilecek polimer tanecikleri küçülür. Başlatıcı konsantrasyonunun azaltılması ise aktif miseller içerisinde girecek serbest radikal sayısını azaltır ve sonlanma tepkimelerini yavaşlatır. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunda çözelti ve kütle polimerizasyonlarının tersine başlatıcı konsantrasyonundaki azalma polimerizasyon hızını artırır [12].

Emülsiyon polimerizasyonunun hızı her bir aşamada farklıdır (Şekil 2.4). I. Aşamada su fazında oluşan radikallerin, monomer molekülleri içerisinde difüzyonu gerçekleşir ve radikal difüzyonundaki artışa bağlı olarak hız artar. II. Aşamada miseller içerisindeki radikal ve su fazındaki radikallerin konsantrasyonu denge konumuna ulaşır ve polimerizasyon belli bir hızla devam eder. III. Aşamada monomer damlaları dağıldığından, aktif misellerin içerisinde monomer beslenemez ve aktif miseller içerisindeki monomer miktarı azalmaya başlar, hız sürekli azalır. Aktif miseller içerisindeki monomerler tamamen yok olunca polimerizasyon durur [12].



Şekil 2.4: Polimerizasyon hızının süre ile değişimi

Misel yapıcı moleküller genelde anyonik ve iyonik olmayan türdendirler. Alkil sülfatlar, alkil aril sülfonatlar ve fosfatlar sık kullanılan anyonik misel yapıcılardır. İyonik olmayan anyonik misel yapıcılara hidroksietil selüloz, poli(vinil alkol) ve poli(etilen oksit) türevleri örneklerdir. Misel yapıcılarda aranılan özellikler; monomer ve su fazında (daha sonra polimer taneciği ve su fazı arasında) kararlı bir emülsiyon

oluşturmalı, başlama ve büyüme hızlarını düşürmemeli, emülsiyon yapıcılar polimer içerisinde kalacağından polimer özelliklerini etkilememelidir.

Emülsiyon sisteminde başlatıcı olarak suda çözünen, serbest radikal üretici bileşikler kullanılır. Serbest radikallerin üretimi için iki yol bulunur. Birincisi başlatıcının termal olarak parçalanması, ikincisi ise bir redoks sisteminde serbest radikal oluşmasıdır. Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikal verirler. Peroksisülfat tuzları da bu amaçla kullanılabilir ancak, bu tür kararsız bileşiklerin parçalanmasında, serbest radikal üretimini çoğaltmak için emülsiyon sisteminin sıcaklığını yükseltmek gerekir. Peroksit bileşikleri kuvvetli yükseltgen maddelerdir.

Redoks sistemleri ile düşük sıcaklıklarda serbest radikal üretimi sağlanır. SBR-Kauçuğu üretiminde, önceleri peroksidisülfatlarla 50°C da yapılan emülsiyon polimerizasyonu, demir-hidroperoksit redoks sistemlerinin kullanılması ile, polimerizasyon hızını düşürmeksizin 5°C da yapılmaktadır.

Bir emülsiyon sisteminde emülsiyon yapıcı maddenin seçimi, polimerizasyonun ilerleyişini etkilemesi bakımından büyük önem taşır. Emülsiyon yapıcı madde önce, monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyonun oluşmasını sağlamalıdır. Daha sonra ileri aşamada oluşan polimer tanecikleri de kararlı bir emülsiyon sistemi vermelidir. Ayrıca başlatıcının işlevini ve çoğalma reaksiyonunu ters yönde etkilememelidir. Emülsiyon yapıcı maddenin kalıntısı, polimerizasyon ürününden ayrılmadığı için polimerin özelliklerini bozmamalıdır. Emülsiyon sistemlerinde çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılmaktadır. Hidrofilik grupların etkilerine göre, anyonik, katyonik, amfoter ve noniyonik yüzey aktif maddeler kullanılabilir. Katyonik emülsiyon yapıcıların bir çoğu başlatıcı sistemini ters yönde etkilemektedir. Anyonik yüzey aktif maddeler arasında alkil sülfatlar, alkilaryl sülfonatlar ve fosfatlar bulunur. Bunların çoğu, sodyum lauril sülfat gibi sabunlardır. Noniyonik yüzey aktif maddeler ise, polialkollerin esterleri olup, poli(vinil alkol), poli(etilen oksit) türevleridir [12].

2.3.1.2. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu; bir emülgatör kullanılarak sürekli bir su ortamı içinde suyla karışabilen bir monomerin emülsiyonlaşması ile suda mikroskobik polimer partiküllerinin koloidal dağılımının elde edilmesi için suda yada yağda çözünen bir başlatıcı kullanılarak polimerizasyonundan oluşur. Ters emülsiyon polimerizasyonunda ise organik faz genellikle inert hidrokarbon (ksilen veya kerosen karışımı gibi) sulu faz akrilamid gibi suda çözünen bir monomer içerir [21]. Ters emülsiyon polimerizasyonunun bir amacı suda çözünür polimerler üzerine emülsiyon polimerizasyon kinetiğini uygulamak (yüksek molekül ağırlığıyla birlikte yüksek polimerizasyon hızını sağlamak), diğeri ise lateksin tersine çevrilmesi (inversion) ile polimer partiküllerini sulu faza hızlı transfer etmektir [30]. Elde edilen ürün; çok küçük polimer partiküllerinden oluşan, suyla şişen ve sürekli yağ fazında asılı kalan bir latekstir. Emülsiyeye olmuş monomer damlaları da çok küçüktür ve bazı lateks partikülleri için kaynak olarak kullanılırlar (bir tür miniemülsiyon polimerizasyonu) [31]. Ters emülsiyon polimerizasyonu özellikle akrilamid kümelerin hazırlanmasında kullanılır. Bu teknik poli(akrilamid) den başka suda çözünen diğeri polimerlere ve kopolimerlere uygulanabilir [30].

2.3.1.3. Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu

Bu yöntem uygun bazı monomerler için kullanılır. Emülsiyon kararlılığı klasik emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı ve emülgatörün yüzey yükleri ile sağlanır. Bu nedenle oluşan taneler klasik emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilenlerden daha büyüktür [26].

2.3.2. Emülsiyon Polimerizasyonları Teorileri

2.3.2.1. Harkins Teorisi (Modeli)

Emülsiyon polimerizasyonu kinetik çalışmalarında 1943'e kadar reaksiyonun olduğu yere yeterli önem verilmemiştir. 1945'de Harkins, polimer partikül çekirdeğinin oluşması için başlıca yerin emülgatör (sabun) miselleri olduğunu ve reaksiyonun oluşması için polimer partiküllerinin başlatıldığı yer ve polimerin oluşturulduğu yer olmak üzere başlıca iki yer bulunduğunu belirtmiş [32] ve bu fikrini sonraki yıllarda geliştirmiştir [27].

Harkins polimerizasyonun oluştuğu başlıca b6lgenin monomer damlacıkları değil, dengelenmiş polimer partik6lleri olduğunu ileri s6rerek deneysel verileri doğrulayan bir mekanizma ortaya koymuştur. Harkins'e g6re;

1. Sulu fazda başlatıcı serbest radikallere ayrılır ve bu radikaller miselere girerek polimer partik6llerine d6n6ř6r.
2. Bu polimer partik6lleri gelişir, sulu fazdan em6lge t6r ve monomer emer ve b6ylelikle polimer partik6llerinin sağlanması için monomer damlacıkları ve sabun miselleri ortadan kalkarlar.
3. Partik6l oluşumu, reaksiyona girmemiş b6t6n miseller kaybolunca biter, oluşan partik6ller de sadece monomerin hepsi ortadan kayboluncaya kadar b6y6rl6r.
4. Başlangıç aşamasından sonra, polimer partik6llerinin başka bir serbest radikalın gelip reaksiyonu sonlandırmasına kadar geliştiği varsayılır. Partik6l daha sonra tekrar 3. radikal girinceye kadar b6y6r ve bu şekilde polimerizasyon devam eder [27,32].

2.3.2.2. *Montroll Teorisi*

1940'lı yıllarda ortaya çıkan bu teori g6n6m6zde sadece akademik olarak ilgi çekmektedir. 6nk6 temelini oluşturan mekanik model d6zg6n çalışmamaktadır. Bununla beraber em6lsiyon polimerizasyonuna kantitatif hesaplama olanağı getiren ilk çalışmalardan biri olması nedeniyle ilgi çekicidir. Bu teori stiren polimerizasyonu d6ř6n6lerek yapılmıştır. Teoride reaksiyonun ana b6lgesi, monomer damlaları ve sulu faz arasındaki aray6zey olarak ele alınır. Bunun nedeni; stiren polimerizasyonunda kullanılan kataliz6rlerin genelde stiren içinde 6z6nmeyen inorganik tuzlar oluşu ve dolayısıyla reaksiyonun stiren k6recikler içinde gerçekleşmesinin pek m6mk6n olmamasıdır [33].

2.3.2.3. *Smith-Ewart Teorisi*

1940'ların sonlarında Smith ve Ewart, Harkins'in fiziksel olarak ele aldığı bulguları incelemişlerdir ve o zamandan beri geliştirilen modeller Smith-Ewart'ın bulduğu teorinin değiştirilmiş hali yada bu teorinin uzantıları haline gelmiştir [34]. Smith-Ewart'ın yaptığı çalışma misellerin kaybolmasından 6nceki aşamayı (I. Aşama) ve monomer damlacıklarının kaybolduğu aşamayı (II. Aşama) açıklar. Smith-Ewart'ın teorisi şu şekilde açıklanabilir:

I.Aşamada bütün serbest radikallerin sulu fazda olduğu varsayılır. Smith-Ewart burada iki olasılığı göz önünde bulundurmuştur. Bunlardan birincisi bütün radikaller misellere girer ve yeni polimer partikülleri oluşturur. İkincisi ise radikallerin, herbir partikül çeşidinin dış yüzeyine bağlı olarak yarış halinde hem misellere hem de polimer partiküllerine girmesidir. II. Aşamada ise Smith-Ewart belli bir sayıda radikale sahip polimer partikül sayısında bir denge olduğunu gözlemiştir [34].

Smith-Ewart modelinde önemli olan bir kabul de bütün partiküllerin aynı boyuta sahip olduğu ve sabit bir hızla büyüdüklerinin düşünülmesidir.

2.3.2.4. Gardon Teorisi

Gardon polimer partiküllerinin denge şişmesi durumunun monomer damlalarının ortadan kalktığı dönüşüme kadar devam ettiğini göstermiştir [35].

Gardon ayrıca polimer partikül boyutlarındaki artış sonucu, her partiküldeki radikallerin ortalama sayısının dönüşümle artacağını, böylelikle polimerizasyon hızı ve ortalama ağırlığının da 2.Aşamada dönüşümle artacağını göstermiştir. Monomer damlacıklarının ortadan kalkmasıyla başlayan 3. Aşamada dönüşümde başladığını da belirtmiştir [35].

2.3.3. Başlatıcılar

Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle, aşağıdaki Tablo 2.3'de gösterilen suda çözünen serbest radikal üretici başlatıcılar kullanılır [36].

Tablo 2.3: Serbest Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları

Başlatıcı	Kimyasal yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Hidrojen peroksit	H_2O_2	40-60
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	40-70
Potasyum persülfat	$K_2S_2O_8$	40-70
Azoizobutironitril	$(CH_3)_2CNN_2CN(CH_3)_2$	50-70
Kümen hidroperoksit	$C_6H_5(CH_3)_2COOH$	50-120
t-Butil hidroperoksit	$(CH_3)_3COOH$	60-80

Başlatıcılar, monomer yada çözücüdeki çözünürlüğüne ve polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna yada maddenin yarı ömrüne (dekompozisyon) bağlı olarak seçilir. Dolayısıyla başlatıcı türü ve konsantrasyonu polimerizasyon hızını, başka bir ifadeyle polimerleşme derecesini etkiler. Genellikle, başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla polimerleşme hızı artar, ortalama molekül ağırlığı düşer. Polimerizasyonda çoğunlukla monomerin %0.1-1'i kadar başlatıcı kullanılır. Başlatıcı ya bir kerede polimerizasyon başlangıcında yada reaksiyon boyunca kademeli olarak eklenir [31].

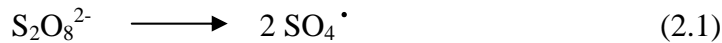
Emülsiyon polimerizasyonunda çok çeşitli başlatıcı sistemler kullanılmakla birlikte, ticari amaçla kullanılan bütün sistemler aktif bir serbest radikalın oluşmasına dayanır. Aktif serbest radikaller iki yolla üretilir.

1. Başlatıcının Termal Olarak Parçalanması (Homolitik Parçalanma)-Ayırıcı Başlatıcılar

Birçok organik ve inorganik bileşik ısıtıldığında homolitik parçalanma geçirerek serbest radikaller üretir. Bu bileşiklerden en çok kullanılanı peroksit bağına (-O-O-) sahip olanlardır [28]. Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikal verirler.

Emülsiyon polimerizasyonunda en yaygın olarak kullanılan başlatıcı; genellikle potasyum, sodyum yada amonyum persülfat yapısında olmak üzere, persülfat iyonudur.

Bu başlatıcı suda çözünmesine rağmen su-karışabilir monomerlerde çözünmez. Persülfat iyonu sulu fazda sülfat radikal iyonları vermek üzere ayrışır.



Serbest radikallerin oluşma hızı, kullanılan peroksidin belli sıcaklıktaki yarı ömrüne bağlıdır. pH değeri sistem üzerinde etkilidir ve asidik ortamlarda peroksitler daha kolay parçalanır.

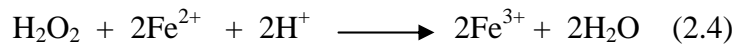


Peroksi gruplarından başka grupları olan organik maddeler de ayırıcı başlatıcı olabilirler. Bunlardan bazıları perboratlar, perkarbonatlar, perasitler ve 2,2-azobisizobutironitril'dir. Ancak serbest radikallere ayrışan her madde sulu fazdaki emülsiyon polimerizasyonuna uygun değildir. Örneğin, metal alkileri serbest radikal kaynağı olarak düşünülmesine rağmen hidroliz olma eğilimleri yüzünden emülsiyon polimerizasyonunda kullanılamazlar [28].

2. Kimyasal Etkileşme-Redoks Başlatıcılar

Redoks başlatıcılar; ortak reaksiyonları polimerizasyonu başlatan serbest radikaller üretmek olan iki veya daha fazla maddenin oluşturduğu indirgeyici ve yükseltgeyici içeren sistemlerdir.

Polimerizasyonu başlatmak üzere redoks sistemlerinin kullanılması yaygındır. Bunlardan bazıları; H₂O₂-Fe sistemi, klor-bisülfid sistemi, hidroperoksit-Fe sistemi ve hidroperoksit-poliamin sistemleridir. H₂O₂-Fe(II) tuzları en yaygın kullanılan redoks başlatıcılardan biridir. H₂O₂-Fe(II) reaksiyonunun en önemli prensipleri Medalia ve Kolthoff tarafından (2.4) reaksiyonuyla özetlenmiştir [33].



Bir metal iyonunun birden fazla değerlikli olması redoks sistemin esasını oluşturur. Bazı durumlarda bir redoks çift kullanılır. Metal iyonunun esas görevi redoks çiftlerinin bileşenleri arasında bir reaksiyonu katalizlemektir. Bu durum çoğunlukla iki yeni redoks çiftinin oluşumu yoluyla olur [33].

Uygun bir redoks sistemi seçimi, hem polimerizasyon süresince yüksek bir polimerizasyon hızı hemde oluşan üründe istenmedik maddeler bulunmaması açısından önemlidir. Bu seçimde şu unsurlar gözönünde bulundurulmalıdır.

1. Kullanılan peroksidin çözünürlüğü sulu ve organik fazlar arasındaki dağılımı en uygun seviyede tutacak şekilde olmalıdır. Eğer sudaki çözünürlüğü fazla ise serbest radikaller polimerizasyon merkezine yani şişmiş misele ulaşmakta güçlük çekerler. Eğer organik fazda çözünürlüğü fazla olursa şişmiş misele giren

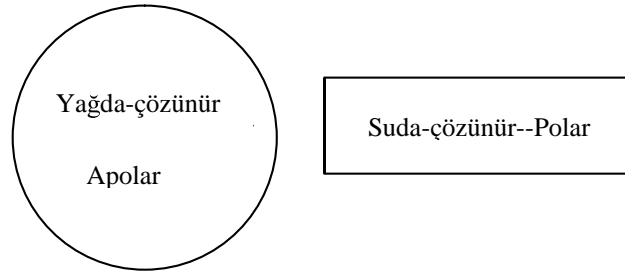
radikal sayısı artar ve hızlı sonlanma sonucu yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşumu önlenir.

2. Oluşan serbest radikal monomer veya monomerlere karşı başlatıcı reaktiviteye sahip olmalıdır.
3. Peroksit madde/indirgen metal iyonu/kompleks oranları polimerizasyon süresince serbest radikal oluşumunu kararlı bir düzeyde tutacak şekilde olmalıdır.
4. Yan reaksiyonlar sonucu oluşan maddeler ortamdan temizlenmeli yada sadece kontrollü bir düzeyde oluşmalarına izin verilmelidir [28].

2.3.4. Emülgatörler (Yüzey Aktif Maddeler)

Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün seçimi, polimerizasyonu etkilediği için büyük önem taşır. Emülgatör, öncelikle monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyonun oluşmasını sağlamalıdır. Daha sonra, oluşan polimer taneleriyle kararlı bir emülsiyonu oluşturmalıdır. Bunun dışında, başlatıcının bozunma (parçalanma) reaksiyonunu dolayısıyla polimerizasyonun başlama ve ilerleme reaksiyonunu ters yönde etkilememelidir. Emülgatör, polimerizasyon sonunda diğer katkı maddeleriyle birlikte lateks içinde kalacağından, ürünün özelliklerini bozmamalıdır.

Emülgatör, emülsiyonun yüzey gerilimini ve/veya yüzeylerarası gerilimini düşüren bir bileşiktir. Bir emülgatörün adsorpsiyonu; sistemdeki ara yüzeylerin bir veya birçoğunun stabilizasyonunu ve/veya sistemin ikili gerilimlerinin bir veya birçoğunun azalması için yol gösterir. Emülgatör molekülü uzun zincirli bir bileşiğin; küçük, yağda-çözünür bir ‘baş’ ve büyük suda-çözünür bir ‘kuyruk’ kısmını içerir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Emülgatörün genel şekli

Emülgatörlerin altı temel karakteristiğe sahip olması gerekir:

1. Çözünürlük: Emülgatör, sistemin en azından bir fazında çözünmelidir.
2. Amfipatik (amphipathic) yapı: Emülgatör molekülleri birbirlerine göre zıt çözünme eğilimli gruplardan oluşur.
3. Ara yüzeyde yerleşme: Emülgatör molekülleri yada iyonları ara yüzeyde yönelmiş tabakalar oluştururlar.
4. Ara yüzeyde adsorpsiyon: Ara yüzeydeki bir emülgatörün denge konsantrasyonu, ana çözeltideki konsantrasyondan daha büyüktür. Dolayısıyla artan konsantrasyonlarda yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler.
5. Misel oluşumu: Emülgatörlerin ana çözeltideki konsantrasyonu herbir çözünen-çözücü sistemin temel karakteristiği olan limit değeri aştığında, misel olarak adlandırılan molekül yada iyon kümelerini oluşturur.
6. Islatma, emülsiyonlaştırma, çözünürleştirme, dağıtma gibi fonksiyonel özellikleri göstermelidir [37].

Polimerizasyon reaksiyonlarında büyük önemi olan emülgatörlerin, emülsiyon polimerizasyonu açısından sahip olduğu etkiyi incelemek gereklidir.

2.3.4.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Emülgatörün Rolü

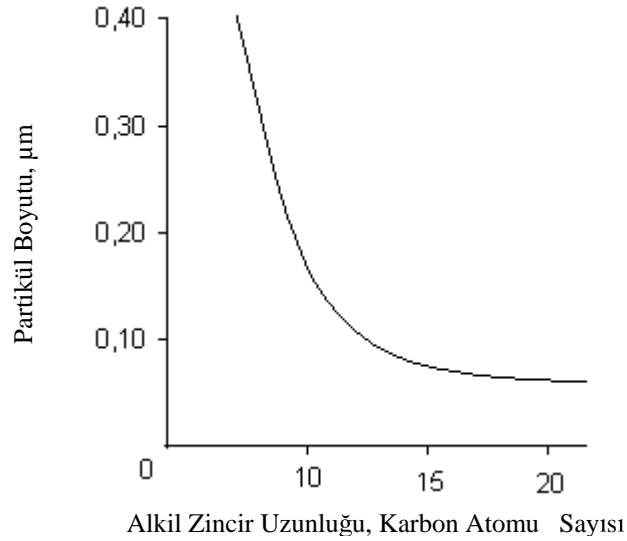
Emülgatörler, emülsiyon polimerizasyonu bileşimlerine emülsiyon oluşturmak üzere ilave edilirler. Harkins emülsiyon polimerizasyonunda miseli, gerçek su veya emülsiyeye olmuş yağ damlasından çok polimerizasyonun olduğu yer olarak tanımlar [27].

Emülsiyon polimerizasyonu genellikle su veya çözücü, emülgatör, ortamdaki diğer çözünenler içeren bir sistemdeki misel oluşumunun başlangıcı olan konsantrasyon olarak tanımlanan CMC'na sahip olan ortamlarda gerçekleşebilir. Birçok emülsiyon sisteminde CMC'nin altında önemli bir polimerleşme görülmez. CMC'nunda örneğin anyonik emülgatör miselin dış tabakasında kuvvetli negatif yük vardır, ancak hemen yakın çevresi ise katyon tabakası ile çevrilidir. Kümelenmiş miseller iyonik aktivite göstermezler ve oluştukları çözeltinin yüzey gerilimine etki etmezler. Emülsiyon polimerizasyonunda miselin rolü; monomerin çözünmesini ve polimerizasyonun ilk kademesinde misel kümelerinin oluşmasını sağlamaktır. CMC'na ulaşıldığında, ulaşılmaz misel oluşumu başlar ve monomerin çözünürlüğü artar. Çözünürlük hidrofobik kısmın relatif çözünme parametresine bağlıdır. Emülgatörün hidrofobik kısmının zincir

uzunluğu arttıkça çözebilme kuvveti de artar. Emülgatör konsantrasyonundaki artma, onun çözme kuvvetine etki etmez. Çözme, non-polar maddelerde hidrokarbon zinciri arasında, polar maddelerde emülgatör molekülü sonundaki polar gruba yönelmeyle olur [28].

Emülsiyon polimerizasyonunda CMC'ndeki azalma polimer partikül büyüklüğünde de azalmaya neden olur, çünkü belirli bir hacim içinde fazla sayıda misel oluşur. Dolayısıyla oluşan emülsiyon partiküllerinin toplam sayısı, birim hacimde mevcut olan misel sayısı ile orantılı olacaktır.

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün zincir uzunluğu ile partikül büyüklüğü arasında da bir ilişki vardır (Şekil 2.6) [28].



Şekil 2.6: Etil akrilatın polimerizasyonunda alkil sülfatın zincir uzunluğu ile partikül boyutunun değişimi

Emülgatörün polaritesi ile monomerin çözünlmesi ve partikül büyüklüğü arasında da bir ilişki vardır. Birçok monomer oldukça yüksek polariteye sahiptir ve monomerin polaritesi azalırken, çözünlülük artar. Kullanılan monomer nonpolar olsa bile partikül büyüklüğünde azalma gözlenir. Bu durumda polarite artarken çözünlülük artar. Bu sonuçlar emülsiyon polimerizasyonunda istenen özellikleri elde etmek için yapılması gereken deney sayısını en aza indirmeye yarar. Polimerizasyonda, optimum özellikleri elde etmek için bazen emülgatör karışımları kullanılır. Endüstriyel uygulamalarda emülgatör karışımlar, en uygun özellikleri elde etmek için anyonik-nonyonik emülgatör

karışımları olarak tercih edilir. Örneğin, etilakrilat polimerizasyonunda sodyum lauril sülfat (anyonik) ve etilenoksit içerikli noniyonik emülgatör karışımları kullanılarak yapılan emülsiyon polimerizasyonunda maksimum çözünme NP10 (10 mol etilenoksit içeren noniyonik emülgatör) içeren polimerde elde edilmiştir [28].

Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün etkisi üç başlık altında özetlenebilir:

1. Miseller içindeki çözünürlük nedeni ile su fazına daha çok monomerin çekilmesi sağlanır.
2. Çözünmeyen monomerin kararlı küçük damlacıklar içinde emülsiyon halinde kalması sağlanır.
3. Reaksiyon süresince meydana gelen polimer tanelerinin (lateks) emülgatör ile kaplanarak, polimerizasyon boyunca ve polimerizasyondan sonra pıhtılaşmadan kalması sağlanır. Yani lateks partikülleri emülgatör ile polimerizasyon sonrası çökmeye karşı korunmuş olur [28].

Emülgatörler kimyasal olarak, hidrofilik grupların etkilerine göre; non-iyonik emülgatörler, anyonik emülgatörler, katyonik emülgatörler ve amfoterik emülgatörler olarak sınıflandırılırlar. Bu sınıflar çözeltilerdeki molekülün iyonik karakterini gösterir.

2.3.4.2. Non-İyonik Emülgatörler

Bir non-iyonik emülgatör, sulu ortamda çözüldüğünde veya dağıldığında yüksüz bir tanecik oluşturur yani iyonlaşmaz. Hidrofilik eğilimleri, su molekülleri ile hidrojen bağı yapıp yapmamasına bağlıdır [37]. Uzun bir hidrofobik alkil grupla yüksek polariteli nötral grup veya grupların birleşmesiyle oluşurlar. Polar grup sulu çözeltilerde hidrofobik grup tutmaya yetecek kadar olmalıdır. Non-iyonik emülgatörlerdeki en kuvvetli parçacıklar hidroksil grupları ve eter bağlarıdır. Birçok non-iyonik emülgatörde hidrofilik ester ve amid bağları da bulunur.

Yüklü emülgatörler ile aynı konsantrasyonda olduklarında yüzey gerilimini daha da düşürürler ve daha düşük CMC değeri verirler. Bunun nedeni ya arayüzeyde yada miselde yerleşmiş yüklü emülgatörlerin polar grupları arasında oluşan elektriksel itmenin, arayüzeyde daha kolay adsorplanan ve miselde daha kolay kümelenen non-iyonik emülgatörler nedeniyle oluşmamasıdır.

Non-iyonikler reaksiyon hızını düşürmelerine karşın, sonuç ürünün kararlılığını arttırmırlar. Non-iyonik emülgatörler hidroksil gruplar ve poli(oksietilen) zincirleri ile çözünebilirler. Polioksietilen bileşiklerinin suda çözünürlüğü sıcaklığın artmasıyla azalır. Elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla CMC değeri azalır. Noniyonikler için CMC' u sıcaklığın artmasıyla azalır.

2.3.4.3. Anyonik Emülgatörler

Anyonik emülgatörlerdeki hidrofilik parçacık $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-SO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^{2-}$ gibi negatif yüklenmiş polar bir gruptur. Molekülün hidrofobik kısmı, $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ den oluşan alkil yada aril grupları olabilir [31].

Üretilen anyonik emülgatörlerin %96'sını karboksilat ve sülfonatlar oluşturur. Karboksilatlar $\text{pH}=9$ aralığında etkindirler. Sülfonatlar; biyolojik olarak bozunabilen veya bozunmayan hidrokarbon (R) içeren, RSO_3Na genel formülüne sahip emülgatör maddelerdir. SO_3^- grubunun yüzey aktivitesi pH değişimlerinden etkilenmez. Ekonomik olduğu için en çok üretilen, üzerinde en çok araştırma yapılan emülgatör grubudur [37].

2.3.4.4. Katyonik Emülgatörler

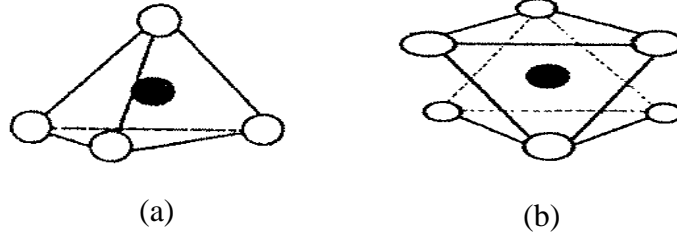
Katyonik emülgatörler bir hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Genellikle asidik pH 'larda aktivite gösterirler. Katyonik emülgatörlerin birçok başlatıcı sistemlerini ters yönde etkilediği görülmüştür [29]. Katyonik emülgatörler, asidik çözeltilerde ve noniyonik sistemlerde dağıtıcı, emülsiyon yapıcı, ıslatıcı, tekstil için kaydırıcı ve yumuşatıcı, köpük kararlılığını sağlayıcı ve korozyon inhibitörü olarak oldukça geniş bir şekilde kullanılırlar. Non-iyonik emülgatörlerle birlikte kalıcı deterjan özelliği vermek üzere kullanılır [37].

2.3.4.5. Amfoterik Emülgatörler

Asidik ortamda katyonik, bazik ortamda anyonik gibi davranan, dolayısıyla yapılarında hem asidik hem de bazik hidrofilik parçacıkları içerirler. Özelliklerine ve molekül yapılarına göre kullanımlarını belirlemek zordur. Temel olarak; temizleme, emülsiyon etme, ıslatma, yumuşatma, antistatik etki kazandırma ve köpük yapıcı olarak kullanılırlar. Emülsiyon polimerizasyonunda pek tercih edilmezler [29].

2.4.KİLLER

Kil, doğal olarak oluşmuş, ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen malzemelere denir [38]. Kimyasal bileşim formülü $mAl_2O_3nSiO_2 pH_2O$ dir. Kil minarelleri filosilikat (phylosilicate) ailesine aittir. İki farklı yapısal birimden oluşurlar. Bunlardan ilk olanı; merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksil iyonlarının yer aldığı düzgün dörtyüzlüdür. Oluşan bu yapıya “tetrahedral” tabaka denir. İkinci yapısal birim; merkezde alüminyum, demir veya magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksil iyonlarının yer aldığı düzgün sekizyüzlüdür. Oluşan bu yapıya “oktahedral” tabaka adı verilir (Şekil 2.7) [39].



Şekil 2.7: Kil minarellerinin kristal yapısı: (a) tetrahedral hücre (b) oktahedral hücre

Bir oktahedral tabaka ile bir tetrahedral tabakanın bağlanması ile oluşan yapıya 1:1 katmanı/tabakası adı verilir. Bunlar kil grubu olarak kaolinit ve illit grubunu teşkil ederler. Başlıca örnekler ise; kaolin, perlit, illit vb. killerdir. Oktahedral tabakanın iki tarafına tetrahedral tabakaların bağlanması ile oluşan yapıya ise 2:1 katmanı adı verilir. Bunlar kil grubu olarak saponit ve hidromika grubunu teşkil ederler. Başlıca örnekler ise; montmorillonit, saponit, vermuculit, illit ve glauconittir. Saponit grubu montosaponit olarak da adlandırılmaktadır [40].

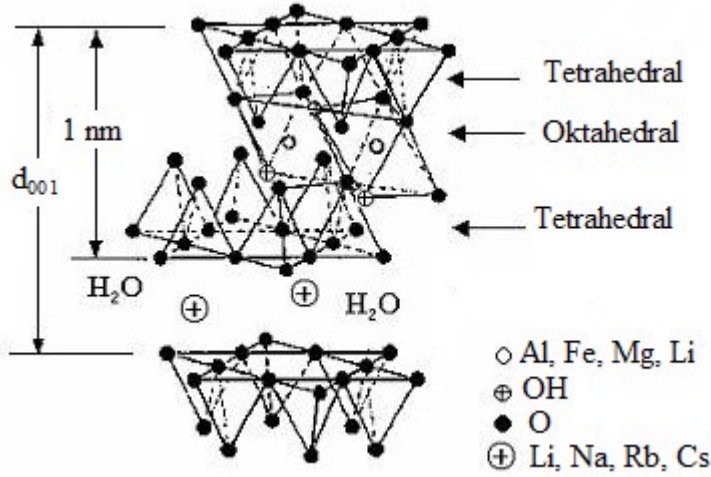
Kil mineralleri; kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve oluşum şekillerine göre 3 şekilde sınıflandırılabilirler (Tablo 2.4) [41].

Tablo 2.4: Kil minarellerinin sınıflandırılması

Sınıf ve Yapı	Tabaka	Grup	Tip	
Yaprak Yapısındaki Tabakalı Killer	2 Tabakalı	Kaolen	Kaolinite Dickite Nacrite	
			Refrakter Killer	
			Anauxite Allophane	
	3 Tabakalı	Halosit	Halloysite Metahalloysite	
			Montmorillonit	Montmorillonit (bentonit)
				Nontronites
İllit veya Bravaisitiq	Bedelit			
İplik Yapısındaki Lifli Killer	Lifli	Sepiyolit	Sepiyolit	
		Paligorsit	Palygorskites (attapulgites)	

Kil minerallerinden, kaolin, smektit, poligarskit ve sepiyolit dünyanın en önemli ve kullanışlı endüstriyel minerallerindendir. Bu önemli kil minerallerinin endüstrideki uygulamaları oldukça geniştir. Bu geniş aralık, killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklarından kaynaklanmaktadır. Bu farklanmayı ise killerin yapısı ve bileşimi sağlamaktadır. Kaolin, smektit ve paligarskit-sepiyolit bileşimi ve yapısı, her biri temel yapısal bloklarında oktahedral ve tetrahedral tabakalar olmasına rağmen çok değişiktir. Oktahedral ve tetrahedral tabakaların bileşimi ve düzeni, bu kil minerallerinin özelliklerindeki büyük ve küçük farklanmalarla açıklanır. Bu farklanmalar killerin uygulamalarını etkileyebilir. Kil minerallerinin dağılımı, şekli ve partikül boyutu en önemli fiziksel özelliklerindendir. Kil minerallerinin diğer önemli özellikleri yüzey karakteristikleri, kimyası, yüzey alanı ve yüzey yüküdür.

Simektitler, yüksek kation değiştirme kapasitesi, şişme kapasitesi, yüksek yzey alanı, gcl adsorpsiyon ve absorpsiyon özelliklerinden dolayı, uygulanmalarda çok geniş yer tutmaktadır. Genişleyebilen killerde, en genel simektit kil montmorillonittir. Montmorillonit alüminyum yada magnezyum oktahedral tabakaları saran, iki silika tabakaya sahiptir. Bu tabakalarda alüminyum ve magnezyum iyonları oktahedral şekilde 6 oksijene yada hidroksillere düzenlenir. Tetrahedral yapılarda silikonların alüminyum ile yer değiştirmesi, yada benzer şekilde alüminyum iyonlarının magnezyum iyonları ile yer değiştirmesinden dolayı montmorillonit tabakalar negatif şekilde yüklenir. Bu yüzden sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi kationlar, mineral tabaka yüzeyine doğru, negatif yüklü tabakaları nötralize etmek için çekilir. şekil 2.8'de 2:1 yapılı simektit grubu killerin yapısı görülmektedir [41].



şekil 2.8: Simektit grubu killerin tabaka yapısı

Kil, tabakalı yapısından ve uygun ortamda tabakaların kolay disperse olmasından dolayı nanokompozit elde edilmesinde en çok kullanılan mineraldir. Killer yüzeydeki $-OH$ gruplarından dolayı hidrofilitirler, hidrofobik yapıdaki matrislerle uyumlu olabilmeleri için organik yapıdaki yüzey aktif maddelerle (surfaktanla) muamele edilerek modifiye edilmelidirler. Organik olarak modifiye olmuş kil nanokompozitlerin hazırlanması için kullanılır. Kil tabakalarının yüksek uzunluk oranından dolayı kilin polimer içine girişinin termal, mekaniksel ve engel (bariyer) zelliklerini arttırdığı bilinmektedir [42]. Nano ölçekte kil ve polimer arasındaki temas alanı oldukça büyük olduğundan,

ağırlıkça % 10 kil ilavesi mekaniksel, termal, boyutsal ve engel performansı özelliklerini önemli ölçüde artırmaktadır [43].

Killerin karakteristik özelliklerinden başlıcaları arasında geniş yüzey alanları, yüzey yükleri ve bu yüzey yüklerinin oluşturduğu elektriksel özellikler, iyon değiştirme kapasiteleri, tanecik boyutları, ısıya karşı davranışları, suda şişebilme ve adsorbsiyon yetenekleri sayılabilir. Simektit ve vermikülitler su moleküllerinin içlerine girebileceği iç yüzeylere sahiptirler. Tabakalar arasında 10 \AA 'dan daha büyük temel boşluklar/galeriler olabilir. Tabakalarındaki elementlerin daha düşük değerlikli başka elementlerle yer değiştirmeleri sonucu çoğu kil minerali net negatif tabaka yüküne sahip olurlar. Kil mineralleri iyonları adsorblayarak onları değişebilir formda tutarlar. Temel boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne göre montmorillonitlerde iki tip şişme meydana gelir. Bunlar kristalsi şişme ve osmotik şişmedir. Kristalsi şişme, su moleküllerinin birim tabakalar arasına girmesi ile oluşur. Değişebilir katyon olarak Na^+ , Li^{+2} gibi hidratlı katyonlara sahip montmorillonitlerin $30-40 \text{ \AA}$ a kadar şişmesi ise osmotik şişme olarak adlandırılır [41].

Killer değişik özelliklerde kompleksler oluşturmak için kuaterner amonyum katyonları gibi organik bileşiklerle etkileşmektedir [44]. Doğal bentonit kuaterner amonyum tuzlarının sulu çözeltisiyle temas ettiğinde kilin değişen katyonları kilin negatif yüzeyinde adsorplanan organik katyonlarla yer değiştirmektedir. Bu değişim kilin bu katyonlar için daha büyük olan adsorpsiyon kapasitesinden dolayıdır. Bu reaksiyon organik katyonlarla muameleden sonra montmorillonit killerin tabakalar arası boşluğunu arttırmaktadır. Elde edilen bileşikler "organofilik bentonitler" olarak bilinmektedir [45]. Organik killer; kağıtta, kozmetikte, ilaç ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır [46].

Kili modifiye etmek için 3 metod kullanılabilir.

1. Amonyum ve fosfonyum tuzları gibi kuaterner organik katyonlarla boşluk/galerideki katyon değişimi (Na^+ gibi).
2. Silanlar gibi organik çiftleyici ajanlar kullanarak kil tabakasının doğrudan modifikasyonu.
3. Kildeki katyonlarla kompleks oluşturmak için yüksek eterlerin kullanımı [47].

2.4.1. Kil-Su Sistemleri

Parçacık boyutu 0.002 μm arasında olan killer geniş yüzey alanları, yüzey yükleri, değişebilir katyonlarının varlığı ve küçük partikül boyutlarından dolayı su içinde koloidal yapı oluştururlar. Sulu ortamlarda kil mineralleri birbirleriyle, ortamdaki su molekülleriyle ya da ortama katılmış herhangi bir katkı varsa onların özelliklerine bağlı olarak değişir. Su molekülleri direkt olarak kil parçacıklarının yüzeylerine tutunarak onların fiziksel özelliklerini değiştirirler.

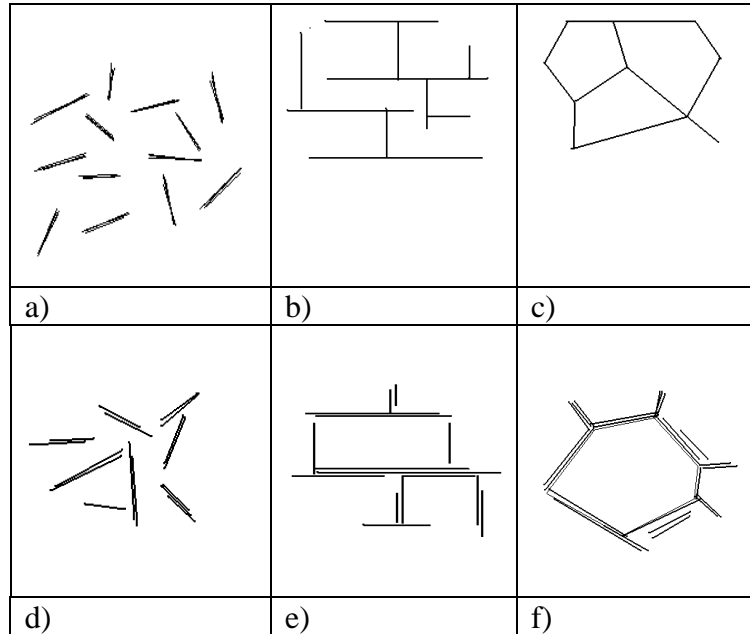
2.4.1.1. Kil-Su Sistemlerinde Meydana Gelebilecek Etkileşme Tipleri

Sulu ortamlardaki kil partikülleri birbirleri ile etkileşimlerinde, parçacıkların bir araya gelmesi yani kümeleşmesi genel olarak üç tip partikül bitişmesi şeklinde olmaktadır (Şekil 2.9) [41]. Bunlar ise;

Yüzey-Yüzey (Yüzey [-] / Yüzey [-]) Bitişmesi (YY)

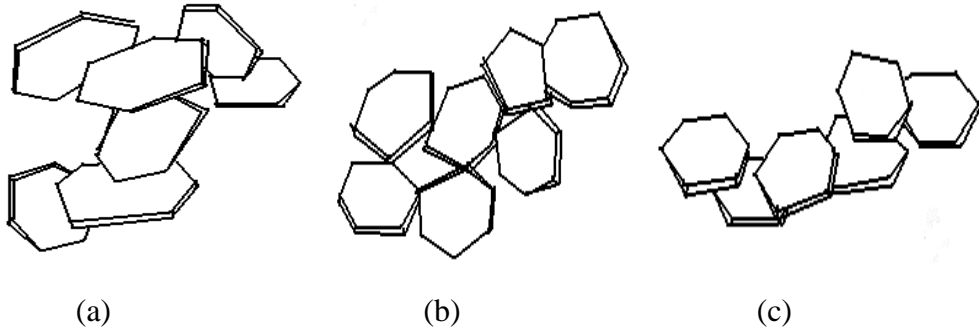
Kenar-Yüzey (Kenar [+] / Yüzey [-]) Bitişmesi (KY)

Kenar-Kenar (Kenar [+] / Kenar [+]) Bitişmesi (KK)



Şekil 2.9: Kil minerallerinin kümeleşme modelleri: (a) dispers/dağınık ve defloküle (b) agregat oluşturmuş fakat defloküle (F/F bitişmesi) (c) E/F floküle olmuş fakat dispers (d) E/E floküle olmuş fakat dispers (e) E/F floküle olmuş ve agregat oluşturmuş (f) E/E floküle olmuş ve agregat oluşturmuş

Kil partikülleri EF ya da EE etkileşimleriyle birbirlerine tutunduklarında Card-House denilen bir yapı oluşur ve bu yapı sistemin non-Newtoniyen akmasına yok açar. FF bitişmeleri sonucunda ise Card-House yapıya oranla daha kalın ve daha dispers üç boyutlu şerite benzer (band-like) ağ yapı oluşur. Card-House yapı modeli U.Hofmann tarafından ortaya konulmuştur (Şekil 2.10) [41].



Şekil 2.10: Card-House yapı: (a) E/F bitişmesi (b) E/E bitişmesi
Band-like yapı: (c) F/F bitişmesi

Asitler sadece ortama proton vermesi ile kil dispersiyonunun davranışını değiştirmez. Aynı zamanda elektrolit (tuz) olarak etkileyebilirler ve kil minarellerinin parçacıkları tarafından absorbe edildiğinde parçacık-parçacık etkileşimlerini değiştirebilirler [41].

2.4.2. Montmorillonit

Montmorillonit, simektit grubu killerden olup, ilk kez A.B.D.'de Wyoming eyaleti Ford-Benton yakınlarında bulunmuş plastisitesi yüksek kolloidal özellik gösteren bir kil çeşitidir. Endüstride çok fazla kullanım alanına sahip olan bentonit, montmorillonit kilinin ticari ismi olarak bilinir. Endüstride çok fazla kullanım alanına sahip olmasının nedenleri olarak kolloidal yapı göstermeleri, partiküllerinin elektrik yüklü olmaları, gelişmiş sıvı emicilikleri, suda oldukça fazla şişebilmeleri boyutlarının küçük spesifik yüzey alanlarının büyük oluşu ve yüksek plastisite ile adsorpsiyon yetenekleri sayılabilir. Montmorillonitler suda veya sulu çözeltilerde şişebilme özelliği, kolloidal davranışları, yüksek plastisiteye sahip olması, ağartma ve bağlayıcı özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda çok eski çağlardan beri kullanılan bir kil çeşididir. Kullanım

alanlarının başında seramik hamurunun plastisitesini artırabilme özelliğinden dolayı seramik sanayi gelir. Kuruma işlemi sırasında meydana gelebilecek çatlama, kırılma gibi olası durumların olma ihtimalini azaltır, ateşe dayanıklıdır ve pişme renkleri beyaz olduğundan dolayı estetikdir [41].

Bağlayıcı ve ince taneli olmalarından dolayı döküm ve paketlenme sanayisinde kum taneciklerini bağlayıcı olarak kullanılırlar. Şişme özelliklerinden dolayı az su gerektirirler [41].

Şişme ve suyu çok fazla adsorplayarak suyu geçirmeme yeteneklerinden dolayı sondaj sanayisinde yangın söndürücü olarak kullanılır. Absorbe edebilme yeteneğinden dolayı boya, mürekkep, emaye endüstrisinde ve yağların ağartılmasında kullanılır. Şarap bira ve meyve suyunun yapımında bulanıklık veren maddelerin floküle edilmesinde kullanılır [41].

Merhemlerde dolgu maddesi olmak üzere ilaç sanayisinde, diş macunu, bazı kozmetik ürünlerde kullanılırlar [41].

Son yıllarda nükleer atık radyoaktif elementlerin kil üzerine tutunma özelliklerinden yararlanılarak killer ile çevrelenerek etkisiz hale getirebilme çalışmaları devam etmektedir [41].

Ayrıca demir tozlarının paletlenmesinde, hayvan yemi yapımında, evcil hayvanların altlarına yayılabilecek atıkların kolay temizlenmesinde, petrol rafinasyonunda ve daha birçok alanda da bentonit kullanılmakta, kullanım alanları günden güne artmaktadır [41].

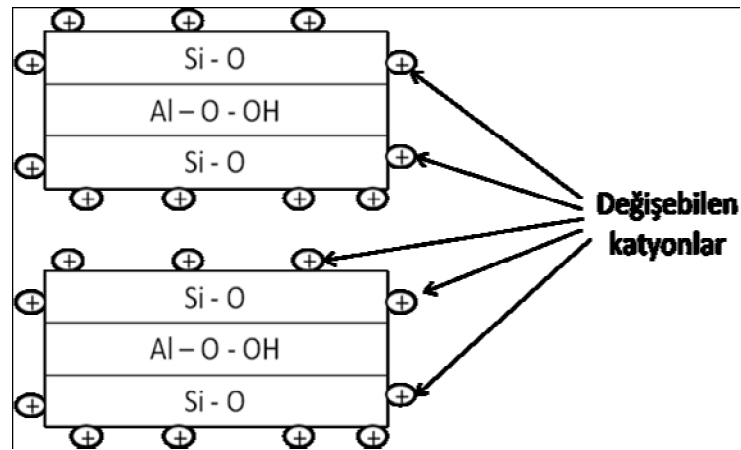
Kalsiyum montmorillonit su ile temasta kendi hacminin 2-3 katı kadar şişer ancak bu oran sodyum montmorillonit de 8-10 kata kadar ulaşabilmektedir. Montmorillonitin tabakalı yapısı ve iyi bir iyon değiştirebilme kapasitesine sahip olması jelleşmesini sağlayan başlıca faktördür. Özellikle montmorillonitin kristal yapısına kolayca girebilen Na^+ iyonlarının etraflarının su tabakaları ile örülerek iyon çapının artması sonucu tabakaların şişerek ayrılması montmorillonitin jelleşmesini sağlar [41].

2.4.2.1. Montmorillonitin Kristal Yapısı

Tüm simektit grubunda olan killer gibi montmorillonitte 2:1 tabakalıdır. Montmorillonitler $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ formülünden türetilirler. Montmorillonitin kristal yapısı İki düzgün dörtyüzlü (silika) tabaka arasında bir düzgün sekizyüzlü (gibsit) tabakası olan birim hücrelerin üst üste gelmeleriyle oluşurlar. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını olanaklı kılar. Tetrahedral tabakadan çıkan dördüncü oksijen atomu oktahedral tabaka tarafından ortak kullanılır. Bu yaprak tabakaların birbirlerine iyonik bağlarla bağlı olmasına neden olur.

Alumina ve silika tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın tekrarlanan birim tabakalar birbirine zayıf Van Der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Bu yüzden sulu ortamlarda su molekülleri ve organik moleküller tabakalar arasına kolayca girip birim hücrelerin genişlemesine yani kilin şişmesine neden olabilirler.

Birim hücrelerin içindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler. Al^{+3} yerine Fe^{+2} , Mg^{+2} , Li^{+2} gibi iyonlar veya Si^{+4} yerine Al^{+3} iyonunun gelmesi ile yapıların elektriksel dengeleri bozulur ve pozitif yük eksikliğinden dolayı yüzeyler negatif yüklü olur. Kenar yüzeyler ise kırık bağlardan dolayı pozitif yüklüdür (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Montmorillonitin kristal yapısı

2:1 kil minerali adsorpsiyon, inorganik katyonlarla ve katyonik bileşenlerle iyon değişimi, organik katyonlarla iyon değişimi, inorganik ve organik anyonlarla bağlanma, organik bileşenler aşılama, asitlerle reaksiyon, tabakalar ve parçacıklar arası polimerizasyon, fiziksel uyarımlar gibi metotlarla modifiye edilebilirler.

İki silikat tabakası arası mesafe 1-2 nm arasında değişir. Organik materyallerin değişimi silika tabakaları arası mesafeyi artırır ve iki tabaka arası ilişkiyi azaltır hatta keser ve nanoboyutta montmorillonit-organik kompozitler oluşturur. Bu tür inorganik-organik hibrid tasarımları oldukça gelişmiş özelliklere yol açar [41].

2.4.2.2. Montmorillonitin Karakteristik Özellikleri

Montmorillonitin kristal yapısını oluşturan tetrahedral ve oktahedral yapıların içinde bulunan katyonlar olan Al^{+3} ve Si^{+4} birbirleriyle yer değiştirebilir. Bu tip yer değiştirmeye izomorf yer değiştirme denir. Bu yer değiştirmeler sonucunda katyonların farklı yük miktarlarından dolayı buldukları yapılarda elektriksel yük dengeleri bozulur ve pozitif yük fazlalıkları oluşur. Bu durum tabakaların yüzeylerinin negatif olarak yüklenmesine neden olur. Negatif yükler, çevrelerinde bulunan katyonları adsorplarlar. Bu katyonlar elektriksel olarak nötrlenmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar, adsorplanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarda yer değiştirebilirler. Bu yüzden bu katyonlara değişebilir katyonlar denilir. En çok görülen değişebilir katyonlar H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Al^{+3} dır. Doğal olarak oluşan simektit grubunun tabakalararası değişebilir katyonları Ca^{+2} dir. Değişebilir katyonlar tabakaların içlerinde değil yüzeylerinde olduklarından temel yapıda herhangi bir değişikliğe neden olmazlar. Montmorillonit ve kaolinit killer inorganik katyonları ve kuaterner amonyum katyonlarının değişimi ile kolaylıkla modifiye edilebilirler.

Montmorillonit için değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin özelliğini ve kolloidallığını etkiler. Bağlı nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişebilme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonların cinsine bağlıdır [41].

Genel olarak monmorillonitlerin tabakaları arası mesaları 1 nm ile 100 nm arasındadır. Killer sulu ortamlarda tabakalarının arasında büyük oranda su molekülleri tutabilmelerinden dolayı parçacık boyutlarının ölçülerinde değişimler gözlenebilir. Değişebilir katyonların cins ve miktarı montmorillonitlerin parçacık boyutlarını etkilemektedir. Örneğin Na-montmorillonit, Ca-montmorillonite oranla daha küçük boyutta parçacık içerir. Killerin tanecik şekli ve büyüklüğü endüstrideki kullanım alanları açısından önemlidir. Partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmaktadır. Saf bir simetit için yüzey alanı $800\text{m}^2/\text{gr}$ 'dır.

Killer yüzeylerinde negatif, kenarlarında ise kırık bağlardan dolayı pozitif yük taşırlar. İyonik yapıda organik malzemeli çözeltilerle karşılaştıklarında moleküllerin negatif uçları killerin pozitif kenarlarına, pozitif uçları ise killerin negatif yüzeylerine tutunurlar. Su molekülleri de dipol özellik gösterdiklerinden dolayı benzer şekilde killer tarafından adsorplanırlar.

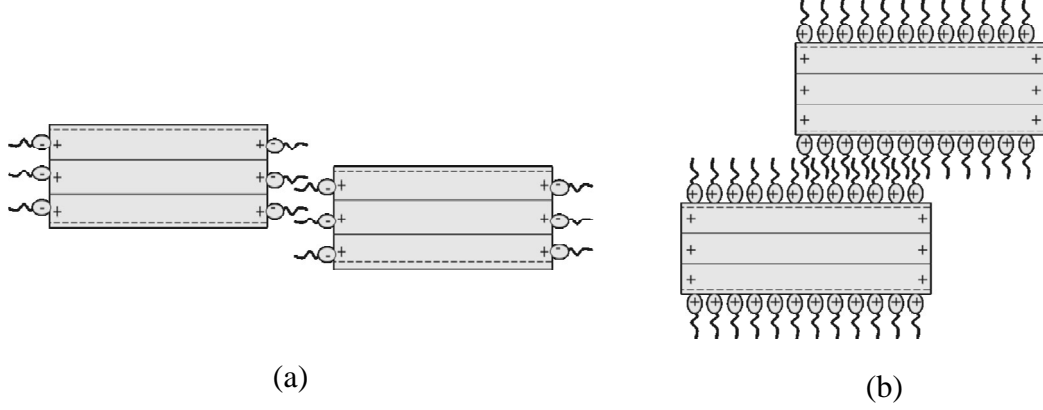
Benzer şekilde değişebilir katyonlar da kilin adsorpsiyon yeteneğini etkiler. Kuru kilde negatif yüzeyler tarafından tutularak sistemi nötrleyen katyonların yanı sıra ortamda fazla olan katyonlar sulu ortamlarda serbest kalırlar ve difüze olma eğilimi gösterirler ancak bu eğilim taneciğin kendi elektrik alanı tarafından sınırlanır [41].

Kil partikülleri ile yüzey aktif maddelerin etkileşimlerinde; partiküllerin şekli, büyüklüğü, yüzey yükleri, içerdikleri değişebilir katyonlar ve yüzey aktif maddelerin yüklü (anyonik ve katyonik) veya yüksüz olmaları, molekül ağırlıkları, taşıdıkları grupların hidroliz dereceleri önemli parametrelerdir.

Yüzey aktif maddelerin kil tarafından adsorpsiyonu sonucunda kümelenme miktarı, emilimin azalması, toplanma gibi yüzey özelliklerinin değişimine de yol açabilirler. Yukarı da da belirtildiği gibi uzun alkil zincirleri olan kuaterner amonyum katyonları tarafından etkileşen kil minerallerine organofilik kil adı verilir.

Yüzey aktif madde molekülleri kendi yapılarına göre montmorillonitlerin negatif yüklü yüzeylerine tutunup net negatif yüzey yükünün değerini değiştirebilir ya da

montmorillonitlerin tekrarlanan birim tabakaları arası boşluklarına girerek montmorillonitin şişerek genişlemesine yol açabilirler (Şekil 2.12) [41].



Şekil 2.12: a) Anyonik yüzey aktif madde ile montmorillonit etkileşimi
b) Katyonik yüzey aktif madde ile montmorillonit etkileşimi

2.5. SİLİKA

Yerküreyi kaplayan kum tanelerinin çoğu silika yapısındadır. Farklı boyutlardaki silika partikülleri ilgili öncü bileşikler tarafından hazırlanır. Nanoboyutlu silikanın hazırlanması kaynaklarda [48,49] ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Genellikle farklı morfoloji ve boyutlarda nanopartikülleri hazırlamak için tetraetoksisilan (TEOS) öncü olarak kullanılır. Kullanılan öncü kaynaklar doğada bulunma miktarlarına göre aşağıda sıralanmıştır.



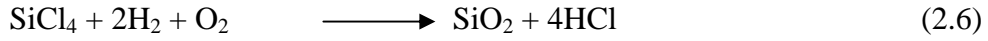
Nano boyutlu silika hazırlamak için iki yöntem vardır. Bunlardan biri kuru metot (gaz fazı metodu) diğeri ise yaş metotdur. Kuru ve yaş metotlardaki partikül boyutları tamamen farklıdır. Kuru metotla daha küçük partikül boyutlu (40 nm den az) silika elde edilir.

Günümüzde silika başlıca kaplama, mühendislik plastikleri, araba lastikleri ve elektronik bileşenleri gibi birçok alanda kullanılır. Nanoteknoloji nedeniyle Çin'deki silika kullanımı her geçen gün artmaktadır. Bu rakam 2001 yılında 5000 ton kadardı [50].

2.5.1. Silika Üretimi

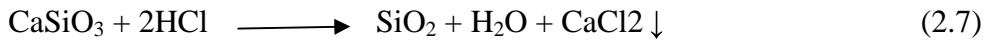
Silikanın hazırlanması için TEOS, Na₂SiO₃, CH₃SiCl₃ ve SiCl₄ gibi reaktifler veya öncü bileşikler gereklidir [51]. Doğru reaktif seçimi silika kalitesinin ve işlevinin gereksinimlerine dayanır. Gaz fazı metodu veya yaş metodun kullanımı uygulamaya bağlıdır.

Gaz fazı metodunun esası silika öncü bileşiklerinin oksijen ve hidrojen gazı atmosferinde yanmasına dayanır. Bu yanma prosesi aşağıdaki gibidir.



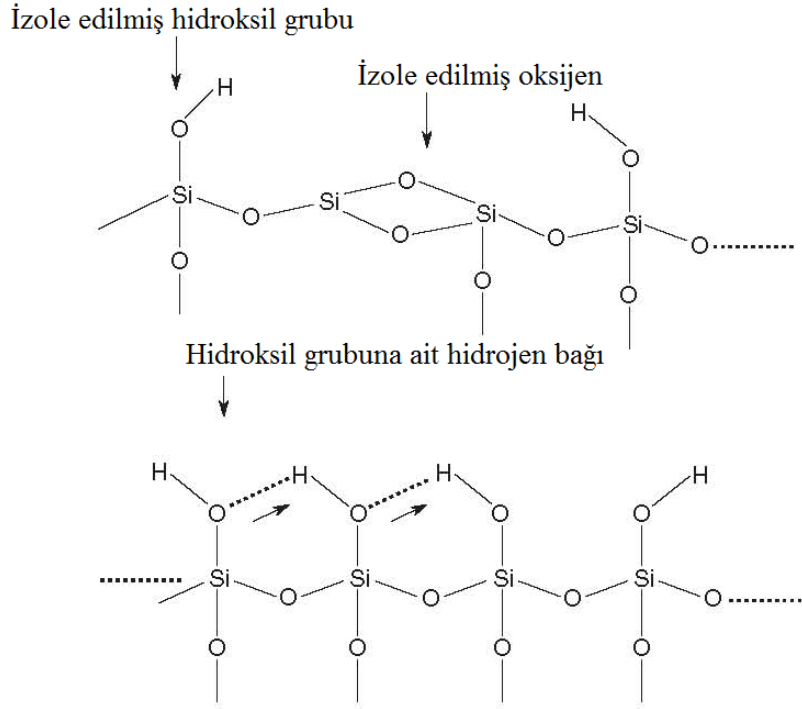
Yanma prosesinde fırın sıcaklığı 1000-1200°C 'ye ulaşır. Bu yöntemle 20 nm boyutunda silika parçacıkları elde edilir.

İkinci yöntem ise amonyak veya amin gibi bir çöktürücü ile nanoparçacıkların agregasyonunu sağlamaktır. İlk olarak, silika nanoparçacık hazırlamak için Na₂SiO₃ veya CaSiO₃'den biri hidroklorik asid ile aşağıda belirtilen şekilde reaksiyona sokulur.



Çöken CaCl₂ ayrılır, ve sonra çöktürücü reaktifi silika agregaları elde etmek için silika süspansiyon karışımına ilave edilir. Bir kaç kez yıkadıktan sonra saflandırılmış silika parçacıkların agregaları elde edilir.

Nano yüzey örtü maddelerindeki nano yapı ve şebeke yapısı nanoparçacık silika durumunda üç boyutlu konformasyon zincir yapısı şeklinde olup aşağıdaki gibidir [52].



Şekil 2.13: Nano yüzey örtü maddelerindeki nano yapı ve şebeke yapısı

Nano boyuttaki SiO_2 içeren yüzey örtü maddelerinde kullanılan nm- SiO_2 'nin özellikleri silika parçacığın şeklinin küresel olması veya yüzey adsorpsiyonu için uygun gözenekli parçacık olmasına göre değişmektedir. Örneğin yüzey alanı birinci durumda $160 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ iken ikinci durumda $640 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, yüzeydeki hidroksil grupları birinci durumda %36 iken, ikinci durumda %48'dir [52].

Günümüzde ise silika parçacıkları elde edebilmek için en çok sol-gel yöntemi ve başlangıç bileşiği olarak da TEOS kullanılmaktadır.

Sol-gel yönteminin prensibi kolloid kimyası esasına dayanmaktadır. Sentezde katı ham maddeler (genellikle anorganik materyal) seçilmiş olan çözücüde çözülerek kontrol edilen şartlar altında (sıcaklık ve basınç) homojen çözelti içerisine aktarılır. Takiben dispers olmuş faz benzer şekilde kontrol edilen şartlarda gel haline transfer olur. Kolloidal parçacıklar 1000-1 nm boyut aralığında oluşur. Prosesin aşamalarında solun oluşumu katı parçacıkların süspansiyon oluşturmasıyla başlar takiben çöktürüye aktarma ve çözünmemiş parçacıkların filtrasyonu şeklinde devam eder. Büyük parçacıkların çözündürülmesinden sonra ince parçacıklar seçilen çöktürücünün ilave edilmesiyle çöktürülür. Çözünmemiş parçacıklar fraksiyonu süzülüp uzaklaştırılırken

filtre edilmiş ve agrega olmuş parçacık jel orijinal ince parçacıklar haline ayırır. Homojen bir sol bu adımlar kullanılarak elde edilmektedir.

Sol-gel sentezinin diğer bir uygulaması mikroemülsiyon şeklinde olmaktadır. Bu sistemde nanoparçacık sol sistem içerisine yüzey aktif madde ilave edilmektedir. Yüzey aktif madde nanoparçacığın üzerinde eş-anlı bir kaplama oluşturur, bu şekilde oluşan yapı nanoparçacık çekirdek-kabuk kolloid benzeri yapı olarak adlandırılır. İç kısım olan çekirdek nanoparçacıktan ibaret olup kabuk ise yüzey aktif madde kabuğudur.

Mikroemülsiyon uygulaması küçük çaplı, dar boyutsal dağılımlı ve geniş spesifik yüzey alanına sahip parçacıkların hazırlanması için üstün bir yaklaşımdır. Bu yöntemin başlıca gereksinimleri mikroemülsiyonun uygun bir şekilde dizayn edilmesidir. Bu ise, uygun çöktürme sisteminin ve ekonomik uygulama şartlarının sağlanması ile başarılır. Mikroemülsiyonun bileşimi başlıca nanomateryal öncü bileşik (precursor) (organik reaktifler yani metal alkol yapısında bileşik), yüzey aktif maddeler ve onlara uygun katkı maddeleridir. Organik reaktifler için mikroemülsiyonun büyük bir çözünürlük kapasitesi yani daha iyi bir mikroemülsiyon nanoparçacıkların yüksek verimle elde edilmesi için önemlidir. Mikroemülsiyon sistem hazırlandıktan sonra nanoparçacıkların hazırlanması şartlarını kontrol etmek için önlemler alınmalıdır. Bu önlemler parçacık boyutlarını kontrol etmek için sistemin pH değerini, su/yüzey aktif madde bağıl oranını kontrol eder. Mikroemülsiyon uygulaması ile elde edilen nanoparçacıklar yukarıda da belirtildiği gibi çekirdek-kabuk yapısına sahiptirler. W/O (su/yağ) mikroemülsiyon sistemlerinde sentetik SiO₂ parçacıkları 30-70 nm aralığında değişen boyutlara sahiptir. Silika parçacık boyutlarının kararlılığı ve son boyut dağılımı başlıca su, yüzey aktif madde konsantrasyonu ve yüzey aktif madde özellikleri gibi faktörlerden etkilenirler. Dar aralıklı disperse olmuş silika nanoparçacıklar üç bileşenli W/O (su/yağ) mikroemülsiyon sisteminde veya ağırlıkça %29 amonyak/hekzan/noniyonik yüzey aktif maddeden oluşan sistemde TEOS'un hidrasyonu ile elde edilmektedir. Noniyonik yüzey aktif madde poli(oksietilen) veya nonil fenil yapısında olup moleküler yapısı:

$R-Ar-(OCH_2CH_2)_x-OH$ burada R= -C₉H₁₉, -C₁₂H₂₃, Ar= fenil gruplarıdır. R=-C₉H₁₉ olduğunda yukarıdaki molekül NP_x şeklinde gösterilir ve x her yüzey aktif madde molekülündeki oksietilenin ortalama sayısını göstermektedir.

Yüzey aktif madde olarak NP-6 kullanıldığında SiO_2 parçacıklarının ortalama boyutları 40-50 nm, NP-5 kullanıldığında 35-70 nm ve NP-4 kullanıldığında ise 26-43 nm olarak elde edilir. Yapılan araştırmalar W/O sisteminde su/yüzey aktif madde molar oranı 1.3-1.4 olarak kullanıldığında dar dağılımlı minimum boyutlarda SiO_2 parçacıklarının elde edildiğini göstermiştir. SiO_2 elde etmek için emülsiyon hazırlamada NP-4 veya NP-6 en çok kullanılan yüzey aktif maddelerdir [52].

Endüstriyel ölçekli sol-gel prosesi ile nanoparçacık üretiminde anorganik ham maddeler, organik bileşikler ve katkılar reaksiyon kabına veya otoklava yerleştirilir. Karışım karıştırılarak sonuçta sol adını verdiğimiz homojen süspansiyon çözelti meydana gelir. Takiben bu sol süspansiyonu ısıtma ile veya gerekli ise basınç uygulama ile jel haline dönüşür. Takiben oluşan jel doğrudan püskürtme ile kurutma ünitesine yollanarak süper ince toz elde edilir. Bu arada spesifik uygulamalar için gerekli olan reaktiflerle yüzey işlemleri de gerçekleştirilir [52].

2.5.2.Doğal Ortamda Oluşan Silika Tozları

Silika tozları üretim yöntemlerine göre sınıflandırılır.

Uçucu toz halindeki (pulverize) jeller: Xerogellerin öğütülmesi veya mikronize edilmesiyle oluşur.

Küresel (spheroidal) jeller: silisik asit ve colloidal sol'un jellenmeden önce ince parçalara ayrılmasıyla elde edilir. Bu şekilde elde edilen jellerin yapıları aynı şartlar altında oluşturulan kütesel jellere benzer. Damlacıklar havada asılı kalabilir ve kuruyabilir veya bu damlacıklar su içinde sertleşebilir. Damlacıklar koloidal silikanın su fazında aglomerasyonu da elde edilebilir.

Çöktürülmüş (precipitated) silika: Silika parçacıklarının sulu ortamda koagüle edilip, yıkanıp, kurutulup toplanmasıyla oluşturulur. Koagülasyon; yüksek tuz konsantrasyonu veya amonyak, su ile karışabilen çözücüler, çeşitli organik malzemeler gibi koagulantlar tarafından etkilenir. Parçacıklar 5-10 nm'den daha büyüktür, birbirleriyle olan bağları zayıftır, "open packed" şartlarında aniden kırılabilir ve yağ gibi küçük parçalara ayrılabilir.

Aerosil veya pyrogenic silika: Bu tozlar silikanın yüksek sıcaklıklarda yoğunlaşmasıyla oluşturulur. Silika buharı a) SiO_2 'nin buharlaşmasıyla b) SiO_2 'nin tekrar oksitlenmiş uçucu SiO 'ya indirgenmesiyle c) Klorit veya ester gibi uçucu silica bileşiklerinin oksitlenmesiyle d) SiF_4 'ün buhar fazı hidroliziyle üretilir.

Yaprak/tabaka veya plaka şeklinde (phyllasilicas/leaflike veya lepidoidal/scalelike silikalar: En az bilinen ve tanımlanabilenlerdir. Genellikle kat kat veya levha şeklindedir.

Alüminasilikat anyonları: Daha büyük katyon değişim kapasitesi ve katyon aktivitesiyle daha güçlü anyonik yüzey sağlamak için silika yüzeyine karıştırılabilir.

Son zamanlarda düzgün bölünmüş silikalarla ilgili çeşitli görüşler teknolojinin bazı alanlarıyla orantılı olarak gelişmektedir [53].

2.6. NANOPARÇACIK KATKILI SU ESASLI AKRİLİK EMÜLSİYONLARIN ELDESİ VE YÜZEY ÖRTÜ MADDESİ OLARAK KULLANILMASI İLE İLGİLİ KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tez çalışması ile ilgili olarak yapılan kaynak araştırmasında; yüzey örtü maddesi amaçlı kullanılabilen ve başlıca silika ve kil gibi nanoparçacık katkılı su esaslı akrilik polimerleri içeren emülsiyonların üretimine ve yüzey örtü özelliklerinin incelenmesine ait çalışmaların bulunup bulunmadığı incelenmiştir.

Tıgılı ve arkadaşları tarafından; poliakrilat latekslerin sentezi ve karakterizasyonu konulu çalışmada etil akrilat (EA), butil akrilat (BA), metil akrilat (MA), metil metakrilat (MMA) monomerlerinden emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak homo ve kopolimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen latekslerin film oluşturma ve kuruma özelliklerini, partikül boyutlarını, yüzey yük yoğunlukları incelenerek termal analizler ile yapıları aydınlatılmıştır [1].

Mizuni ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; doğayla dost üstün performanslı ve duvar boyası olarak kullanılabilir poliakrilat (MMA, n-BA ve metakrilik asit monomerlerinden oluşan) ve nanoboyutlu silika partikülleri içeren yeni nanokompozit emülsiyonlar geliştirilmiştir. Elde edilen nanokompozit emülsiyonlara parlaklık, yüzey sertliği, adhezyon ve çözücü direnci testlerini uygulanarak sonuçlar aynı şartlarda hazırlanan katkısız emülsiyonlar ile karşılaştırılmıştır [2].

Çaykara ve arkadaşlarının bir çalışmasında; iki farklı yöntemle poliakrilik asit-silika kompozitleri elde edilmiştir. Üretim yönteminin kompozitlerin termal özellikleri üzerine etkisini incelenerek polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin karıştırma metodu ile hazırlananlara göre daha üstün özellikler gösterdiği belirtilmiştir [3].

Wada ve arkadaşları; koloidal silika ve akrilik reçine emülsiyonlarından hazırlanan organik-inorganik kompozit materyallerin özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada koloidal silika inorganik komponent olarak kullanılarak, metil metakrilat (MMA), 2-etil heksil akrilat (2-EHA), metil akrilat (MA) ın ters emülsiyon polimerizasyonu ile akrilik reçineleri, MMA, 2-EHA, MA ve 3-metakriloksipropil trimetoksi silan (3-MOPTMOS) in çekirdek-kabuk (core-shell) emülsiyon polimerizasyonu ile silan hibritli akrilik reçineleri hazırlanmıştır. Çeşitli oranlarda koloidal silikanın kompozit filmlerdeki dağılımları SEM ve TEM analizleri ile incelenerek koloidal silikanın organik-inorganik kompozit filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır [4].

Kommona ve arkadaşları bir çalışmalarında; metil metakrilat (MMA), butil akrilat (BA) ve akrilik asit (AA) in emülsiyon terpolimerizasyonunu incelemişlerdir. Tam otomatik pilot tipi reaktörlerde gerçekleştirilen polimerizasyonda oluşan polimerin camsı geçiş sıcaklığı, kopolimer kompozisyonu, ortalama partikül boyutu ve polimerizasyon hızı üzerine anyonik surfaktan konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu ve polimerizasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır [5].

Chen ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir araştırmada ; çeşitli (metil metakrilat ve trimetilolpropan trimetakrilat) akrilik monomerleri ile nano boyutlu silika içeren organik-inorganik hibrit filmler sentezlenerek filmlerdeki silika içeriğinin artmasıyla ısıl kararlılıklarında artış olduğu belirtilmiştir [6].

Parouti ve arkadaşları; MMA/BA/AA terpolimerizasyonu ile elde edilen emülsiyonların özelliklerini değerlendirerek, polimerizasyon sıcaklığının anyonik yüzey aktif madde ve başlatıcı konsantrasyonunun, polimerizasyon hızı, ortalama partikül boyutu, kopolimer kompozisyonu ve camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkilerini incelemişlerdir [7].

Naghash ve arkadaşları; emülsiyon kopolimerizasyonu ile trietoksivinilsilan (TEVS) içeren vinil asetat/2-etilheksilakrilat (2-EHA) kopolimerleri hazırlamışlardır. Polimerizasyon metakrilik asit (MAA) ve başlatıcı olarak amonyum peroksidisulfatın (APS) varlığında 80° de gerçekleştirilmiştir. Oluşan kopolimerler FTIR ile karakterize edilmiş, kopolimerlerin termal özellikleri TGA ve DSC kullanılarak, morfolojisi ise SEM analizi ile incelenmiştir. Silikon modifiye VAc-akrilik kopolimerlerin özellikleri üzerinde sıcaklık, karıştırma hızı, başlatıcı ve silikon konsantrasyonlarının etkisi araştırılmış ve elde edilen kopolimerlerin emülsiyon boyalarında bağlayıcı olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [8].

Kim ve arkadaşları; emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile polimetilmetakrilat (PMMA)/kil nanokompozitleri hazırlamışlardır. Polimer matrisinde kil dağılımını karakterize etmek için XRD ve TEM analizleri kullanmıştır. %10 luk Na-MMT içeren eksfoliyeli nanokompozitleri başarıyla hazırlamışlardır. Katkısız PMMA ile karşılaştırıldığında PMMA / kil nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının daha yüksek olduğunu belirtilmiştir [9].

Özgümiş ve arkadaşları bir çalışmada, iki adımda yeni bir tip Si içeren akrilik reçine hazırlamışlar ve onların yüzey örtü malzemeleri olarak kullanımlarını araştırmışlardır. Çalışmada ilk olarak reaktif polisiloksan Z-6018 ile 2-hidroksietilmetakrilatın (2-HEMA) toluende N₂ atmosferinde 110°C de reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Takiben serbest radikal katılma polimerizasyonu ile metil metakrilat (MMA) ve etil akrilat (EA) gibi farklı akrilik ester monomerleri farklı mol oranlarında kullanılarak Si-içeren akrilik reçineleri elde edilmiştir. Ürünler FTIR, TGA ve DSC teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ürünlerden hazırlanan filmlerin yüzey örtü özellikleri de incelenerek tüm filmlerin elastik, parlak veya yarı parlak, kuruma ve

yapışma özelliğine sahip oldukları, su dayanımının ve etil akrilat içeren reçinelerden hazırlanan filmlerin alkali dayanımının mükemmel olduğu belirtilmiştir [10].

Özgümiş ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir araştırmada ise, silikon modifiye akrilik reçineler sentezlenmiş ve onların bazı film özelliklerini araştırmışlardır. İlk olarak, 2-hidroksietilmetakrilat (2-HEMA) ile reaktif polisiloksan (Z-6018) nın kondenzasyon reaksiyonu ile makromer (MC) sentezlenmiştir. Takiben elde edilen MC'yi farklı mol oranlarında 2-dimetilaminoetil metakrilat ile reaksiyona sokarak yeni silikon akrilik reçineleri elde edilmiştir. Ürünlerin karakterizasyonu FTIR, DSC ve TGA teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu reçinelerin termal olarak kararlı polimerler ve bunlardan hazırlanan tüm filmlerin elastik, yarı parlak, mükemmel kuruma ve yapışma özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir [11].

Pabuççu tarafından yapılan tez çalışmasında akrilik monomer esaslı kopolimer ve terpolimerleri içeren sulu emülsiyonların üretimleri ve ayakkabı boyasında bağlayıcı reçine olarak kullanılmasının etkileri incelenmiştir [12].

Zhang ve arkadaşları, nano-SiO₂ partiküllerin bulunması veya bulunmaması durumlarında hidrofilik hidroksil monomeri (akrilik asit ve 2-hidroksietil metakrilat) içeren emülsiyon polimerizasyonu üzerine çalışmışlardır. Çalışmada Nano-SiO₂ seviyesi, pıhtıdaki çekirdek monomer kompozit değişimi, partikül boyutu ve monomer dönüşümü incelenmiştir. Nano-SiO₂ varlığında partikül morfolojisi TEM tekniği ile incelenmiştir. Polimerizasyon sıcaklığının 65°C'den 80°C'ye yükselmesiyle ise nano-SiO₂ bulunmadığı durumda partikül boyutunun arttığı, nano-SiO₂ ilavesi ile azaldığı belirtilmiştir [13].

Zhu ve arkadaşları bir araştırmalarında, bazı emülsiyon tipi latekslerin yetersiz olan UV dayanımı ve su direnci özellikleri üzerine çalışmışlardır. Süspansiyon polimerizasyon ile poli(stiren-butilakrilat-akrilik asit) (PSBA) ile silikayı graftlayarak hibrit nanopartikülleri hazırlamışlardır. PSBA filmlerinin su direnci, mekanik özellikleri, UV koruması, termodinamik özellikleri ve ara yüzey yapışmasına PSBA-g-silika hibrit nanopartiküllerinin etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, %1.5 PSBA-g-silika hibrit

nanopartikül içeren dolguların arayüzey yapışma özellikleri, UV dayanımı, su direnci ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştiğini ortaya çıkarmıştır [14].

Park ve arkadaşları; n-butil akrilat, metil metakrilat ve n-butil metakrilat akrilik monomerleri ile 3-metakriloksipropiltrimetoksilan (MPTS) ı kullanarak silikon akrilik kopolimerleri sentezlemişlerdir. Elde ettikleri kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının 30°C civarında olduğu MPTS içeriklerinin ise ağırlıkça % 10, 20 ve 30 arasında değiştiği belirtilmiştir. Ağırlıkça %30 MPTS içeren silikon akrilik reçinelerinin hava etkilerine karşı mükemmel dayanım gösterdiği de belirtilmiştir [15].

Yang ve arkadaşları; metil metakrilat ve butil akrilatı, C=C içeren silan başlama ajanı varlığında kopolimerize ederek butil asetat içinde hidroksil silikon yağıyla (HSO) graftlamışlardır. Silikon graftlı akrilik kopolimerlerin yüzey özellikleri ve yapıları FTIR, NMR ve X-Ray fotoelektron spektrometresi (XPS) ile karakterize edilmiştir [16].

Tamai ve arkadaşları; akrilik polimer/silika organik-inorganik hibrit emülsiyonları sol-jel prosesi ve ters emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Çalışmada yüksek çözücü dirençli hibrit filmleri elde etmek için silan bağlama ajanı olarak metakriloksipropiltrioksilan kullanılmıştır. Polimer partiküllerinin çapraz bağlı çekirdek yapısı ve silan başlama ajanı içeren kabuk yapısının yüksek çözücü direncine ulaşmada önemli rol oynadığı da belirtilmiştir [17].

Nawani ve arkadaşları; aktif geçiş metal iyonları (TMI) ile organo kili modifiye etmişler ve etilen vinil asetat (EVA) kopolimer nanokompozitleri hazırlamışlardır. Çalışmada bu nanokompozitlerin morfolojisi, termal ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Oluşan nanokompozitlerin önemli bir ölçüde ısı kararlılığı ve alev geciktirme özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir [18].

Leiza ve arkadaşları, ağırlıkça % 1.5 Na-MMT içeren sulu fazda metil metakrilat ve butil akrilatın emülsiyon polimerizasyonu ile ağırlıkça %30 katı içeriğe sahip ince tabakalar halinde ayrılmış (exfoliated) yapıları nanokompozitler elde etmişlerdir. Elde edilen bu nanokompozit latekslerin Na-MMT'in harmanlanması ile elde edilen latekslerden çok

daha iyi mekanik, termal ve geçirgenlik özelliklerine sahip olduğu ortaya koyulmuştur [19].

Yukarıda belirtilen çalışmalardan da görüldüğü gibi, yapılan kaynak araştırmasında yaklaşık son 10 yılda, bu tezle sunulan çalışmada gerçekleştirilen EA/BA/MMA monomerlerinden hazırlanan terpolimeri içeren su esaslı akrilik emülsiyonların silika ve MMT nanoparçacık katkıları içermesi durumunda emülsiyonun yüzey örtü özelliklerinin nasıl etkilendiğinin incelenmesine ait bilimsel araştırmayı içeren hiç bir çalışmaya rastlanmamıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Terpolimerin üretiminde kullanılan monomer bileşikleri; Metil Metakrilat (MMA), Etil Akrlat (EA) “purum” kalitede Merck ürünü, Butil Akrlat (BA) ise Aldrich ürünü olup, vakum altında döner buharlaştırıcı sistemde taze destillendikten sonra kullanıldı.

Merck ürünü Amonyum Persülfat (APS) polimerizasyon başlatıcısı olarak, Merck ürünü Sodyum Bikarbonat (NaHCO_3) polimerizasyonda tampon bileşiği olarak, Merck ürünü Sodyum Klorür (NaCl) ise emülsiyondan terpolimeri çöktürerek ayırmak için kullanıldı.

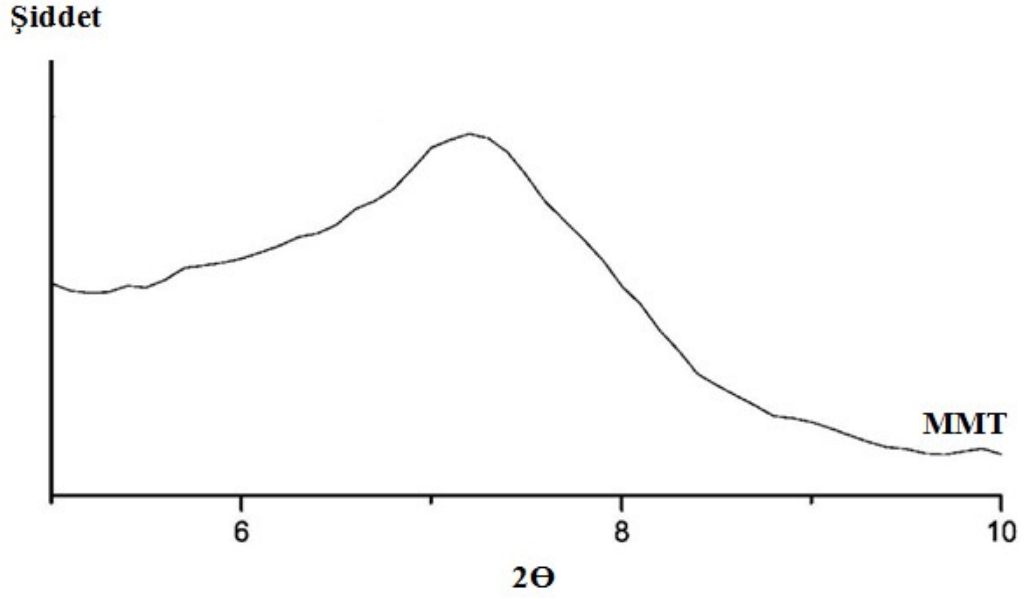
Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörler; noniyonik emülgatör Nonil Fenol 10 (NP-10) Dow Corning ürünü, anyonik emülgatör Hostapur SAS 30 (H-SAS 30) ise Clariant ürünüdür.

Nanoparçacık katkı emülsiyon hazırlanmasında kullanılan nanokatıklar; Montmorillonit (MMT) Tokat Reşadiye bölgesine ait olup İ.Ü.Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümünden, silika ise (silica fume) Etibank Tesislerinden (Antalya) temin edilmiştir. MMT ait XRD grafiği Şekil 3.1’de, silikanın özellikleri ise Tablo 3.1’de görülmektedir.

Nanoparçacık içeren emülsiyonları hazırlamak için yukarıda belirtilen silika ve MMT aşağıda Bölüm 3.2.3 ve Bölüm 3.2.4.’de belirtildiği gibi suda süspansiyon haline getirilerek kullanıldı.

Karşılaştırma emülsiyon (KE) örneği olarak piyasadan temin edilen TS 5556 ya uygun özellikteki su esaslı akrilik polimer emülsiyon Clariant ürünü Mowilith DM 772 kullanıldı. Ürünün teknik özellikleri; katı madde miktarı $\%46\pm 1$, Tg değeri 25°C (DIN 53 765, DSC, ısıtma hızı $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$)

Denemelerin tümünde kullanılan su destile sudur.



Şekil 3.1: MMT'e ait XRD grafiği

Tablo 3.1: Silikanın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fiziksel özellikleri		Kimyasal kompozisyonu (ağırlıkça %)						
Spesifik ağırlığı (Mg/m ³)	Spesifik yüzeyi (m ² /kg)	çözünür SiO ₂	çözünmez kısım	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
2.21	26000 (BET)	75.54	17.46	1.00	2.00	1.50	0.70	0.40

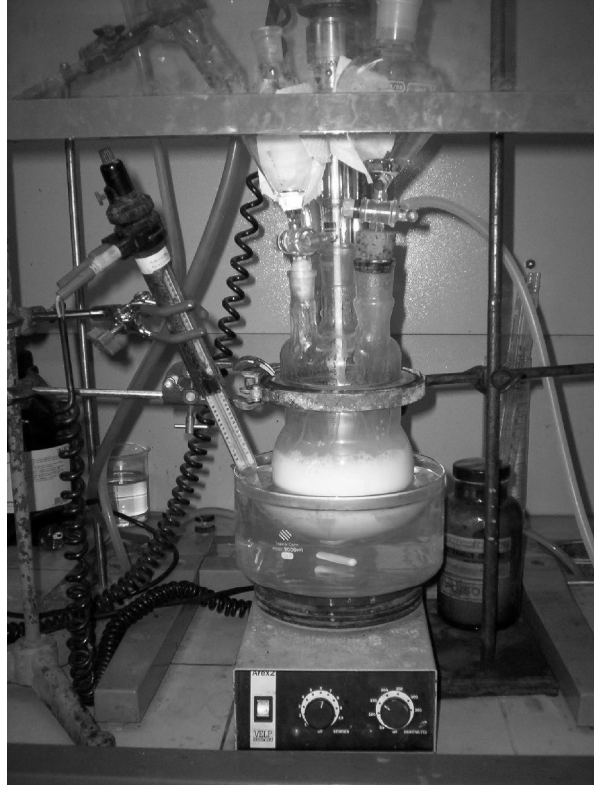
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.2.1. Su Esaslı Akrilik Terpolimer İçeren Emülsiyonun Elde Edilmesi Yöntemi

Su esaslı akrilik terpolimer içeren emülsiyon (E), serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre ve klasik emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak elde edildi [12]. Polimerizasyon esnasında topaklanmanın olmadığı ve saklama koşullarında kararlı olarak kalabilen emülsiyon elde edebilmek için gerekli reaksiyon şartlarını saptamak amacıyla, başka deyişle reaksiyon şartlarının optimizasyonu için ön denemeler yapıldı. Bunların sonucunda silika ve kil nano parçacık katkılı emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan su esaslı akrilik terpolimeri içeren emülsiyon aşağıda belirtilen yöntemle elde edildi.

Emülsiyonun hazırlanmasında kullanılan reaksiyon sistemi Şekil 3.2’de görüldüğü gibi ısı kontrollü manyetik karıştırıcı-ısıtıcı sistemi üzerinde bulunan su banyosu içerisinde yerleştirilmiş 1 litrelik 5 boyunlu şifli cam reaksiyon balonu ve aksesuarlarından oluşmuştur. Sistem reaksiyon ortamını karıştırabilmek için mekanik karıştırıcı sistemine bağlı olan, teflondan yapılmış yarım ay şeklindeki cam karıştırıcı girişini, reaksiyon ortamından monomer ve suyun buharlaşmasını önlemek için geri soğutucu girişini, polimerizasyonun inert atmosferde gerçekleşmesini sağlamak için gaz girişini, monomer karışımını ve başlatıcı çözeltisini porsiyonlar halinde reaktör balonuna yükleyebilmek için ise 2 adet damlatma hunisini içermektedir.

Reaktöre su, H-SAS 30 anyonik emülgatör, NP 10 noniyonik emülgatör ve NaHCO_3 ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 'a kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta içerisinde ağırlıkça %15 EA/ %32.5 BA/ %52.5 MMA olacak şekilde hazırlanan monomer karışımı ve başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfat çözeltisi ortama kademeli olarak ilave edilerek reaksiyona devam edildi. İlaveler sırasında sıcaklık düşmesi meydana geldiği için tekrar reaksiyonun gerçekleştirildiği sıcaklığa ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı çözeltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon durdurularak soğutuldu. Takiben elde edilen beyaz renkli süt görünüşündeki kararlı emülsiyon analizler ve daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere kapalı bir kap içerisinde saklandı.



Şekil 3.2: Su esaslı akrilik terpolimer içeren emülsiyonun elde edilmesinde kullanılan reaksiyon sistemi

3.2.2. Emülsiyondan Terpolimerin Ayrılması Yöntemi

Akrilik terpolimerin yapısının aydınlatılması, bazı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla uygulanacak FTIR ve DSC analizlerinde kullanmak için, emülsiyona doymuş tuz çözeltisi ilave edilerek terpolimer çöktürülerek ayrıldı. Takiben süzüldü ve destile suyla süzüntüde klorür kontrolü yapılarak klorür kalmayınca kadar yıkandı. Katı terpolimer vakum etüvünde 35°C’de kurutuldu.

3.2.3. Silika Nanoparçacık İçeren Emülsiyonların Hazırlanması Yöntemi

Silika nanoparçacık içeren emülsiyonları (Si-E) hazırlamak için; öncelikle toz halindeki silika destile su içerisinde ultrasonik karıştırıcı kullanılarak homojen bir şekilde dağıtıldı. Elde edilen süspansiyon bir ölçü kabına aktarılarak, iri parçacıkların çökmesi için bekletildi. Bu süspansiyonun stabil olan orta fazından içerisinde monomer miktarına göre ağırlıkça %1, 1.5, 2, 3, 5 ve 10 silika olacak şekilde alınan kısımlar Bölüm 3.2.1’de belirtildiği gibi elde edilmiş olan E ve karşılaştırma amacıyla KE

emülsiyon örneklerine ilave edildi. Takiben etkin bir karıştırma ile emülsiyon örnekleri ile süspansiyon örneklerinin homojen bir şekilde karışması sağlandı.

3.2.4. MMT İçeren Emülsiyonların Hazırlanması Yöntemi

MMT içeren emülsiyonları (MMT-E) hazırlamak için de yukarıda Bölüm 3.2.3'de belirtilene benzer şekilde; öncelikle toz halindeki MMT destile su içerisinde ultrasonik karıştırıcı kullanılarak homojen bir şekilde dağıtıldı. Elde edilen süspansiyon bir ölçü kabına aktarılarak, iri parçacıkların çökmesi için bekletildi. Bu süspansiyonun stabil olan orta fazından içerisinde monomer miktarına göre ağırlıkça %1, 1.5, 2, 3, 5 ve 10 MMT olacak şekilde alınan kısımlar Bölüm 3.2.1'de belirtildiği gibi elde edilmiş olan E ve karşılaştırma amacıyla KE emülsiyon örneklerine ilave edildi. Takiben etkin bir karıştırma ile emülsiyon örnekleri ile süspansiyon örneklerinin homojen bir şekilde karışması sağlandı.

3.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.3.1. Filmlerin Hazırlanması

Yüzey örtü maddesi özelliklerini incelemek için, elde edilen emülsiyon örnekleri asetonla temizlenen ve boyutu 10x15 cm olan cam levhalar üzerine 100µ luk Erichsen marka aplikatörle tatbik edilerek filmler çekildi. Takiben bu levhalar oda sıcaklığında 72 saat bekletilerek kurutulduktan sonra aşağıda belirtilen standart testler uygulandı. Bazı testler durumunda ise fırınlama sonundaki özelliklerini incelemek için, filmler 120°C'de 1 saat fırınlandıktan sonra da testler uygulandı.

3.3.2. Filmlere Uygulanan Testler

3.3.2.1. Kuruma Derecesi [54]

Kuruma derecesi, 20±2°C'de ve 60±5 % bağıl nem içeren ortamda DIN 53 150 standartlarına göre sonuç veren Erichsen 415/E kuruma derecesi sistemi kullanılarak tayin edildi. Kontroller 5., 10., 15., dakikalarda ve 15 dakikadan sonra her 15 dakikada bir yapıldı. Sonuçlar standarda göre 1-7 aralığında değişen kuruma derecesine karşılık gelen sayılar ile belirtildi.

3.3.2.2. Sertlik [55]

Sertlik, $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ve $60\pm 5\%$ bağıl nem içeren ortamda DIN 53 157 standartlarına göre sonuç veren König Sarkacı kullanılarak tayin edildi. Sarkacın, iki parlatılmış tungsten karbür bilyası film üzerinde 6° açı ile salınma bırakılıp, 3° lik açığı aşmadığı ana kadar geçen süre saniye olarak belirtildi. Bu test Bölüm 3.3.1 'de belirtilen fırınlanlama işleminden sonra da tekrarlandı. Sonuçlar König saniyesi cinsinden verildi.

3.3.2.3. Yapışma (Adezyon) [56]

Yapışma derecesi Erichsen GS 10 tipi şebeke kesicisi kullanılarak ASTM D3359-76 (cross-cut test) standartlarına göre gerçekleştirildi. GS 10 tipi şebeke kesiciyle cam levhalar üzerindeki filmlerde kareler oluşturulup fırça ile süpürüldü. Kalan karelere göre sonuçlar % yapışma olarak verildi.

3.3.2.4. Parlaklık [57]

Filmlerin parlaklıkları TS 4318 EN ISO 2813 ve ASTM 523 standartlarına göre Dr. Lange ve BYK Gardner parlaklık ölçme cihazları ile 20° , 60° ve 85° 'lik geliş açıları kullanılarak tayin edildi. Uygulanan standart test yöntemine göre; parlaklık değerleri; parlak yüzey örtü maddelerinde en az 80, yarı mat boyalarda en az 70, mat boyalarda en çok 10 olmalıdır.

3.3.2.5. Su Dayanımı [58]

Su dayanımı testi ASTM 1647-59'a göre uygulandı. Tüm filmler $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ve $60\pm 5\%$ bağıl nem içeren ortamda destile su içerisinde 18 saat bekletildikten sonra çıkarıldı. Plakaların kontrolü sudan çıkınca, 20 dakika ve 1 saat sonra yapıldı. Filmlerde meydana gelen değişiklikler, şeffaf, beyaz, bulanık ve buruşma ifadeleri kullanılarak belirtildi.

3.3.2.6. Çözücü Dayanımı Dayanımı [2]

2cmx2cm boyutlarındaki gazlı bez parçaları çözümlerin (methanol, toluene, etil asetat, aseton) içlerine batırıldıktan sonra film yüzeyine yerleştirildi ve üzerleri kapatıldı. $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de yarım saat bekletildi. Filmlerin çözücülere olan direnci değişme yok (+), şişme (\pm) ve çözünme (-) şeklinde belirtildi

3.3.2.7. Çevre Şartlarına Dayanımı [2]

Çevre şartlarına dayanım (wet-dry and heat cycle test) testi 3 adımda yapıldı. İlk olarak test örnekleri 18 saat $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de su banyosunda bekletildi. Takiben soğutucuda 3 saat $-20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de bekletildikten sonra $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde 3 saat bekletildi. Bu işlem 10 defa

tekrarlandı. Sonuçlar film yüzeyinde oluşan değişime göre çatlama, soyulma ve şişme ifadeleri ile veya herhangi bir değişme yoksa iyi şekilde belirtildi.

3.3.2.8. Katı Madde Miktarı Tayini [59]

Emülsiyon polimerizasyonu sonucu elde edilen emülsiyonun deneysel olarak katı madde miktarlarının belirlenmesi için darası belirlenmiş alüminyum folyodan yapılmış küçük kaplar içerisine, yaklaşık 1 g emülsiyon mümkün olduğunca buharlaşma olmadan hassas terazide tartıldı. (m_1). İçine emülsiyon tartılan kaplar, $105\pm 2^\circ\text{C}$ 'de etüvde 2 saat bekletilerek emülsiyondaki suyun tamamının buharlaşması sağlandı. Takiben alüminyum kaplar desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu, daha sonra tekrar tartıldı (m_2). Tartım sonuçlarına göre emülsiyonun deneysel katı madde miktarı %'si aşağıdaki Eşitlik 3.1'e göre hesaplandı.

$$\% \text{ Katı Madde (KM)} = [(m_1) - (m_2) / (m_1)] 100 \quad (3.1)$$

Yukarıda belirtilen tüm filmlere uygulanan testlerin sonuçları aşağıda Bölüm 4.5'de karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1-4.14'de sunulmuştur.

3.4. KULLANILAN CİHAZLAR

3.4.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Bölüm 3.2.2'de belirtildiği şekilde emülsiyondan çöktürülerek ayrılmış terpolimerin karakterizasyonu için, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi kullanıldı. FTIR analizleri Digilab Excalibur-FTS 3000 MX model FT-IR cihazı ile gerçekleştirildi.

FTIR analizleri, örnek/KBr oranı 1/200 olacak şekilde seyreltilerek hazırlanmış tabletler kullanılarak, $400\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedildi.

3.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter DSC)

DSC analizi ile terpolimerin camsı geçiş sıcaklığı T_g değeri saptandı. DSC analizleri, Perkin Elmer Diamond DSC cihazında gerçekleştirildi. DSC analizi: 20 mg örnek ile, 20°C /dakika ısıtma hızı kullanılarak 0°C den yaklaşık 80°C a kadar azot akımı altında ısıtma şeklinde gerçekleştirildi.

3.4.3. Ultrasonik Karıştırıcı

Silika nanoparçacık ve MMT içeren sulu süspansiyonların hazırlanmasında Bandelin Sonopuls GM 2200 model ultrasonic karıştırıcı kullanıldı.

3.4.4. Mekanik Karıştırıcı

Reaksiyon ortamının karıştırılmasında Yellowline OST Basic model mekanik karıştırıcı kullanıldı.

3.4.5. Isıtıcı

Reaksiyon ortamının ısıtılması için Yellowline MSC Basic C model ısıtıcı kullanıldı.

3.4.6. Hassas Terazî

Tüm tartımlar 0.1 mg hassasiyetli Denver Instrument marka APX-200 model terazide yapıldı.

3.4.7. Etüv

Hazırlanan filmlerin fırınlanması için 0-250°C aralığında çalışan Heraeus marka etüv kullanıldı.

3.4.8. Vakum Etüvü

Terpolimerin kurutulması için Memmert marka vakum etüvü kullanılmıştır. Cihazın çalışma aralığı 0-200 °C'dir.

4. BULGULAR

4.1. SU ESASLI AKRİLİK TERPOLİMER İÇEREN EMÜLSİYONUN ELDE EDİLMESİNE AİT DENEME

Su esaslı akrilik terpolimer içeren emülsiyon (E) yukarıda Bölüm3.2.1’de belirtilen yöntemle göre aşağıdaki deneme ürünü olarak elde edildi.

4.1.1.Deneme 1

Reaksiyon kabında 45 g su azot gazı akımı altında 600 devir/dakika sabit hızla karıştırılırken , içerisine 0.08 g NP-10 noniyonik emülgatör, 0.08 g H-SAS 30 anyonik emülgatör ve 0.06 g sodium bikarbonat karışımı ilave edildi ve 80 °C’ a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 6 g EA/13 g BA/21 g MMA dan oluşan monomer karışımının bir kısmı ve takiben 0.04 g amonyum persülfat /15 g su dan oluşan başlatıcı çözeltisinin bir kısmı ilave edildi. Reaksiyon karışımının sıcaklığı 80 ±1⁰C’da kontrollü olarak sabit tutuldu. Bu sıcaklıkta geriye kalan monomer karışımı ve başlatıcı çözeltisi birbirine paralel olarak porsiyonlar halinde yaklaşık 3 saat 20 dakikada ilave edildi. Aynı sıcaklıkta ve karıştırma hızında yaklaşık 40 dakika daha reaksiyona devam edildi. Beyaz süt görünümündeki stabil emülsiyon (E) reaksiyon kabında soğutularak kapalı bir kap içerisinde analizler ve uygulamalar için saklandı.

4.2. SİLİKA NANOPARÇACIK İÇEREN EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASINA AİT DENEMELER

Çalışmada, silika nanoparçacık içeren emülsiyonların (Si-E) hazırlanması için Deneme 1 ürünü emülsiyon E ve özelliklerini karşılaştırma amacıyla ise KE kullanıldı.

Bölüm 3.2.3’de ayrıntı olarak belirtildiği şekilde, E kullanılarak içerisindeki monomer miktarına göre ağırlıkça %1, 1.5, 2, 3, 5 ve 10 silika nanoparçacık içeren 6 adet 1Si-E, 1.5Si-E, 2Si-E, 3Si-E, 5Si-E ve 10Si-E emülsiyonları, hazırlandı.

Sonuçları karşılaştırmak amacıyla aynı denemeler KE kullanılarak tekrarlandı. Böylece KE kullanılarak da yine 6 adet silika nanoparçacık içeren 1Si-KE, 1.5Si-KE, 2Si-KE, 3Si-KE, 5Si-KE ve 10Si-KE emülsiyonları hazırlandı.

4.3. MMT İÇEREN EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASINA AİT DENEMELER

Çalışmada, MMT içeren emülsiyonların (MMT-E) hazırlanması için Deneme 1 ürünü E ve özelliklerini karşılaştırma amacıyla ise KE kullanıldı.

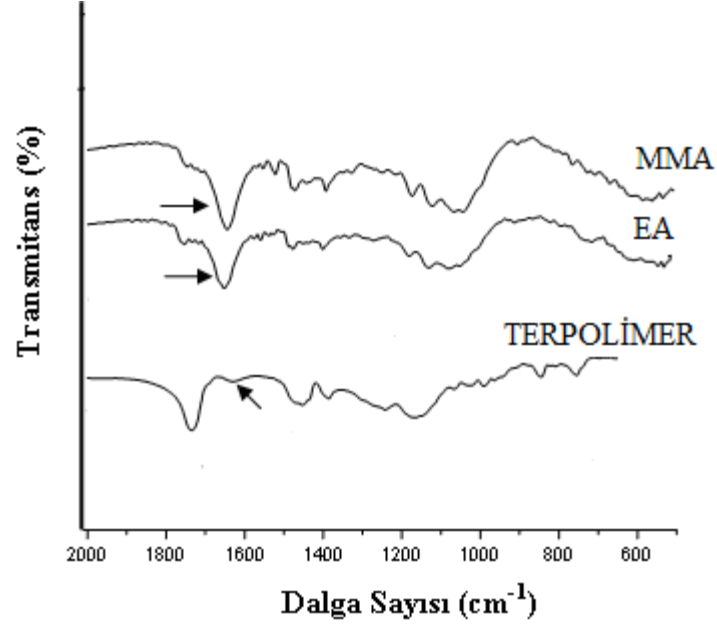
Bölüm 3.2.4'de ayrıntı olarak belirtildiği şekilde, E kullanılarak içerisindeki monomer miktarına göre ağırlıkça % 1, 1.5, 2, 3, 5 ve 10 MMT içeren 6 adet 1MMT-E, 1.5MMT-E, 2MMT-E, 3MMT-E, 5MMT-E ve 10MMT-E emülsiyonları hazırlandı.

Elde edilen sonuçları karşılaştırmak amacıyla aynı denemeler KE kullanılarak tekrarlandı. Böylece KE kullanılarak da yine 6 adet MMT içeren 1MMT-KE, 1.5MMT-KE, 2MMT-KE, 3MMT-KE, 5MMT-KE ve 10MMT-KE emülsiyonları hazırlandı.

4.4. EMÜLSİYONDAN ÇÖKTÜRÜLEREK AYRILAN TERPOLİMERE UYGULANAN ANALİZ SONUÇLARI

4.4.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları

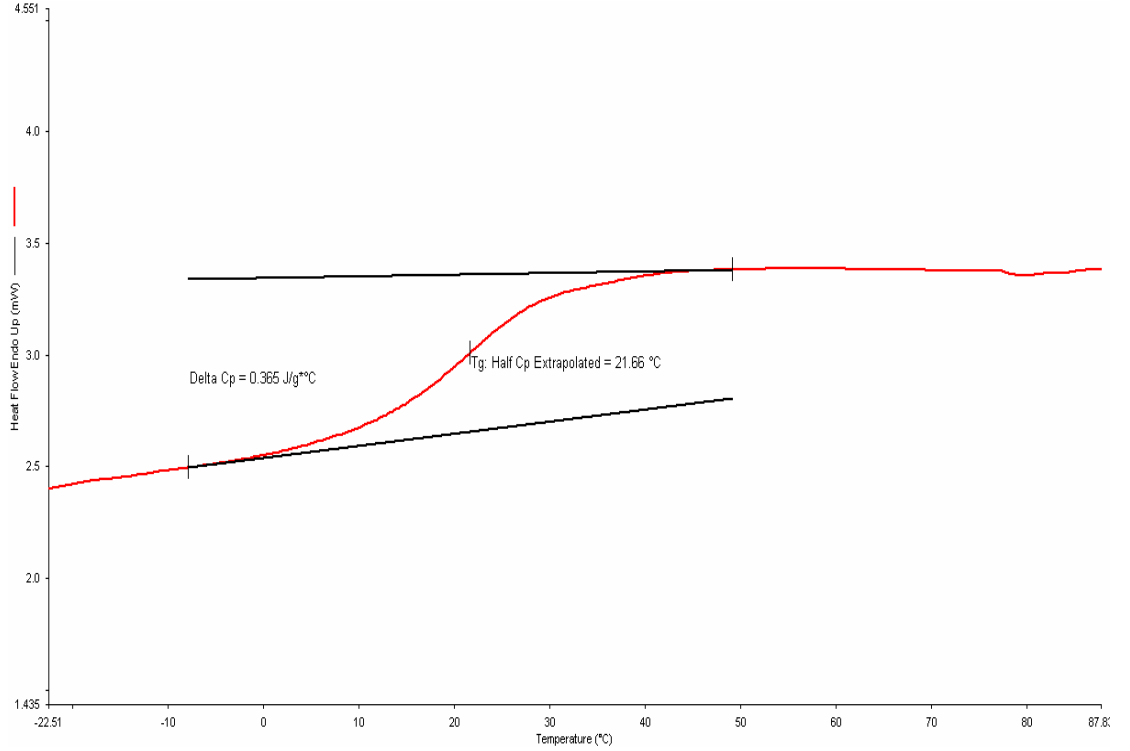
Bölüm 4.1.1'de belirtil diği şekilde elde edilen Deneme 1 ürünü emülsiyondan (E) çöktürülen terpolimerin FTIR analizi Bölüm 3.4.1.'de belirtildiği şekilde gerçekleştirildi. Terpolimerin spektrası monomerlerin spektrası ile karşılaştırmalı olarak aşağıda Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Terpolimere ve monomerlere ait FTIR spektra

4.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi Sonuçları

Bölüm 3.2.2’de belirtildiği şekilde emülsiyondan çöktürülen terpolimerin DSC analizi Bölüm 3.4.2’de belirtildiği şekilde gerçekleştirildi. Analize ait grafik aşağıda Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: Terpolimere ait DSC grafiği

4.5. EMÜLSİYONLARDAN HAZIRLANAN FİMLERE UYGULANAN TEST SONUÇLARI

Çalışmada elde edilen E, Si-E, MMT-E emülsiyonlarından, sonuçları karşılaştırmak için piyasadan sağlanan KE, bundan hazırlanan Si-KE ve MMT-KE emülsiyonlarından Bölüm 3.3.1.'de belirtildiği şekilde hazırlanan filmlere Bölüm 3.3.2.'de ayrıntılı olarak belirtilen standart testler uygulandı.

4.5.1. Kuruma Derecesi Testi Sonuçları

Filmlere uygulanan kuruma derecesi testi sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1'de sunulmuştur. Katkılı emülsiyon tipleri için hazırlanan filmler kendi grubunda aynı kuruma özellikleri gösterdiğinden tabloda bu gruplar için, grup simgesi altında tek sonuç gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Silika nanoparçacık ve MMT katkının emülsiyonların kuruma derecesi üzerindeki etkisi

SÜRE	KURUMA DERECESİ					
	E	Si-E	MMT-E	KE	Si-KE	MMT-KE
5 dak.	1	1	1	1	1	1
10 dak.	7	5	6	1	1	1
15 dak.		6	7	1	1	1
30 dak.		6		1	4	1
45 dak.		6		4	4	1
60 dak.		6		4	4	4
1 saat 15 dak.		7		5	4	4
1 saat 30 dak.				5	4	4
1 saat 45 dak.				6	5	5
2 saat				6	5	5
2 saat 15 dak.				6	5	5
2 saat 30 dak.				6	5	5
2 saat 45 dak.				6	5	5
3 saat				6	5	5
3 saat 15 dak.				6	6	6
3 saat 30 dak.				6	6	6
3 saat 45 dak.				6	6	6
4 saat				6	6	6
4 saat 30 dak.				6	6	6
5 saat				6	6	6
5 saat 30 dak.				6	6	6
6 saat				6	6	6
6 saat 30 dak.				6	6	6
7 saat				6	6	6
7 saat 30 dak.				6	6	6
8 saat				6	6	6
24 saat				6	6	6
48 saat				7	6	6
72 saat					6	6
1 hafta					7	7

4.5.2. Sertlik Testi Sonuçları

Filmlere uygulanan sertlik testi sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’de sunulmuştur. Sertlik testi tablolardan da görüldüğü gibi Bölüm 3.3.1.’de belirtildiği gibi filmler fırınlandıktan sonra da uygulandı.

Tablo 4.2: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların sertlik özellikleri üzerindeki etkisi

	E’den Hazırlanan Filmler							KE’den Hazırlanan Filmler						
	E	1Si-E	1.5Si-E	2Si-E	3Si-E	5Si-E	10Si-E	KE	1Si-KE	1.5Si-KE	2Si-KE	3Si-KE	5Si-KE	10Si-KE
Fırınlanmadan önce Sertlik (König saniyesi)	105	120	170	185	195	190	190	90	116	118	122	112	117	103
Fırınlandıktan sonra Sertlik (König Saniyesi)	79	76	74	62	55	82	55	106	119	122	124	115	121	115

Tablo 4.3:MMT katkının emülsiyonların sertlik özellikleri üzerindeki etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1MMT-E	1.5MMT-E	2MMT-E	3MMT-E	5MMT-E	10MMT-E	KE	1MMT-KE	1.5MMT-KE	2MMT-KE	3MMT-KE	5MMT-KE	10MMT-KE
Fırınlanmadan önce Sertlik (König samiyesi)	105	146	161	163	171	173	173	90	92	94	102	95	96	96
Fırındanktan sonra Sertlik (König Samiyesi)	79	140	155	161	169	170	170	106	107	108	113	107	109	109

4.5.3. Yapışma (Adhezyon) Testi Sonuçları

Filmlere uygulanan yapışma testi sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de sunulmuştur.

Tablo 4.4: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların yapışma özellikleri üzerindeki etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1Si-E	1.5Si-E	2Si-E	3Si-E	5Si-E	10Si-E	KE	1Si-KE	1.5Si-KE	2Si-KE	3Si-KE	5Si-KE	10Si-KE
Yapışma (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tablo 4.5: MMT katkının emülsiyonların yapışma özellikleri üzerindeki etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1MMT-E	1.5MMT-E	2MMT-E	3MMT-E	5MMT-E	10MMT-E	KE	1MMT-KE	1.5MMT-KE	2MMT-KE	3MMT-KE	5MMT-KE	10MMT-KE
Yapışma (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	40	35	35

4.5.4. Parlaklık Testi Sonuçları

Filmlere uygulanan parlaklık testi sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de sunulmuştur.

Tablo 4.6: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların parlaklık özellikleri üzerindeki etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1Si-E	1.5Si-E	2Si-E	3Si-E	5Si-E	10Si-E	KE	1Si-KE	1.5Si-KE	2Si-KE	3Si-KE	5Si-KE	10Si-KE
20° geliş açısı	168	127	135	140	144	132	130	132	130	102	114	105	107	93
60° geliş açısı	142	130	136	137	139	138	136	135	131	116	111	115	117	112
85° geliş açısı	133	117	126	124	127	115	114	107	101	80	94	97	84	74

Tablo 4.7: MMT katkının emülsiyonların parlaklık özellikleri üzerindeki etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1MMT-E	1.5MMT-E	2MMT-E	3MMT-E	5MMT-E	10MMT-E	KE	1MMT-KE	1.5MMT-KE	2MMT-KE	3MMT-KE	5MMT-KE	10MMT-KE
20° geliş açısı	168	85	84	88	82	82	77	132	143	147	131	135	124	72
60° geliş açısı	142	98	93	109	104	91	98	135	140	141	133	133	128	96
85° geliş açısı	133	92	89	98	94	90	87	107	109	111	105	106	103	79

4.5.5. Su Dayanımı Testi Sonuçları

Filmlere uygulanan su dayanımı testi sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da sunulmuştur.

Tablo 4.8: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların su dayanımına etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1Si-E	1.5Si-E	2Si-E	3Si-E	5Si-E	10Si-E	KE	1Si-KE	1.5Si-KE	2Si-KE	3Si-KE	5Si-KE	10Si-KE
Sudan çıkınca	B-	B+	B+	B+	B+	B+	B+	B-	B-	B-	B-	B-	B-	B-
20 dak sonra	B-	YŞ+	YŞ+	YŞ+	YŞ+	YŞ+	YŞ+	B-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-
1 saat sonra	YŞ-	Ş+	Ş+	Ş+	Ş+	Ş+	Ş+	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-

B:Beyaz/Bulanık, YŞ:Yarı şeffaf, Ş:Tümüyle şeffaf, -:Buruşma var, +:Buruşma yok

Tablo 4.9: MMT katkının emülsiyonların su dayanımına etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1MMT-E	1.5MMT-E	2MMT-E	3MMT-E	5MMT-E	10MMT-E	KE	1MMT-KE	1.5MMT-KE	2MMT-KE	3MMT-KE	5MMT-KE	10MMT-KE
Sudan çıkınca	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ+	YŞ+	B-	B-	B-	B-	B-	B-	B-
20 dak sonra	Ş-	Ş-	Ş-	Ş-	Ş-	Ş+	Ş+	B-	B-	B-	B-	B-	B-	B-
1 saat sonra	Ş-	Ş-	Ş-	Ş-	Ş-	Ş+	Ş+	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-	YŞ-

B:Beyaz/Bulanık, YŞ:Yarı şeffaf, Ş:Tümüyle şeffaf, -:Buruşma var, +:Buruşma yok

4.5.6. Çözücü Dayanımı Testi Sonuçları

Filmlere uygulanan çözücü dayanımı testi sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’de sunulmuştur.

Tablo 4.10: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların çözücü dayanımına etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1Si-E	1.5Si-E	2Si-E	3Si-E	5Si-E	10Si-E	KE	1Si-KE	1.5Si-KE	2Si-KE	3Si-KE	5Si-KE	10Si-KE
Metanol	-	-	-	-	-	-	-	±	±	±	±	±	±	±
Toulon	±	±	±	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Etil Asetat	±	±	±	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Aseton	±	±	±	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±

+:Etkilenme yok, ±:Şişmiş, -:Çözünmüş

Tablo 4.11: MMT katkının emülsiyonların çözücü dayanımına etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1MDMT-E	1.5MDMT-E	2MDMT-E	3MDMT-E	5MDMT-E	10MDMT-E	KE	1MDMT-KE	1.5MDMT-KE	2MDMT-KE	3MDMT-KE	5MDMT-KE	10MDMT-KE
Metanol	-	±	±	±	±	±	±	±	-	-	-	-	-	-
Toulol	±	-	-	-	-	-	-	±	±	±	±	±	±	±
Etil Asetat	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Aseton	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±

+:Etkilenme yok, ±:Şişmiş, -:Çözünmüş

4.5.7. Çevre Şartlarına Dayanımı Testi Sonuçları

Filmlere uygulanan çevre şartlarına dayanımı testi sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'de sunulmuştur.

Tablo 4.12: Silika nanoparçacık katkının emülsiyonların çevre şartlarına dayanımına etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1Si-E	1.5Si-E	2Si-E	3Si-E	5Si-E	10Si-E	KE	1Si-KE	1.5Si-KE	2Si-KE	3Si-KE	5Si-KE	10Si-KE
Çevre şartlarına dayanımı	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+

+: Etkilenme yok, -: Film yüzeyinde kılcal çatlaklar var.

Tablo 4.13: MMT katkının emülsiyonların çevre şartlarına dayanımına etkisi

	E'den Hazırlanan Filmler							KE'den Hazırlanan Filmler						
	E	1MMT-E	1.5MMT-E	2MMT-E	3MMT-E	5MMT-E	10MMT-E	KE	1MMT-KE	1.5MMT-KE	2MMT-KE	3MMT-KE	5MMT-KE	10MMT-KE
Çevre şartlarına dayanımı	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	+

+: Etkilenme yok, -: Film yüzeyinde kılcal çatlaklar var.

4.5.8.Katı Madde Miktarı Tayini Sonuçları

Emülsiyonlara uygulanan katı madde miktarı tayini sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 4.14'de sunulmuştur.

Tablo 4.14: Akrilik emülsiyonların katı madde miktarları

AKRİLİK EMÜLSİYON	KMM (%)
E	40
KE	46

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezle sunulan çalışmanın amacı nanokil katkı kullanılmasının klasik su esaslı akrilik emülsiyonun yüzey örtü maddesi özelliklerine etkisini incelemek, kil katkılı yeni nanokompozit emülsiyonun özelliklerini çok kullanılan anorganik bir bileşik olan silika nanoparçacık katkının etkileri ile karşılaştırmaktır. Bunların yanında çalışmada elde edilmiş olan emülsiyonun benzeri bir ticari emülsiyona da aynı nanoparçacık katkılar katılması durumunda yüzey örtü özelliklerinin değişimini incelemektir.

Son 10 yılda yapılan kaynak araştırmasında [1-19] çalışmada elde edilmiş olan nanokil katkılı ve silika katkılı emülsiyonların hazırlanmasına, yüzey örtü maddesi özelliklerinin belirlenmesine ve benzeri ticari bir ürünün özellikleri ile karşılaştırılmasına ait herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla belirtilen husus çalışmanın özgün yönüdür.

Bu tezde sunulan çalışmada iki ana grup çalışma gerçekleştirilmiştir. Birinci gruptakiler su esaslı akrilik terpolimerin eldesi, karakterizasyonuna ait çalışmalardır. Bu amaçla öncelikle metil metakrilat (MMA), butil akrilat (BA), etil akrilat (EA) monomerleri kullanarak su esaslı akrilik emülsiyon elde edilmiştir. Emülsiyondan çöktürülerek ayrılan terpolimer Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Differential Scanning Calorimeter (DSC) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. İkinci gruptaki çalışmalar ise iki adımda gerçekleştirilmiştir. Birinci adım hazırlanan emülsiyona ve karşılaştırmak amacıyla benzeri ticari emülsiyona çeşitli oranlarda silika ve kil bileşiği olarak montmorillonit nanoparçacıkların katılmasıyla yeni nanokompozit emülsiyonların hazırlanmasını içeren çalışmalardır. İkinci adımda ise tüm emülsiyonlardan film hazırlama işlemleri ve standart test yöntemlerini uygulayarak yüzey örtü maddesi özelliklerinin saptanması gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

5.1. SU ESASLI AKRİLİK TERPOLİMERİ İÇEREN EMÜLSİYONUN ELDE EDİLMESİ VE TERPOLİMERİN KARAKTERİZASYONU

Su esaslı akrilik terpolimer içeren emülsiyon EA/BA/MMA monomer karışımı, persülfat tipi başlatıcı, anyonik ve noniyonik emülgatörler kullanılarak sulu ortamda klasik emülsiyon tekniği ile serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre elde edilmiştir [12].

Emülsiyon hazırlamada karşılaşılan ve başlıca sorunlar olan ; reaksiyon esnasında belirli bir süreden sonra meydana gelen topaklanma, elde edilen emülsiyondan yapışabilirliği düşük film oluşması, film oluşmaması çok geç kuruyan filmlerin oluşması veya stabil bir emülsiyonun elde edilememesi gibi durumları gidermek başka deyişle reaksiyon şartlarını optimize etmek için ön denemeler yapılmıştır. Bu ön denemeler sonucunda sabit karıştırma hızında ve monomer karışımının ve başlatıcının reaksiyon ortamına porsiyonlar halinde katıldığı durumda belirtilen sorunların çok aza inebileceği saptanmıştır. Buna göre Bölüm 3.2.1.'de belirtilen şartlarda ve bileşimdeki emülsiyon hazırlamanın uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Su esaslı akrilik emülsiyondaki terpolimerin karakterizasyonu için, terpolimer emülsiyondan Bölüm 3.2.2.'de belirtildiği şekilde tuz çözeltisi ile çöktürülerek ayrılmıştır. Terpolimerin yapısal analizi FTIR tekniği ile ve camsı geçiş sıcaklığı Tg değeri ise DSC tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1.'de verilen FTIR spektradan da görüldüğü gibi MMA ve EA monomerlerinde bulunan vinil grubunun C=C bağının gerilme titreşiminden ileri gelen 1680-1620 cm^{-1} (maksimumu 1630 cm^{-1}) de bulunan [60] keskin absorpsiyon tepesinin şiddetinin terpolimerin spektrasında oldukça azalarak küçük bir omuz haline dönüşmüş olması polimerizasyon reaksiyonunun meydana geldiğini dolayısıyla terpolimerlerin oluştuğuna işaret etmektedir.

Terpolimerin katı madde miktarı %40 (Tablo 4.14) ve DSC analizi sonucunda Tg değeri 21.66⁰C olarak bulunmuştur (Şekil 4.2). Firmadan sağlanan spesifikasyonlara göre KE'ninki ise katı madde miktarı %46 ve Tg değeri de yaklaşık 25⁰C' dır.

5.2. SİLİKA NANOPARÇACIK VE MMT İÇEREN EMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASI VE YÜZEY ÖRTÜ MADDESİ ÖZELLİKLERİ

Silika nanoparçacık katkının emülsiyonun yüzey örtü maddesi özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek için, öncelikle çalışmada elde edilen terpolimer içeren su esaslı akrilik emülsiyon E kullanılarak, 6 adet silika katkılı emülsiyonlar olan 1Si-E, 1.5Si-E, 2Si-E, 3Si-E, 5Si-E ve 10Si-E Bölüm 3.2.3.'de belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Bu emülsiyonların özelliklerini karşılaştırmak amacıyla piyasadan sağlanan benzeri su esaslı akrilik emülsiyon KE kullanılarak 6 adet silika katkılı emülsiyonlar olan 1Si-KE, 1.5Si-KE, 2Si-KE, 3Si-KE, 5Si-KE ve 10Si-KE hazırlanmıştır.

Tabakalı silikat olan kil katkının emülsiyonun yüzey örtü maddesi özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek için ise, kil olarak MMT ve çalışmada elde edilen terpolimer içeren su esaslı akrilik emülsiyon E kullanılarak, 6 adet MMT katkılı emülsiyonlar olan 1MMT-E, 1.5MMT-E, 2MMT-E, 3MMT-E, 5MMT-E ve 10MMT-E Bölüm 3.2.4.'de belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Benzer şekilde bu emülsiyonların özelliklerini karşılaştırmak amacıyla da piyasadan sağlanan edilen benzeri su esaslı akrilik emülsiyon KE kullanılarak 6 adet MMT katkılı emülsiyonlar olan 1MMT-KE, 1.5MMT-KE, 2MMT-KE, 3MMT-KE, 5MMT-KE ve 10MMT-KE hazırlanmıştır.

Takiben elde edilen tüm emülsiyon örneklerinden Bölüm 3.3.1.'de belirtildiği şekilde filmler hazırlanarak, nanoparçacık olarak silika ve kil katkı ilave edilmesinin çalışmamızda elde edilmiş olan klasik yapıdaki su esaslı akrilik emülsiyonun yüzey örtü maddesi özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Bu amaçla da hazırlanmış olan tüm filmlere Bölüm 3.3.2.'de belirtilen standart yüzey örtü maddesi testleri uygulanmıştır. Sonuçlar KE örneğinin özellikleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1-4.14.'de sunulmuştur.

Tablo 4.1.'de emülsiyonların kuruma özellikleri görülmektedir. Katkılı emülsiyon tipleri için tüm emülsiyonların kendi grubu içerisinde aynı kuruma özelliklerine sahip olduğu belirlendi. Tablodan da görüldüğü gibi çalışmada elde edilen su esaslı akrilik emülsiyon E'nin kuruma özellikleri benzeri piyasa ürünü KE'ninkinden daha üstün

olduğu, E'den hazırlanan katkılı emülsiyonların tümünün 10-15 dakika gibi kısa sürede kuruduğu, nanoparçacık katılmasının E'nin kuruma özelliklerine olumsuz bir etki yapmadığı sadece kuruma süresini 5 dakika kadar uzattığı dolayısıyla aynı üstünlüğün Si nanoparçacık ve MMT katılması durumunda da devam ettiği saptandı.

Emülsiyonların sertlik özellikleri Tablo 4.2.-4.3.'de görülmektedir. Çalışmada elde edilen E'den hazırlanan filmin sertliği tablodan da görüldüğü gibi 105, KE'nin ki ise 90 König saniyesi olup hemen hemen birbirlerine benzer sertlik özellikleri göstermektedirler. Bununla birlikte uygulanan standart test yöntemine göre standart camın sertliği 250 saniye olduğundan genelde bu tip su esaslı akrilik terpolimer içeren emülsiyonlar daha esnek filmler oluşturmaktadırlar. Silika nanoparçacık katkı E'den hazırlanan filmlerin sertliğini önemli ölçüde arttırmaktadır ve en yüksek sertlik değeri 3Si-E emülsiyonu durumunda elde edilmiştir (195 König saniyesi). Ancak fırınlama sonrası bu filmlerin sertlik değerlerini önemli ölçüde düşürmektedir. MMT katkı durumunda da benzer şekilde filmlerin sertliklerinde belirgin bir artış olmaktadır. Bunun yanında fırınlama işleminin filmlerin sertliklerine olumsuz bir etkisi olmadığı belirlendi.

Çalışmada hazırlanan emülsiyona (E) silika nanoparçacık ve MMT ilavesinin, bu gruptaki tüm emülyonlardan hazırlanan filmler için %100 olan yüzeye yapışabilme özelliği üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı görüldü (Tablo 4.4). KE durumunda ise MMT ilavesinin %2 ve daha fazla miktarlarda olduğu durumlarda filmin yapışma özelliğinin belirgin bir şekilde azalttığı saptandı (Tablo 4.5).

Silika ve MMT katkıların beklenildiği filmlerin parlaklıklarında azalmaya neden olduğu, MMT katkı durumunda bu azalmanın daha da belirgin olduğu görüldü (Tablo 4.6.-4.7.).Ancak genelde filmlerin sertliği uygulanan testte belirtilen standartlara göre 80 değerinin üzerinde olduğundan çalışmada hazırlanan emülsiyon E'nin nanoparçacık katkılı durumda da parlak özellikte yüzey örtü maddelerinin hazırlanmasında kullanılabileceği belirlendi.

Filmlerin su ve çözücü dayanımı sonuçları Tablo 4.10-4.11. ve Tablo 4.12.-4.13.'de sunulmuştur. E emülsiyonuna silika nanoparçacık katkının, KE emülsiyonuna oranla,

filmlerin su dayanımını belirgin bir şekilde iyileştirdiği görüldü. MMT katkı durumunda ise, beklenildiği gibi bu etkinin daha yüksek MMT kullanıldığı emülsiyonlarda yani 5MMT-E ve 10MMT-E den hazırlanan filmlerde daha belirgin olduğu saptandı.

Filmlerin çözücü dayanımı (Tablo 4.10.-4.11.) Bölüm 3.3.2.6.'da belirtildiği gibi alifatik ve aromatik yapıdaki farklı özellikteki çözücülerde incelenmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi test için seçilen alkol grubu çözücüdeki dayanım emülsiyona silika katılması durumunda iyileşmemiştir ve filmler tamamen çözündüğü görüldü. Yine silika katkı durumunda diğer gruplar için seçilen çözücüler olan ester, keton ve aromatik yapıdaki çözücülerde ise 2Si-E emülsiyonundan hazırlanan filmler hariç diğer filmlerin şişme davranışını korudukları saptandı. MMT katkı durumunda ise, E emülsiyonundan hazırlanan filmlerin KE'den hazırlananlara göre seçilen alkol grubu çözücüdeki dayanımının belirgin olarak iyileştiği, filmlerin çözünmeyip sadece şişme özelliği gösterdiği, buna karşın aromatik grupta seçilen çözücü olan toluene dayanmadığı dolayısıyla filmlerin çözündüğü belirlendi. Bunun yanında yine MMT katkı durumunda silika katkıya benzer şekilde ester ve keton grubunda seçilen çözücülerde filmlerin şişme özelliklerini korudukları görüldü.

Tablo 4.12.-4.13.'de filmlerin çevre şartlarına karşı dayanımı görülmektedir. E emülsiyonuna %1 gibi düşük bir oranda silika katılmasının filmlerin çevre şartlarına dayanımını son derece iyileştirdiğini, bu etkinin KE emülsiyonu durumunda ise ancak iki misli miktarda (%2) olduğu durumda meydana geldiği saptandı. MMT katkı durumunda ise filmlerin çevre şartlarına dayanımındaki iyileşme silika katkıya göre daha yüksek oranlarda; E emülsiyonu durumunda %5, KE emülsiyonu durumunda ise %3 oranında kullanıldığında görüldü.

5.3. SONUÇLAR

Çalışmada elde edilen çevre dostu su esaslı akrilik emülsiyon E'ye anorganik yapıdaki katkıları; silika ve kil bileşiği olan MMT nanoparçacıkların katılmasının emülsiyonun yüzey örtü maddesi özellikleri üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında:

- Her iki katkının emülsiyonun üstün olan kuruma özelliklerini olumsuz etkilemediğini sadece kuruma süresini 5 dakika kadar uzattığı,

- Her iki katkı durumunda da sertliği yüksek filmlerin elde edildiği, standart sertliğe göre daha esnek yapıda oldukları ancak silika katkının fırınlanma sonucunda sertlikte düşmeye neden olduğu,
- Her iki katkının da emülsiyonun üstün olan yapışma özelliğini olumsuz etkilemediği,
- Her iki katkının da emülsiyonun parlaklığında beklenen azalmaya neden olduğu, silika katkının MMT katkıya göre filmlerin parlaklığına daha az etki ettiği, ancak her iki katkı durumunda da çalışmada elde edilen emülsiyondan parlak filmler elde edildiği,
- Her iki katkının da, silika durumunda daha az miktarlarda kullanıldığında bile, filmlerin suya dayanımını belirgin bir şekilde arttırdığı,
- Silika katkı durumunda filmlerin toluen, aseton ve etilasetata dayanımının %2 oranında kullanıldığı durumda yüksek olduğu, MMT katkının ise %1 oranında kullanılması durumunda bile filmlerin metanole dayanımını iyileştirdiği,
- Çalışmada elde edilen E emülsiyonunun ve KE karşılaştırma emülsiyonun çevre şartlarına karşı dayanımlarının son derece düşük olduğu belirlendi. Ancak silika katkının %1 gibi düşük bir oranda, MMT katkının ise daha yüksek miktarlarda %3-5 oranında kullanılması ile emülsiyon E ve KE' den çevre şartlarına karşı son derece dayanıklı çevre dostu yüzey örtü maddesi özelliklerine sahip filmler elde edildiği saptandı.

KAYNAKLAR

- [1] TIĞLI, R.S., EVREN, V., 2005, Synthesis and characterization of pure poly(acrylate) latexes, *Progress in Organic Coatings*, 52(2005), 144–150.
- [2] MİZUTANİ, T., ARAİ, K., MİYAMOTO, M., KİMURA, Y., 2006, Application of silica-containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance, *Progress in Organic Coatings*, 55(2006), 276–283.
- [3] ÇAYKARA, T., GÜVEN, O., 1998, Effect of Preparation Methods on Thermal Properties of Poly(acrylic acid)/Silica Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 891-896.
- [4] WADA, T., UNUI, K., URAGAMI, T., 2006, Properties of Organic–Inorganic Composite Materials Prepared from Acrylic Resin Emulsions and Colloidal Silicas, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2051–2056.
- [5] PAROUTI, S., KAMMONA, O., KIPARISSIDE, C., BOUSQUET, J., 2003, A Comprehensive Experimental Investigation of the Methyl Methacrylate/Butyl Acrylate/Acrylic Acid Emulsion Terpolymerization, [Polymer Reaction Engineering](#), 11(4), 829-853.
- [6] YU, Y.Y., CHEN, W.C., 2003, Transparent organic-inorganic hybrid thin films prepared from acrylic polymer and aqueous monodispersed colloidal silica, *Materials Chemistry and Physics*, 82(2003), 388-395.
- [7] PAROUTI, S., KAMMONA, O., KIPARISSIDES, C., BOUSQUET, J., 2004, A Comprehensive Experimental Investigation of the Methyl Methacrylate/Butyl Acrylate/Acrylic Acid Emulsion Terpolymerization, [Polymer Reaction Engineering](#), 11(4), 829 – 853.
- [8] NAGHASH, H.J., MALLAKPOUR, S., MOKHTARIAN, N., 2005, Synthesis and characterization of silicone-modified vinyl acetate-acrylic emulsion copolymers, *Progress in Organic Coatings*, 55(2006), 375–381.
- [9] YEOM, E.H., WOO, N.K., 2004, Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites by Emulsifier-Free Emulsion Polymerization, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 425, 363-369.
- [10] KÜÇÜKOĞLU, E., ACAR, I., İYİM, T.B., ÖZGÜMÜŞ, S., 2006, A Novel Type of Si-containing Acrylic Resins: Synthesis, Characterization, and Film Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 104(2007), 3324–3331.
- [11] ÖZGÜMÜŞ, S., İYİM, T.B., ACAR, I., KÜÇÜKOĞLU, E., 2006, Synthesis of novel silicone modified acrylic resins and their film properties, *Polymer for Advanced Technologies*, 18(2007), 213–219.

- [12] PABUÇÇU, M.F., 2007, *Yapay ve doğal derilerden üretilen ayakkabılarda kullanılabilir yeni tip polimerleri içeren boyaların elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [13] ZHANG, F.A., YU, C.L., 2007, Acrylic emulsifier-free emulsion polymerization containing hydrophilic hydroxyl monomer in the presence or absence of nano-SiO₂, *European Polymer Journal*, 43(2007), 1105–1111.
- [14] ZHU, A., CAI, A., YU, Z., ZHOU, W., 2007, Film characterization of poly(styrene-butylacrylate-acrylic acid)–silica nanocomposite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 322(2008), 51–58.
- [15] [Park, H.S.](#), [Yang, I.M.](#), [Wu, J.P.](#), [Kim, M.S.](#), [Hahm, H.S.](#), 2001, Synthesis of Silicone-Acrylic resins and their applications to superweatherable coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, 81(2001), 1614-1623.
- [16] JUN, Y., SHUXUE, Z., BO, Y., LIMIN, W., 2005, The preparation and surface properties of silicone-grafted acrylic copolymer coatings, *High Performance Polymers*, 17(1), 85-102.
- [17] MITSURU, W., TOSHIYUKI, T., 2006, Acrylic polymer/silica organic-inorganic hybrid emulsions for coating materials: Role of the silane coupling agent, *Journal of Polymer Science*, 44(16), 4736-4742.
- [18] NAWANI, P., DESAI, P., LUNDWALL, M., GELFER, M.Y., HSIAO, B.S., RAFAILOVICH, M., FRENKEL, A., TSO., A.H., GILMAN, J.W., KHALID, S., 2006, Polymer nanocomposites based on transition metal ion modified organoclays, *Polymer*, 48, 827-840.
- [19] DIACONU, G., PAULIS, M., LEIZE, J.R., 2007, Towards the synthesis of high solids content waterborne poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/montmorillonite nanocomposites, *Polymer*, 49(2008), 2444–2454.
- [20] CHRISTOPHER, D., ANDERSON, D., ERIC, S. D., 2000, *Emulsion Polymerisation and Applications of Latex*, Emulsion Polymers Institute, 1-8559557-381-9.
- [21] WICKS, Z. W., JONES, F. N., PAPPAS, S. P., 1992, *Organic Coating: Science and Technology*, 1.edition, John Willey&Sons, New York.
- [22] www.temelkimya.com/tr/index.php/teknikmakaleler/akriliklateksmastikler.html [Ziyaret Tarihi 15 Aralık 2008].
- [23] KAYA, F., 1983, *Plastikler Katkı Maddeleri ve İşleme Metodları*, Kipaş Dağıtımçılık, İstanbul.
- [24] GÜNDÜZ, G., 2004, *Boya el kitabı*, Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul.

- [25] MARK, H., MCKETTA, J., OTMER, J.J., 1957., *Encyclopa of Chemical Technologies*, John Wiley&Sons Inc., Second Ed., New York.
- [26] SAÇAK, M., 2005, *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitapevi, Ankara, 975-8895-82-6.
- [27] HARKINS, W. D., 1947, *A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization*, J.Chem.Phy., 1428-1444.
- [28] FRANCİS, M.H., JACQUELINE, I.K., 1986, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2. Edition, 0471809489-9780471809487.
- [29] BAYSAL, B., 1994, *Polimer Kimyası*, Odtü Yayınları, Ankara.
- [30] VANDERHOFF, J. W., 1985, *Mechanism of Emulsion Polymerization*, J.Polym.Sci.Polym.Symp., 72, 161-198.
- [31] ULLMAN, F., 1993, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 3527201548-9783527201549.
- [32] HARKINS, W.D., 1945, *A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization*, J.Chem.Phy., 13(9), 381-382.
- [33] BLACKLEY, D.C., 1975, *Emulsion Polymerization Theory and Practice*, John Wiley&Sons, New York-Toronto, 14-243.
- [34] SMITH, W.V., EWART, R.H., 1948, *Kinetics of Emulsion Polymerization*, J.Chem.Phy., 16(6), 592-599.
- [35] GARDON, J.L ., 1968, *Emulsion Polymerization VI. Concentration of Monomers in Latex Particles*, J.Polym.Sci., A-1, 6, 2859-2879.
- [36] LISSANT, K.J., 1974, *Emulsion and Emulsion Technology*, Marcer Dekker Inc., New York, 0824718925-9780824718923.
- [37] OTHMER, K., ,1970, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.21, 317-353.
- [38] KARAKUŞ, S., 2006, *Polivinil klorid/bentonit nanokompozitin hazırlanması ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [39] TEMELLİ, T. Y., 2005, *Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [40] KÜÇÜKÇELEBİ,H., TAŞER,M., ARMAĞAN, N., 2000, *İlgın-Harami kömür yatağı kilinin kristal yapısı*, S.Ü. *Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 17, 59-66.
- [41] YÜRÜDÜ,C., 2005, *HDTABr/NaMMT Kompoziterin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

- [42] PRIYA, J.P., 1986, *Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics*, Wiley Periodicals Inc, 40, 1682-1689.
- [43] PARK, C.I.,LIM, J.G., KIM, H.J., 2001, *Polymer* ,42, 7465-7475.
- [44] MORLAND, M.M., 1970, *Clay- Organic Complexes and Interactions*, Adv.Agronomy,22 (1970).
- [45] RODRIGUEZ, D.C., PINZON, J.A., 2001, *Adsorption of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate on Organophilic Bentonites*, App.Clay-Sci, 18(2001),173-181.
- [46] M.M.Mortland,1977, *Clay- Organic Complexes and Interactions*, Adv.Agronomy 22 (1977).
- [47] Lagaly, G., 1999, *Handbook of Clay Science*, Apply Clay Sci, 0080441831-9780080441832.
- [48] L.D. Zhang,2001, *The Technology of Ultra Fine Powder Preparation and Application*, Sinopec Press, Beijing,2001 (Chapter 3)
- [49] C.-L. Chang, H.S. FOGLER, A., 1996, *Fine Particles: Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*, 0824700015-9780824700010
- [50] YOKOYAMA, T., HUANG, C.C, 2005, Nanoparticle Technology for the Production of Functional Materials, *Hosokawa Powder Technology Research Institute*, 23(2005).
- [51] KE, Y.C., STROEVE, P.,2005, *Background on Polymer-Layered Silicate and Silica*, Elsevier, 0444515704-9780444515704
Nanocomposites.
- [52] KOO, J.K.,2004, *Polymer-Layered Silicates and Silica Nanocomposites*, 6(57), 353-360
- [53] RALPH, K.I., 1979, *The Chemistry of Silica*, John Wiley&Sons Inc, New York, 0-471-02404-X
- [54] SWARD, G.G., 1972, “*Paint Testing Manual*”, ASTM Special Technical Publication, 500, 268.
- [55] SWARD, G.G., 1972, “*Paint Testing Manual*”, ASTM Special Technical Publication, 500, 286.
- [56] SWARD, G.G., 1972, “*Paint Testing Manual*”, ASTM Special Technical Publication, 500, 319.
- [57] SWARD, G.G., 1972, “*Paint Testing Manual*”, ASTM Special Technical Publication, 500.

[58] ASTM Test Method D 1647-59, 1977, ‘*Annual Book of ASTM Standards*’, Part 27.

[59] DIN 53189, Revision: 72 Chg: Date: 01/00/72, *Testing of Polymer and Copolymer Aqueous Dispersions; Determination of the Solid Content*

[60] BAL, A., 2008, Silika Nanoparçacık içeren Su Esaslı Akrilik Emülsiyonların Hazırlanması ve Film Özelliklerinin İncelenmesi, 7. *Uluslar arası Boya ve Yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi*, 10-12 Nisan 2008, İstanbul, 47-52.

ÖZGEÇMİŞ

04.01.1984 Karabük doğumluyum. İlk öğrenimimi Demir Çelik İlkokulu'nda (1994), orta ve lise öğrenimimi Celal Bayar Anadolu Lisesi'nde (2001) tamamladım. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. Stajımı Toprak İlaç. A.Ş.(2004)'de tamamladım. 2006 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı'nda yüksek lisans eğitimime başladım.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.