

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

139861

**STİRENİN ÇÖZELTİ VE SÜPERKRİTİK CO<sub>2</sub>  
KOŞULLARINDA POLİMERİZASYONU**

139861-

Gıda Müh, Nil BARAN

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Tez Danışmanı  
İkinci Tez Danışmanı

: Prof.Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)  
: Yrd.Doç.Dr. Mesut AKGÜN (YTÜ)

Doç.Dr. Neptis ARESU (YTÜ)

Prof. Dr. Ezer Barlat

**İSTANBUL, 2003**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	iv
KISALTMA LİSTESİ .....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR ve BAZI UYGULAMALARI .....	3
2.1 Süperkritik Akışkanlar .....	3
2.2 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları.....	4
2.2.1 Ekstraksiyon.....	6
2.2.2 Fraksiyonlama.....	8
2.2.3 Sterilizasyon.....	10
2.2.4 Kristalizasyon.....	11
2.2.5 Reaksiyon.....	11
2.2.6 Tekstil Boyama.....	13
2.2.7 Eczacılık Alanında Uygulamalar.....	15
2.2.8 Süperkritik Akışkan Kromatografisi (SFC).....	17
3. POLİMERİZASYON ve MAKROAZO BAŞLATICILAR.....	18
3.1 Polimerizasyon Sistemlerinin Karşılaştırılması.....	18
3.2 Polimerlerin Sentezi.....	20
3.3 Makroazo Başlatıcılar ile Blok Kopolimerlerin Elde edilişi.....	21
3.3.1 Makroazo Başlatıcılar.....	21
3.3.1.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu için Makroazobaslatıcılar.....	22
3.3.2 Blok Kopolimerlerin Elde edilişi.....	23
3.4 Süperkritik Akışkan Ortamında Polimerizasyon.....	24
3.4.1 Süperkritik CO <sub>2</sub> 'in Polimerizasyon İçindeki Rolü.....	24
3.4.2 Stirenin, CO <sub>2</sub> içinde Dispersiyon Polimerizasyonu.....	27
3.4.3 CO <sub>2</sub> içinde Çöktürme Polimerizasyonu.....	28
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	30
4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	30
4.2 PDMS MAI Başlatıcı Sentezi ve Çözelti Polimerizasyonu Deneyleri.....	31
4.3 Süperkritik Ortamda Polimerizasyon Deneyleri.....	32

5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	34
5.1	PDMS MAI Başlatıcı Sentezi ve Çözelti Polimerizasyonu.....	34
5.2	Süperkritik Ortamda Polimerizasyon.....	37
	KAYNAKLAR.....	41
	INTERNET KAYNAKLARI.....	44
	EKLER.....	45
Ek 1	Süperkritik koşullarda faz dönüşümünü gösteren resimler.....	46
Ek 2	Sentezlenen PDMS MAI başlatıcının TGA-DTA spektrumu.....	47
Ek 3	Sentezlenen PDMS MAI başlatıcının FTIR spektrumu.....	48
Ek 4	%1 Başlatıcı konsantrasyonunda 24 saatlik reaksiyon süresinde elde edilen PDMS-b-PS'in TGA-DTA analizi (çözelti polimerizasyonu).	49
Ek 5	Çözelti polimerizasyonu ile elde edilen PDMS-b-PS için FTIR spektrumu.....	50
Ek 6	Süperkritik ortamda elde edilen PDMS-b-PS için FTIR spektrumu.....	51
Ek 7	Elde edilen polimerlerin SEM fotoğrafları.....	52
Ek 8	0.01 önem seviyesi için F tablosu.....	54
Ek 9	0.05 önem seviyesi için F tablosu.....	55
	ÖZGEÇMİŞ .....	56

## SİMGE LİSTESİ

$a_{ij}$	Seçicilik
$df$	Serbestlik Derecesi
$\varepsilon_i$	Çalışma aralığındaki parametre değeri
$\varepsilon_{i0}$	Çalışma aralığının merkezi
$k$	Faktör sayısı
$M_n$	Sayı ortalamalı molekül ağırlığı
$M_w$	Ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı
$n_1$	Tekrarlanan noktadaki deney sayısı
$P$	Basınç
$P_c$	Kritik basınç
$S_i$	Çalışma aralığının seviyelere eşit olarak bölünme sonucunda iki değer arasındaki fark
$t$	Reaksiyon süresi
$T$	Sıcaklık
$T_c$	Kritik sıcaklık
$T_r$	İndirgenmiş sıcaklık
$x_i$	i maddesinin sıvı faz mol kesri
$x_j$	j maddesinin sıvı faz mol kesri
$x_1$	Basınca karşılık gelen parametre
$x_2$	Sıcaklığa karşılık gelen parametre
$x_3$	Konsantrasyona karşılık gelen parametre
$x_4$	Reaksiyon süresine karşılık gelen parametre
$Y$	Polimer verimi
$y_i$	i maddesinin buhar faz mol kesri
$y_j$	j maddesinin buhar faz mol kesri

## KISALTIMA LİSTESİ

ACPA	4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asit
ACPC	4,4'-azobis-4-siyanopentanoil klorür
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
GAS	Gaz karşıt-çözücü (Gas anti-solvent)
GPC	Gel Permeation Chromatography
MAI	Macroazo başlatıcı (macroazo initiator)
MS	Ortalama kareler
PDI	Poli dispersite indeksi
PDMS	Polidimetilsiloksan (Polydimethylsiloxane)
PS	Polistiren (polystyrene)
RESS	Süperkritik çözeltilerin hızla genişmesi (Rapid Expansion of Supercritical Solutions)
SC-CO <sub>2</sub>	Süperkritik karbondioksit (Supercritical carbon dioxide)
SCF	Süperkritik akışkan (supercritical fluid)
SCFE	Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (supercritical fluid extraction)
SEM	Tarama elektron mikroskop (scanning electron microscope)
SFC	Süperkritik akışkan kromatografisi (supercritical fluid chromatography)
SS	Kareler toplamı (sum of square)
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Saf bir madde için indirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş basınçla değişimi.....	3
Şekil 2.2	Süperkritik akışkan ortamında ekstraksiyon prosesi.....	7
Şekil 2.3	Süperkritik akışkan ekstraksiyonun temel kısımları.....	8
Şekil 2.4	Genel amaçlı fraksiyonlama prosesi .....	9
Şekil 2.5	SC-CO <sub>2</sub> ortamında sıvı organik bileşiklerin süperkritik hidrojenasyonu için sürekli akışlı reaktör.....	13
Şekil 2.6	Renk tonlarının basınç ve sıcaklığa bağımlılığı.....	14
Şekil 2.7	Süperkritik akışkan ortamında boyama prosesi.....	15
Şekil 2.8	RESS prosesi.....	16
Şekil 2.9	GAS prosesi.....	17
Şekil 2.10	SFC'nin şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.1	Makrobaşlatıcıların genel reaksiyon adımları.....	21
Şekil 3.2	Makrobaşlatıcıların sınıflandırılması ve türleri.....	22
Şekil 4.1	PDMS MAI sentezinin reaksiyon mekanizmaları.....	31
Şekil 4.2	Polimerizasyon deneyleri için düzenek.....	33
Şekil 5.1	Stiren monomeri için a) Başlatıcı konsantrasyonunun ve b) Reaksiyon süresinin verime etkisi.....	36
Şekil 5.2	a) Reaksiyon süresi ve b) Başlatıcı konsantrasyonuna göre PDMS-PS blok kopolimerin sayı ortalamalı molekül ağırlığının değişimi.....	36

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Çözücü olarak kullanılan bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri.....	4
Çizelge 2.2 Süperkritik akışkanların uygulama alanları.....	5
Çizelge 2.3 SC-CO <sub>2</sub> ile ilgili uygulama alanları.....	6
Çizelge 5.1 PDMS MAI kullanılarak stirenin blok kopolimerizasyonu sonuçları.....	35
Çizelge 5.2 Parametrelerin çalışma aralığına bağlı olarak seçilen seviyeleri.....	38
Çizelge 5.3 Central Composite tasarıma göre deney sonuçları.....	38
Çizelge 5.4 ANOVA analizi sonuçları.....	40



## ÖNSÖZ

Zevkle çalıştığım tezimin gerçekleşmesinde her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen değerli tez danışman hocam Prof.Dr. Salih Dinçer'e, tez çalışmamın yürütülmesi sırasında bana her konuda göstermiş olduğu ilgiden dolayı değerli eş danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Mesut Akgün'e, çalışmalarımı maddi olarak destekleyen YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (21-YTÜAF-07-01-02), Devlet Planlama Teşkilatına (22-DPT-07-01-01), istatistiksel olarak çalışmamda yardımlarından dolayı Yrd.Doç.Dr. Nalan Akgün'e, polimer sentezi konusunda görüşlerini aldığım Araş.Gör.Dr. Sennur Deniz'e, GPC analizlerinin yapılmasını sağlayan İTÜ Kimya Bölümü değerli öğretim üyeleri Prof.Dr. Ümit Tunca ile Prof.Dr. Gürkan Hızal'a, deney sistemim ile ilgili parçaların yaptırılmasında yardımlarından dolayı Erikman Kardeşler Ltd.Şti' ne, SEM görüntülerinin elde edilmesinde her türlü yardımcı gösteren değerli hocam Prof.Dr. Ahmet Topuz'a ve Yüksek Mühendis Mustafa İlhan'a, TGA-DTA analizlerinin yaptırılmasında yardımlarından dolayı Araş.Gör. İffet Elbeyli'ye, her türlü zorlukta desteğini yanımda hissettiğim arkadaşım Araş.Gör. Didem Emel'e ve en ufak bir karşılık beklemeden maddi ve manevi destekleriyle başarımın temelini oluşturan saygıdeğer aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.



## ÖZET

Süperkritik akışkanlar (SCF), yoğunluk ve çözme gücü bakımından sıvıya, difüzyon ve viskozite gibi taşınım özellikleri bakımından gaz benzemesinden dolayı etkili çözücüdürler. Süperkritik akışkana dayalı ayırma prosesleri, süperkritik akışkanın çözme gücünün sıcaklık ve basınçla ayarlanabilir olması nedeniyle bilinen ayırma işlemlerine alternatif olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Karbondioksit; yanmaması, toksik olmaması, kolay bulunabilir bir madde olması, ucuz olması, düşük kritik sıcaklığa ve makul bir kritik basınca sahip olması nedeniyle süperkritik akışkan olarak en çok tercih edilenidir. Polimerizasyonda yaygın olarak kullanımının başlıca nedeni, daha yüksek kalitede ürün elde ederek, toksik çözücülerin kullanımını ortadan kaldırması olmuştur.

Bu çalışmada, öncelikle 4,4'-azobis-4-siyanopentanoil klorür (ACPC) ve Polidimetilsiloksan (PDMS) kullanarak, PDMS esaslı makroazo başlatıcı sentezi yapılmış ve sentezlenen bu başlatıcıyı kullanmak suretiyle 300-400 bar basınç aralığında, 60-70°C sıcaklık aralığında, % 5, 10, 15 başlatıcı konsantrasyonlarında ve 12, 24, 36 saatlik reaksiyon sürelerinde stirenin süperkritik karbondioksit ortamında serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Süperkritik CO<sub>2</sub> kullanılarak elde edilen ürün için, elde edilecek model denklemi istatistiksel olarak değerlendirilebilen "Central Composite" tasarım, deneysel tasarım aracı olarak seçilmiştir. Sonuçlar çözelti polimerizasyonu deneyleriyle karşılaştırılmıştır. Elde edilen Poli(dimetilsiloksan-b-stiren) (PDMS-PS) blok kopolimerlerinin verim hesapları yapılarak karakterizasyonu ortaya çıkarılmıştır. Elde edilen ürünlerin FTIR analizlerine göre, beklenen yapıda PDMS-b-PS kopolimeri elde edilmiştir. GPC sonuçlarına göre, çözelti polimerizasyonunda, başlatıcı konsantrasyonu arttıkça, molekül ağırlığının azaldığı, reaksiyon süresiyle artış gösterdiği; gerek başlatıcı konsantrasyonunun, gerekse reaksiyon süresinin artışıyla, verimin arttığı kaydedilmiştir. Sonuç olarak, TGA-DTA sonuçlarına göre, blok kopolimerin, polistirene göre daha yüksek bir bozunma sıcaklığına sahip olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Süperkritik Akışkanlar, Polimerizasyon, Poli(dimetilsiloksan) esaslı makroazo başlatıcı, Poli(dimetilsiloksan-stiren) blok kopolimerleri, çözelti polimerizasyonu

## **ABSTRACT**

Supercritical (SCF) fluids are effective solvents due to their liquid-like densities and solvation power, and gas-like viscosities and diffusivities. Separation processes based on supercritical fluids are used widely as alternative processes to conventional separation processes, since the solvation power of supercritical fluids vary with temperature and pressure. In supercritical separation processes, carbon dioxide is the most preferred supercritical fluid, because it is nonflammable, nontoxic, readily available and inexpensive, and has a low critical temperature and a moderate critical pressure. Supercritical CO<sub>2</sub> is also used in polymerization to achieve product of good quality and to eliminate nontoxic solvents.

In this study, polydimethylsiloxane (PDMS) based macroazo initiator was synthesized using 4,4'-azobis(4-cyanopentanoyl chloride) (ACPC) and PDMS. Using this initiator, free radical polymerization of styrene in supercritical CO<sub>2</sub> was carried out at 300-400 bar, 60-70°C, 5-15% initiator concentrations and at 12, 24 and 36 hours of reaction times. The experiments in supercritical CO<sub>2</sub> were modelled by using Central Composite Design. The results of polymerization in SC-CO<sub>2</sub> were compared with the results of solution polymerization. The yields of Poly(dimethylsiloxane-*b*-styrene)(PDMS-PS) block copolymer obtained was calculated gravimetrically and its characterization was determined by FTIR analysis. FTIR spectrums showed that the PDMS-*b*-PS copolymer has the desired structure as expected. The results of GPC showed that molecular weight decreased with increasing initiator concentrations and increased with reaction times, whereas yields increased with increasing both reaction times and initiator concentrations. TGA-DTA results showed that block copolymers had decomposition temperatures higher than polystyrene.

**Keywords:** Supercritical fluids, Polymerization, Polydimethylsiloxane based macroazo initiator, poly(dimethylsiloxane-styrene) block copolymers, solution polymerization.

## 1. GİRİŞ

Saf bir maddenin sıcaklığı ( $T$ ) ve basıncı ( $P$ ), kendi kritik sıcaklığından ( $T_c$ ) ve kritik basıncından ( $P_c$ ) büyük veya eşitse, o madde *süperkritik akışkan* olarak tanımlanır. Süperkritik akışkanlar, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi ile kimyasal yapılarında bir değişiklik olmayan fakat fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, difüzyon hızı, dielektrik sabiti vb.) gaz ile sıvı arasında değişen akışkanlardır. Bu nedenlerden dolayı süperkritik akışkanlar, kritik noktalarının üzerinde basınç ve sıcaklık değiştirilerek sürekli olarak özellikleri ayarlanabilir çözücüler olarak düşünülebilirler. Polimerizasyon için çözücü olarak süperkritik akışkanların kullanılmasındaki ana hedef, polimer ürün verimini arttırmak veya özelliklerini geliştirmek için toksik/yanıcı organik çözücüler yerine kullanılabilmesidir (Ajzenberg vd., 2000). CO<sub>2</sub>; ucuz olması, toksik olmaması ve geri dönüşüm özelliğine sahip olması gibi avantajlarından dolayı, araştırmalarda süperkritik akışkan olarak önemli bir yer tutmaktadır. Son yıllarda polimer sentezinde çözücü olarak süperkritik karbondioksit (SC-CO<sub>2</sub>) kullanımının artması, stiren monomerinin serbest radikal polimerizasyonuna yönelik çalışmaların da artmasına neden olmuştur.

Stiren, genellikle etilbenzenin dehidrasyonu ile üretilen önemli bir hammaddedir. Çevresel açıdan düşünüldüğünde, stirenin polimerizasyonunda kullanılan süperkritik karbondioksitin, toksik olmaması ve üründen kolaylıkla ayrılabilmesi yüzünden son yıllarda oldukça yaygın hale gelmiştir (Akgün vd., 2003). Pek çok endüstriyel uygulamalarda önemli hidrokarbon esaslı polimerler, karbondioksit içinde nispeten çözünmezler. Buna örnek olarak polistiren (PS), 2100 bar basınçta ve 225°C'de bile çözünmez. Bununla beraber, karbondioksit, PS için plastikleştirici ajan gibi görev yapar (Shiho ve DeSimone, 1999).

Bu çalışmada, öncelikle poli(dimetilsiloksan) (PDMS) esaslı makroazo başlatıcı sentezi gerçekleştirilmiş ve sentezlenen bu başlatıcıyı kullanmak suretiyle süperkritik CO<sub>2</sub> ortamında farklı sıcaklık, basınç, reaksiyon süreleri ve başlatıcı konsantrasyonlarında stirenin serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PDMS-PS blok kopolimerlerinin reaksiyon şartlarına bağlı olarak dönüşüm verimi hesaplanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. FTIR spektrumlarından, sentezlenmiş olan başlatıcının stirenin polimerizasyonunda kullanılabileceği, TGA-DTA sonuçlarından ise, elde edilen blok kopolimerin polistirene göre daha yüksek bir bozunma sıcaklığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, sentezlenen bu başlatıcının etkinliği, süperkritik ortam açısından düşünüldüğünde beklenenden düşük çıkmıştır. Çözelti polimerizasyonu ile elde edilen ürün için ise, monomer üzerinden verim hesaplamaları yapılarak, başlatıcı konsantrasyonu ve

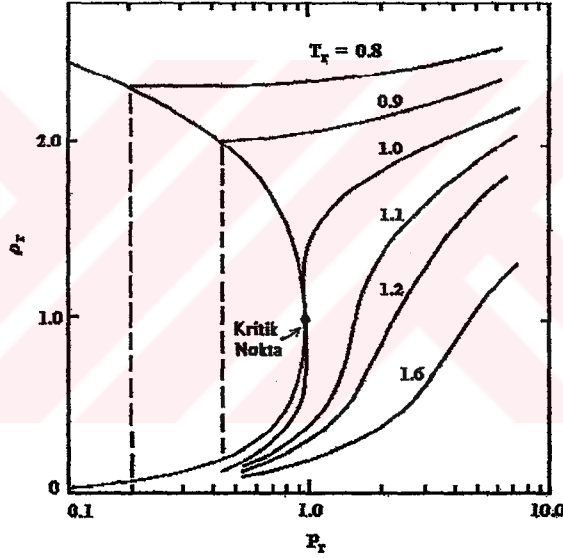
reaksiyon süresinin verim üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, çözelti polimerizasyonu sonuçlarıyla karşılaştırılmış, çözelti polimerizasyonunda elde edilen verimlerin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında, süperkritik CO<sub>2</sub> ortamında elde edilen polimerin molekül ağırlığının daha yüksek olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Süperkritik CO<sub>2</sub> kullanılarak elde edilen ürün için, elde edilecek model denklemi istatistiksel olarak değerlendirebilen “Central Composite” tasarım, deneysel tasarım aracı olarak seçilmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada sentezlenmiş olan PDMS MAI'nin çözelti polimerizasyonu için başlatıcı etkinliğinin yüksek olması, süperkritik karbondioksit içinde ise başlatıcı etkinliğinin düşük olması, ticari uygulamaya geçişte veya benzer çalışmalarda bir referans olarak katkı sağlayacağı beklenmektedir.



## 2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR ve BAZI UYGULAMALARI

### 2.1 Süperkritik Akışkanlar

Saf bir maddenin sıcaklığı ( $T$ ) ve basıncı ( $P$ ), kendi kritik sıcaklığından ( $T_c$ ) ve kritik basıncından ( $P_c$ ) büyük veya eşitse, o madde süperkritik akışkan olarak tanımlanır. Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi, süperkritik bölgede  $P$  ve  $T$ 'deki küçük değişimlerle akışkanın yoğunluğu değiştirilebilir (McHugh ve Krukoniş, 1986). Sıvıya yakın yoğunluklara ulaşıldığında, süperkritik akışkan bir sıvı çözücü gibi davranmaya başlar. Yüksek sıcaklıklarda ( $T_r=1.6$ ), yoğunluktaki benzer bir değişimi sağlamak için daha yüksek basınçlara çıkmak gerekir. Yüksek sabit basınçlarda, sıcaklığı düşürerek de benzer değişim sağlanabilir. Böylece, belirli bir aralıkta sıcaklık ve basıncı değiştirerek süperkritik akışkanın çözme gücü ayarlanabilir (Akgün, 1999).



Şekil 2.1 Saf bir madde için indirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş basınçla değişimi (McHugh ve Krukoniş, 1986).

Maddeler kritik noktaya yaklaştıkça yüzey gerilimi, reaktif indeksi, viskozite, dielektrik sabiti ve çözücü gibi bazı fiziksel özellikleri sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişir. Sıvı çözücülerde, polimerizasyon reaksiyon hızları, dönüşüm arttıkça azalır. Bunun sebebi yüksek dönüşüm seviyelerine ulaştıkça reaksiyon ortamının viskozitesi artar, dolayısıyla monomer difüzyon hızı düşer. Süperkritik akışkanlar, düşük viskoziteleri ve artan difüzyon hızları ile bu sınırlamayı ortadan kaldırarak, yüksek reaksiyon hızları sağlarlar ve monomer dönüşümünü yükseltirler. Buna ilaveten elektron alma-verme güçleri ve dipol-quadropol etkileşimleri gibi moleküller arası etkileşimlerde olağan olmayan değişiklikler meydana gelebilir (Scholsky,

1993). Çözücü olarak kullanılan bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Çözücü olarak kullanılan bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri (Akgün vd., 2001).

Çözücü	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )
Metan	190.6	4.60	0.162
Etilen	282.4	5.03	0.218
Klortriflor metan	302.0	3.92	0.579
Karbon dioksit	304.2	7.38	0.468
Etan	305.4	4.88	0.203
Propilen	365.0	4.62	0.233
Propan	369.8	4.24	0.217
Amonyak	405.6	11.3	0.235
Dietil eter	467.7	3.64	0.265
n-Pentan	469.6	3.37	0.237
Aseton	508.1	4.70	0.278
Metanol	512.6	8.09	0.272
Benzen	562.1	4.89	0.302
Toluen	591.7	4.11	0.292
Piridin	620.0	5.63	0.312
Su	647.3	22.0	0.322

Bir süperkritik akışkanın normal şartlardan süperkritik hale geçişini gösteren fotoğraflar EK 1'de verilmiştir.

## 2.2 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları

SCF uygulamaları farklı endüstriler veya kullanım yerleri temelinde sınıflandırılabilir: (i) gıda, (ii) koku, esans ve kozmetik, (iii) eczacılık, (iv) kimya, malzeme ve polimer, (v) hidrokarbon prosesleri, (vi) kirlilik kontrolü, (vii) analitik kullanım. Bu grupların altındaki çeşitli uygulamalar Çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Dinçer vd., 1996). Kimya, malzeme ve polimer ile hidrokarbon prosesleri altında verilen örneklerin bazıları SCF teknolojisini ilk uygulamalarıdır. Yüksek basınç polimerizasyonu, kahve ve çaydan kafeinin giderilmesi geçmişteki ve günümüzdeki başarılı SCF teknolojileridir (Dinçer vd., 1996).

Çizelge 2.2 Süperkritik akışkanların uygulama alanları (Akgün, 1999)

Gıda	Koku, esans ve kozmetik	Eczacılık	Kimya, Malzeme ve Polimer
Kahve ve çaydan kafeinin giderilmesi	Esansiyel yağların ekstraksiyonu	Bitkilerden aktif maddelerin ekstraksiyonu	Düşük buhar basıncılı yağların fraksiyonlanması ve saflaştırılması
Yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu	Doğal esans ve aromaların hazırlanması	Biyoteknolojiye dayalı karışımların fraksiyonlanması	Polimer ve monomerlerin fraksiyonlanması
Bitkisel yağların fraksiyonlanması	Ağır yağların fraksiyonlanması, ayrılması	Yüksek molekül ağırlıklı ilaçların fraksiyonlanması	Yüksek basınç polimerizasyonu
Baharat konsantrelerinin hazırlanması	Renk ve tat maddelerinin ekstraksiyonu	Etki süresi uzun ilaç üretimi	Biyokütle işleme
Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması		İlaç sanayiine yönelik katı parçacıkların, kristallerin ve kapsüllerin üretimi	Atık seltüloz ve polimer işleme
		Sentetik kemik kompozitlerinin üretimi	Seramiklerin işlenmesi
			Kaplama işlemi
			Yapay yarı iletken elmas eldesi
<b>Hidrokarbon Prosesleri</b>	<b>Hava kirliliği kontrolü</b>	<b>Analitik kullanım</b>	<b>Kimyasal reaksiyon</b>
Kömür sıvılaştırma	Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması	Süperkritik akışkan kromatografisi	Tekstil ve kumaş boyama
Kömürden yağların ekstraksiyonu	Proses akımlarından toksinlerin ayrılması		Aero ve silika jellerin hazırlanması, kurutulması
Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması			Gözenekli maddeler ve katalizör hazırlanması
Kalıntı ekstraksiyonu			Kristalizasyon
Katranlı kumlardan yağların ekstraksiyonu			Uranyum ve palladyum oksit ekstraksiyonu

Çizelge 2.3 SC-CO<sub>2</sub> ile ilgili uygulama alanları (Akgün vd., 2001).

Uygulama Türü	Ham Madde	Uygulama Türü	Ham Madde
<p>☞ <b>Esansiyel Yağların Üretimi</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anason</li> <li>• Kakao çekirdeği</li> <li>• Kahve çekirdeği</li> <li>• Kişniş otu çekirdeği</li> <li>• Zencefil</li> <li>• Defne yaprağı</li> <li>• Lavanta çiçeği</li> <li>• Limon kabuğu</li> <li>• Mercanköşk yaprağı</li> <li>• Biber ve baharatlar</li> <li>• Nane yaprağı</li> <li>• Domates çekirdeği</li> <li>• Vanilya tanesi</li> <li>• Kakule çekirdeği</li> </ul>	<p>☞ <b>Fraksiyonel ayırma</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Balık yağı esterleri</li> <li>• Pirinç kepeği</li> <li>• Nane yağı</li> <li>• Domates çekirdeği yağı</li> <li>• Çeşitli yağ asitleri</li> <li>• Tereyağı</li> </ul>
		<p>☞ <b>Kolesterolün uzaklaştırılması</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yumurta sarısı</li> <li>• Balık</li> <li>• Tereyağı</li> <li>• Sığır eti</li> </ul>
<b>Secilmis Diğer Uygulamalar</b>			
<p>☞ <b>Bitkisel Yağların Üretimi</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kanola çekirdeği</li> <li>• Mısır tanesi</li> <li>• Pamuk çekirdeği</li> <li>• Zeytin</li> <li>• Yerfıstığı</li> <li>• Soya fasulyesi</li> <li>• Yağlı çekirdekler</li> <li>• Buğday tanesi</li> <li>• Kakao</li> </ul>	<p>☞ <b>Acılık giderme</b></p> <p>☞ <b>Kafein giderme</b></p> <p>☞ <b>Pektinesteras inaktivasyonu</b></p> <p>☞ <b>Yağ uzaklaştırma</b></p> <p>☞ <b>Yağ özelliklerini iyileştirme</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Limon suyu</li> <li>• Kahve</li> <li>• Portakal suyu</li> <li>• Fındık</li> <li>• Limon yağı</li> </ul>

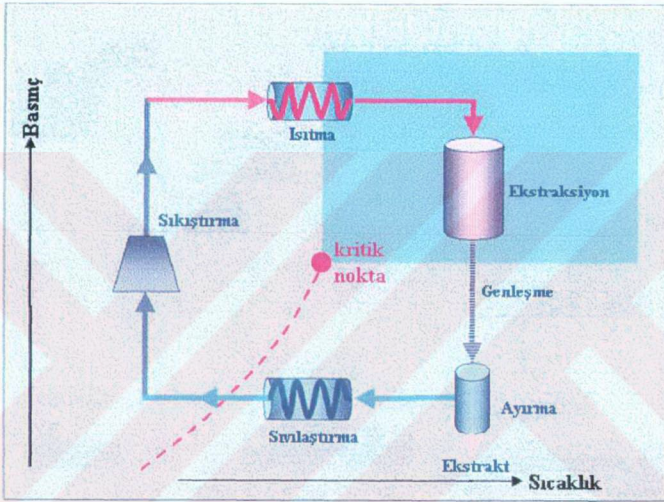
### 2.2.1 Ekstraksiyon

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, kritik nokta yakınlarındaki basınç ve sıcaklıklarda süperkritik akışkanların çözücü gücünü kullanarak gerçekleşen bir tekniktir. Bu yöntem oldukça düşük polarite ve orta molekül ağırlıklı maddelerin izolasyonu için oldukça etkilidir. Sıvı çözücülerle kıyaslandığında süperkritik akışkan yüksek difüzyon ve düşük yoğunluğa sahiptir. Süperkritik gaz ekstraksiyonunun uygulama alanları, kahveden kafeinin giderilmesi, esansiyel yağların üretimi, bitkisel yağların üretimi gibi örneklerle özetlenebilir (Williams, 1981).

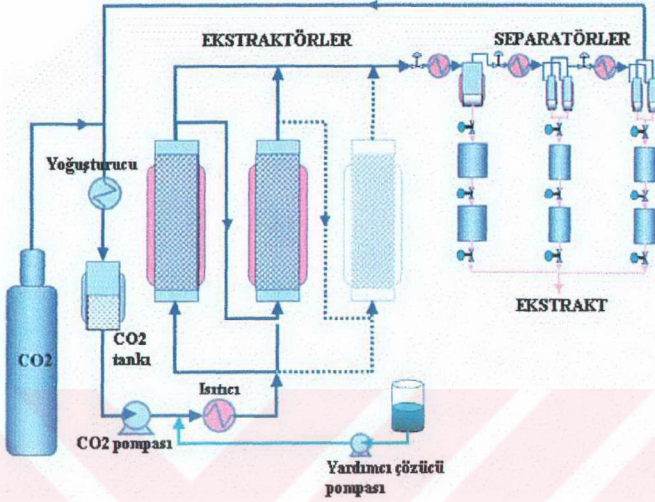
Ekstraksiyon uygulamalarında kullanılacak akışkan bir kompresör vasıtası ile istenen kritik basınca veya üstüne sıkıştırılır, bir ısıtıcı ile istenen kritik sıcaklık veya üstüne ısıtılır



(Şekil 2.2). Süperkritik akışkan ekstraktöre gelir ve seçici davranarak bir veya birkaç maddeyi bünyesine alır. Ekstraktör çıkışında bulunan genleşme vanası veya seperatöre gelen süperkritik akışkan çözeltisi, kritik basıncın altına genleştirilir. Seperatörde süperkritik akışkan ile ekstrakt ayrılır ve süperkritik akışkan sisteme saf bir şekilde gönderilir. Ekstrakt ise seperatörden saf olarak alınır (Akgün vd., 2001). Şekil 2.3'de süperkritik akışkan ekstraksiyonun temel kısımları gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Süperkritik akışkan ortamında ekstraksiyon prosesi (Akgün vd., 2001)



Şekil 2.3 Süperkritik akışkan ekstraksiyonun temel kısımları (Akgün vd., 2001)

## 2.2.2 Fraksiyonlama

Süperkritik akışkan ortamında fraksiyonlama, düşük sıcaklıklar gerektiren bir proses olması nedeniyle esansiyel yağ asitlerinin birbirinden ayrıştırılmasında alternatif bir prostedir. Bileşenlerine ayrıştırılacak olan esansiyel yağ ve akışkan sisteme sürekli beslenir veya yağ kolonun alt kısmında yer alan bir hazneye konur ve akışkan sürekli olarak karışımın içinden geçerilir. Yağ ile temas halinde olan süperkritik akışkan kolon boyunca ilerlerken bileşenlerden birini veya birkaçını seçimli olarak çözer. Kolonun çıkışında yer alan seperatör veya genişleme vanası yardımıyla da çözünen bileşen(ler) ve CO<sub>2</sub> birbirinden ayrılır. Genel amaçlı bir fraksiyonlama prosesi Şekil 2.4'de gösterilmiştir. İşlemin verimliliği, birbirinden ayrılacak olan bileşenlerin birbirlerine olan seçiciliği ile tanımlanır. Seçicilik,  $\alpha_{ij}$  aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \quad (2.1)$$

Burada  $y_i$  ve  $y_j$  kolonun üstünden alınan üründeki  $i$  ve  $j$  bileşenin mol kesrini;  $x_i$  ve  $x_j$  kolonun altında kalan veya altından alınan üründeki  $i$  ve  $j$  bileşenin mol kesrini gösterir. Seçicilik değerinin 1'den yüksek çıkması işlem sırasında bileşenlerin birbirlerinden ayrıldığını gösterir.



dağılımlarında gerçekleştirilmiştir. Basınçtaki veya CO<sub>2</sub> akış hızındaki küçük bir artışın, seçiciliği düşürmeden ekstraksiyon hızını arttırdığı görülmüştür (Sato vd., 1995).

Süperkritik ekstraksiyonla çiçeklerin uçucu yağlarının fraksiyonlanmasına yönelik bir çalışmada, gül yağı bileşenleri başarıyla ayrılmıştır. 80 bar basınçta ve 40 °C sıcaklıkta ürün ekstrakte edilmiş, 2 mm cam boncukların dolgu malzemesi olarak kullanıldığı süperkritik ekstraksiyon işlemi modellenerek, ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen grafiklerden, ekstraksiyon işleminin ilk kademelerinde verim eğrisinin lineer olduğu, başka bir deyişle ekstraktörün çıkışında akışkan içindeki çözünen konsantrasyonun sabit olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla başlangıçta, gül yağının süperkritik CO<sub>2</sub> içindeki denge çözünürlük değerinde ekstrakte olduğu tespit edilmiştir (Reverchon ve Poletto, 1996).

### 2.2.3 Sterilizasyon

Günümüze kadar sterilizasyonu sağlamak için kullanılan klasik yöntemlerde etilen oksit gazı ile muameleye sadece soğuk sterilizasyon için izin verilirken,  $\gamma$ -radyasyonu ile muameleye (örneğin <sup>60</sup>Co'dan) bazı ülkelerde sadece birkaç organizmaya ve bazı ürünler için izin verilmektedir. Mikroorganizmaları yok etmek için bu yöntemlerden başka sıcak buhar veya sıcak alkol ile muamele etme, basınçta tabi tutma ve şok dalgaları gibi mekanik etkileri içeren yöntemler önerilmiştir fakat bu yöntemlerinde kullanımlarında görülen sınırlamalar pratikte tercih edilmelerini engellemiştir.

Değişik araştırmacılar, mikroorganizmaların yüksek basınç altındaki gaz ortamında gösterdikleri davranışları incelemişlerdir. Bunun için mikroorganizma olarak bakteri, virüs ve mantar, gaz ortam olarak süperkritik CO<sub>2</sub>'i kullanmışlardır. Sonuçları basıncın fonksiyonu olarak ifade etmek istediklerinde 500 barın üzerinde özellikle *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ve maya *Candida albicans* türü bakterilerde sayının azaldığını görmüşlerdir. *Bacillus subtilis* üzerinde ise basıncın etkisi daha azdır. Çünkü sporları basınçtan etkilenmemektedir (Akgün vd., 2001).

### 2.2.4 Kristalizasyon

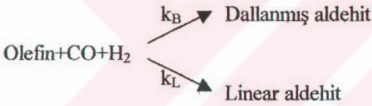
Burada kullanılan sistem, uçucu olmayan katı bir çözünenin süperkritik bir çözücü içerisinde çözünmesinden ibarettir. Çözücünün kritik noktası yakınlarında iken çözelti yüksek sıkıştırılabilirlik özelliğine sahiptir. Başlangıçta elde edilen çözeltinin yoğunluğu sıvıya yakındır, fakat yüksek sıkıştırılabilirlik özelliği, kristallenmenin ısı olarak değil, mekanik olarak başlanmasını sağlar yani basınçtaki küçük değişimler, çözücü yoğunluğunda büyük değişimlere neden olur. Bu da süperkritik çözeltinin hızlı genişlemesi sonucu oluşan

kristallerin, ince filmler, dar ve kontrol edilebilir boyut dağılımına sahip kristaller veya amorf yapı şeklinde olmasını sağlar. Örneğin süperkritik su içerisinde metal parçacıklarının hidrotermal kristalizasyonunu ele alalım:

$Al(NO_3)_3$  parçacıklarından yola çıkarak klasik hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile "boehmite" ( $AlOOH$ ) eldesine alternatif olarak geliştirilen bu yöntemde,  $AlOOH$  parçacıklarının büyüklüğü ve morfolojisi, basınç ve sıcaklıktaki değişmelerin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sonuçlar, parçacık büyüklüğünün ve kristal morfolojisinin, süperkritik su içerisinde hidrotermal sentez yöntemi ile anında kontrol edilebileceğini göstermiştir (Akgün vd., 2001).

### 2.2.5 Reaksiyon

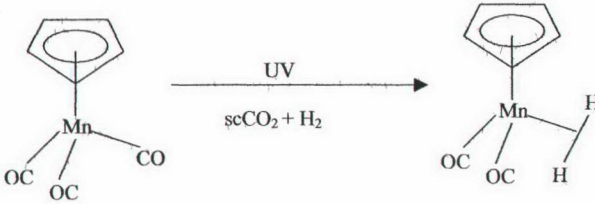
Süperkritik akışkanların en önemli karakteristik özelliği, seçicilikleri ve reaksiyon hızlarını etkileyebilen, yoğunluğa bağlı fizikokimyasal özellikleridir. Örneğin olefinler, endüstriyel proseslerde yaygın bir şekilde katalitik olarak hidroformülendirilirler. Bu reaksiyon tipik olarak aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.



Reaksiyon uygun çözücüler içinde gerçekleştirildiği zaman, sabit reaktan konsantrasyonlarında sıcaklıkla seçicilik değişebilir. Bununla beraber, reaksiyonun süperkritik akışkan içinde gerçekleştirildiği durumda seçicilik, optimum reaksiyon sıcaklığında basınçla da değişebilir. Lin ve Akgerman (2001) yapmış oldukları çalışmada, istenen izomerin dallanmış aldehit olduğu durumda stirenin hidroformülendirilmesini incelemişlerdir. Araştırmacıların başlangıç çalışmaları süperkritik  $CO_2$  içinde bir antiselektivite hidrojenasyon reaksiyon davranışının fizibilitesini etkili olarak ortaya koymaktadır (Lin ve Akgerman, 2001).

Süperkritik karbondioksit, katı katalizör ve akışlı reaktör kombinasyonu, hidrojenasyon üzerine yüksek oranda etkilidir. Kullanılan akışlı reaktör bir kimyagerin elinden daha küçük olmasına rağmen, yılda tonlarca ürün üretebilmektedir. Yapılan çalışmalar bu teknolojinin ticari olarak potansiyel sağlaması için daha yaygın olan kesikli sistem yerine sürekli akış koşullarında çalışmanın gerekli olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır. Hidrojenasyona dair ilk uygulamalar az rastlanan yeni bileşikler elde etme yolunda gerçekleşmiştir. Buna bir örnek

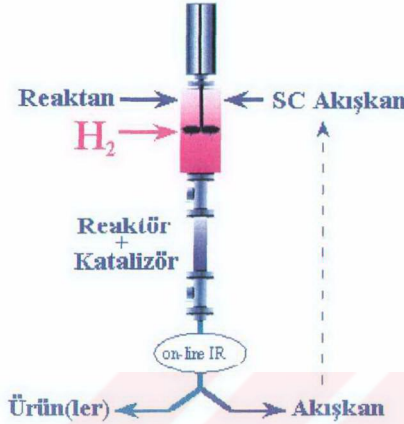
sıra dışı bir kompleks olan, kimyagerlerin ayrılabilceğini düşünmediği, metale bağlı H<sub>2</sub>'ne sahip olan manganez kompleksi olmuştur [1].



Diğer bir örnek ise 3-etilsikloheksenin katalitik hidrojenasyonudur. Genelde uygulanan reaksiyon koşullarıyla ulaşılabilen en iyi sonuç sadece % 80'lik kimyasal dönüşümle 4:1'lik istenen ürün-istenmeyen tam doymuş yan ürün karışımı olmasına rağmen, süperkritik koşullarda %100 3-etilsikloheksen seçiciliğiyle hiçbir ilave çözücüye ihtiyaç duyulmaksızın tam bir dönüşüm sağlanmıştır [2].

Tehlikeli atıkların oksidasyonunda yaşanan sıkıntılar nedeniyle süperkritik CO<sub>2</sub> yerine süperkritik suyun kullanılması yeni bir alan olarak gelişmesine rağmen süperkritik alanda yapılan literatürlerin % 5'den daha azı kimyasal reaksiyon sorunlarıyla uğraşmaktadır (Johnston, 1989).

Son zamanlarda yapılan en kayda değer çalışmalar; gıda endüstrisine yönelik olarak tasarlanan kakao yağı margarini üretimindeki trans-esterifikasyon reaksiyonları, enzim kullanan reaksiyonlar, trigliserid ve yağ asidi esterleri arasındaki reaksiyonlara benzer inter-esterifikasyon reaksiyonları ile kimyasal proseslere yönelik olarak tasarlanan Fischer-Tropsch sentezi reaksiyonları, alkilasyon reaksiyonları, hidrojenasyon (Şekil 2.5), atık selüloz ve polimerlerin geri kazanımı, oksidasyon, enzimatik reaksiyonlar ve seramiklerin işlenmesi gibi reaksiyonları içermektedir (Akgün vd., 2001).



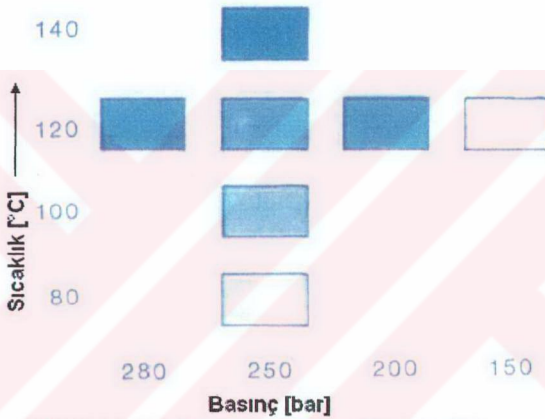
Şekil 2.5 SC-CO<sub>2</sub> ortamında sıvı organik bileşiklerin süperkritik hidrojenasyonu için sürekli akışlı reaktör (Poliakoff ve George, 1998).

### 2.2.6 Tekstil Boyama

Yüksek oranda sıkıştırılmış gazların, dokuma ve kumaş boyamasında iyi bir çözücü olduğu düşünülmektedir. İyi bir boyama sisteminde çözücü, dokuma ve yüksek oranda çözünen boya dağılımı arasında bir denge olmalı ve boyar maddelerin çözücülerde çok iyi bir çözünürlük davranışı göstermelidir. Katkı maddelerine ve kurutma işlemlerine ihtiyaç duyulmamalı ve işlemden geriye kalan boya maddeleri ile süperkritik çözücülerin basit bir şekilde geri kazanılabilmelidir. Bu şartlar süperkritik gazlarla büyük ölçüde yerine getirilebilmektedir. Bilinen boyama tekniklerindeki kirli atık suların yol açtığı tehlike, süperkritik çözücüler kullanılmasıyla ortadan kaldırılabilir. Sonuçta süperkritik çözücülerle yapılan boyama yöntemine ilgi giderek artmaktadır (Montero vd., 2000). Boyama renk tonlarının basınç ve sıcaklığa bağlı olarak süperkritik ortamda değişimi Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Tekstil endüstrisi çok su tüketen ve yoğun bir şekilde atık su problemi yaşayan endüstrilerden birisidir. Dolayısıyla, gerek enerji tasarrufu sağlamak gerekse atık su miktarını minimuma indirmek açısından alternatif boyama yöntemlerinin bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu yöntemlerden biri, henüz geliştirme safhasında bulunan SC-CO<sub>2</sub> ortamında boyamadır. Aslında süperkritik boyama, sulu sistemle boyamada karşılaşılan boyaların çözünmesi, çözülmüş boyanın elyafın bulunduğu ortama transferi, boyanın yüzeye absorbe olması,

boyanın elyafa nüfuz etmesi vb. işlem aşamaları açısından özdeştir. Prensipite işe klasik boyama tekniğinde boya, elyafa disperse edildiği miseller vasıtasıyla taşınırken süperkritik boyamada ise boyalar CO<sub>2</sub> içinde moleküler seviyede dispers olmuş vaziyette elyafa taşınırlar. Süperkritik akışkanların difüzyon hızları sulu sistemin difüzyon hızından çok daha fazla olduğu için boyanın elyafa nüfuz etmesi süperkritik sistemde daha kolay ve kısa sürede olur. Böylece proses ekonomisi sağlanmış olur. SC-CO<sub>2</sub>'in çözücü kapasitesi, basınç ve sıcaklık değişimleri ile ayarlanabildiği için ince polyesterler, kumaşlar ve dokusuz yüzeyler bu yöntemle rahatlıkla boyanabilir.

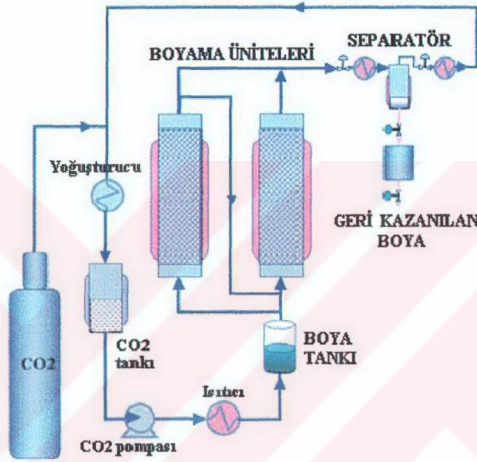


Şekil 2.6 Renk tonlarının basınç ve sıcaklığa bağlılığı  
Boya no: DTNW12 (Saus vd., 1993)

Bir SC-CO<sub>2</sub> boyama tesisi, esas olarak çözücü sirkülasyon sistemi, boya toplama ünitesi ve otoklavdan oluşur. Öncelikle, boyanacak bobinler, boyama otoklavına, boyalar da boya tankına yüklenir, sistem basınçlandırılır. Toplama tankındaki CO<sub>2</sub>, sıvı haldedir. Pompa ve ısıtıcılar ile süperkritik akışkan haline getirilir. Oluşan SC-CO<sub>2</sub>, boya tankındaki boyayı çözer ve boyama otoklavına geçerek boyayı taşır. Burada boya elyafa bağlanmaya başlar. Boya tankı çıkışından sonra separatörde basınç düşürülerek CO<sub>2</sub> gaz haline getirilir, böylece çıkan boya separatörde toplanmış olur. Boya içermeyen CO<sub>2</sub> gazı, sistemde yeniden basınçlandırılmak üzere CO<sub>2</sub> tankına geri gönderilir. Boyamanın bitiminde CO<sub>2</sub> sirkülasyonu durdurulur, sistem basıncı boşaltılır. Boyanmış kumaşlar otoklavdan çıkarılır ve paketlenir (Şekil 2.7).



Süperkritik CO<sub>2</sub> ile boyamanın esas avantajlı yanları, su kullanımına gerek olmaması (bu yüzden atık su ve arıtmaya gerek yoktur), boyama süresinin kısalması, boyanın elyafa bağlanmış olması, SC-CO<sub>2</sub>'le uzaklaştırılabileceğinden redüktif yıkamanın ortadan kalkması, boyama sonunda basınç atmosfer koşullarına düşürüldüğü ve CO<sub>2</sub> gaz haline geçtiği için ayrıca kurutma işlemine gerek olmaması, elyafa tutunamayan boyanın ve CO<sub>2</sub>'in geri kazanılıp sistemde tekrar kullanılabilmesidir.



Şekil 2.7 Süperkritik akışkan ortamında boyama prosesi (Akgün vd., 2001)

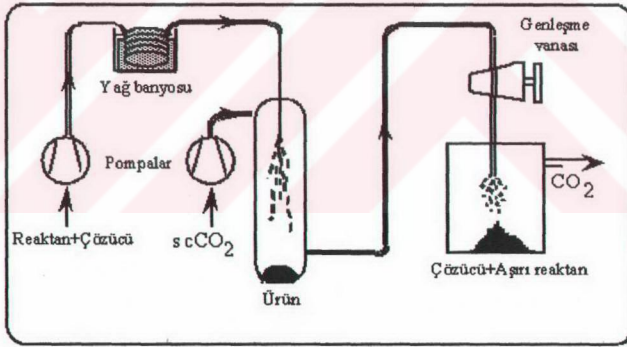
### 2.2.7 Eczacılık alanında uygulamalar

Süperkritik akışkanlar kullanılarak parçacık üretiminde süperkritik çözücünün ani genişmesi (RESS) ve süperkritik anti-çözücü çöktürme (GAS) prosesi olmak üzere iki yöntem mevcuttur.

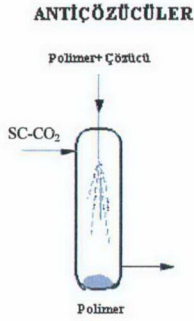
a) **RESS:** Doymun çözeltilinin atmosferik şartlara genişmesi, çözücünün çözme gücünde azalışa ve sonuç olarak çözünen maddenin çökmesine neden olur. Ani genişlemelere ( $<10^{-5}$  saniye) nozüllerde ve kapilerde kolaylıkla ulaşılabilir. Belirgin bir süper doymunluk oluşur ve bu yüzden küçük parçacıklar meydana gelir. Prensipinde basınç düşüşü, sıcaklık düşüşü gibi aynı etkileri gösterir.  $p/p_0$  oranı dikkate alınarak elde edilecek katı maddenin konfigürasyonu belirlenebilir. Bu oranın büyük değerleri genişlemenin büyük çoğunluğunun kapilerden sonra meydana geldiğini, küçük değerleri ise belirgin genişlemenin kapiler içinde meydana geldiğini

ifade eder. Ön genişleme sıcaklığı ve basıncı, nozül çapı (veya L/D oranı), süperkritik çözeltinin konsantrasyonu gibi faktörler önemli olup, parçacık boyutunu ve dağılımını etkiler. RESS prosesi basit bir proses olup, tek nozül kullanımında küçük ölçekli sistemlere uygulanabilirliği kolay olan bir prostestir. Ancak belli bir üretim artışına ulaşmak için pulverizasyonu sağlamak amacıyla çok nozüllü veya gözenekli sistemlere ihtiyaç vardır. Burada tek nozülün olduğu sistemlere oranla daha geniş parçacıklar elde etmek mümkündür. RESS'in gelişimini sınırlayan en önemli parametre, bazı bileşenlerin süperkritik akışkanlar içinde çözünürlük değerlerinin çok düşük olmasıdır (Şekil 2.8).

**b) GAS:** Çözelti bir kapta yoğun gaz ile karıştırılarak genişletilir. Karışım, aşırı doymun hale gelerek çözünen parçacıklar halinde çökerler, bu prosese anti-çözücü gaz kristalizasyonu denilir. Bu teknik, anti-çözücü olarak yüksek basınç gazdan yararlanılan bir tekniktir (Şekil 2.9) (Kikic ve Sist, 1998).



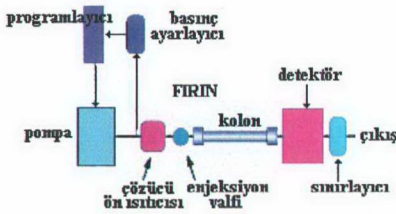
Şekil 2.8 RESS prosesi (Kikic ve Sist, 1998)



Şekil 2.9 GAS prosesi (Kikic ve Sist, 1998).

### 2.2.8 Süperkritik Akışkan Kromatografisi (SFC)

Süperkritik akışkan kromatografisinde taşıyıcı olarak sıvı yada gaz yerine süperkritik akışkan kullanılır. SFC’de kromatografik ayırma yöntemlerine oranla daha yüksek verim elde edilmektedir. Bunun sebebi ise, süperkritik akışkanların sıvı kromatografisindeki (LC) çözücüler gibi yapıları çözerken gaz kromatografisinde (GC) olduğu gibi taşıyıcı olarak davranmalıdır. Sonuçta, SFC, GC ile yüksek performanslı sıvı kromatografisi arasındaki bir alanda yer alan analitik bir yöntemdir (Akgün vd., 2001). SFC’nin şematik olarak hangi elemanlardan oluştuğu Şekil 2.10’da gösterilmiştir.

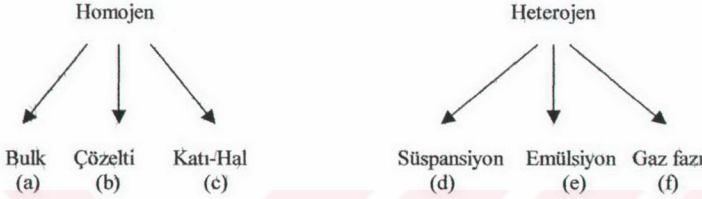


Şekil 2.10 SFC’nin şematik gösterimi (Brunner ve Upmooor, 1994)

### 3. POLİMERİZASYON ve MAKROAZO BAŞLATICILAR

Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları adı verilmektedir. Başlangıç karışımının homojen yada heterojen oluşuna göre homojen yada heterojen polimerizasyonlar incelenebilir.

#### 3.1 Polimerizasyon Sistemlerinin Karşılaştırılması



**a) Bulk Polimerizasyonu:** Genellikle kondenzasyon polimerlerinin yapımında uygulanır ve reaksiyonların ekzotermik olduğu durumda bu polimerizasyon metodu önem kazanır. Reaksiyon ortamının viskozitesi arttığından düşük karıştırma hızına ve ısı transferine sahiptir. Böyle polimerizasyonların kontrolü oldukça kolaydır. Vinil monomerlerin bulk polimerizasyonu, sıcaklığa bağlı bir oranda ilerleme yanında ısıl olarak parçalanabilen başlatıcılar kullanıldığından ve reaksiyonlar ekzotermik olduğundan daha zordur. Örneğin poli(metilmetakrilat) polimerizasyonu dışında vinil monomerlerin polimerizasyonu için bu yöntem ticari olarak pek kullanılmaz. Bununla beraber polistiren ve poli(vinil klorür) de bazen bulk polimerizasyonu ile yapılabilmektedir (BillMeyer, 1962).

**b) Çözelti Polimerizasyonu:** Polimerizasyona uğrayan monomer, reaksiyonlara katılmayan (inert) bir çözücü içinde polimerleştirilirse bulk polimerizasyonun birçok sakıncaları önlenmiş olur. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Öte yandan ortama katılan çözücü yeni bazı sorunlar getirir. Çözücüye zincir transferi en önemli sorundur. Ayrıca saf polimerlerin elde edilmesinde çözücünün uzaklaştırılması sorun yaratır. Çözücü olarak zincir transfer sabiti düşük olan maddeler seçilmelidir. Ayrıca zincir transferi düşük çözücülerin bile polimerizasyon hızını ve elde edilen polimerlerin yapısını etkilediği durumlar bilinmektedir. Vinil asetat, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirilir. N-Vinilpirolidon ve akrilik asit gibi polar monomerler sulu çözeltilerde kolayca polimerleştirilir.

**c) Katı-Hal Polimerizasyonu:** Kristal halde ya da camsı katı halde bulunan birçok monomerin polimerizasyona uğradığı bilinmektedir. Katı haldeki polimerizasyon reaksiyonları genellikle iyonlaştırıcı ışınlarla başlatılır. Işınlandırma kaynağı olarak x-ışınları, gamma ışınları, hızlandırılmış elektronlar, çekirdek reaktörü ışınları kullanılabilir. Bazı monomerler katı haldeyken, erime noktasının biraz üstündeki durumundan daha hızlı polimerleştikleri bulunmuştur (Stiren, akrilonitril). Bazıları sıvı halde hiç polimerleşmeyip yalnız katı halde polimerleşebilirler (trioksan, heksametilsiklotrisiloksan). Metilmetakrilat, vinil asetat, vinil klorür katı halde polimerleşmezler. Vinil stearat, vinil karbazol, vinil pirodion ise sıvı ve katı halde kolayca polimerleşebilirler.

**d) Süspansiyon Polimerizasyonu:** Polimerizasyon başlatıcısı monomer damlalarında çözünür. Her monomer damlası küçük bir bulk polimerizasyon sistemini andırır. Isı denetimi oldukça kolaydır. Ancak elde edilen polimerik ürünün yıkama kurutulması ve katkı maddelerinden arıtılması gerekir. Stiren, metilmetakrilat, vinil klorür, viniliden klorür, vinil asetat bu yöntemle polimerleştirilir.

**e) Emülsiyon Polimerizasyonu:** Genellikle emülsiyon ortamı olarak su kullanılır. Monomer, emülsiyon yapıcı bir madde yardımıyla bu ortamda dağılmıştır. Yaygın olarak vinil asetat, vinil klorür, akrilatlar, metakrilatlar ve bu monomerlerin çeşitli kopolimerleri emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilir.

**f) Gaz Fazı Polimerizasyonu:** Bu polimerizasyon reaksiyonu, genellikle fotokimyasal olarak monomer buharında başlatılır. Monomer molekülleri gaz fazından büyümekte olan tanecik içine difüzenirler. Metilmetakrilat, Vinil asetat, metil vinil keton, kloropren gaz fazında polimerleştirilmiştir (Baysal, 1981).

### 3.2 Polimerlerin Sentezi

Polimer sentezi, Carothers sınıflandırılmasına göre iki şekilde gerçekleştirilir. Bunlar;

- 1) Zincir (Katılma) Polimerizasyonu,
- 2) Kondenzasyon (Basamak) Polimerizasyonudur.

**1) Zincir Polimerizasyonu:** Monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu türde genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür vb. gibi dien veya vinil monomerlerin polimerizasyonu söz konusudur. Zamanın ilerlemesiyle monomer+polimer dönüşümü artar; ancak oluşan polimerlerin molekül ağırlığı değişmez.

**a) Radikal Polimerizasyonu:** Bu polimerizasyon çeşidi, radikaller üzerinden yürür. Başlama, ürem ve sonlanma basamağında oluşur. Burada polimerizasyon derecesini kontrol etmek amacıyla reaksiyon ortamına zincir transfer ajanı denilen maddeler ilave edilir. Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla polimerleşme yavaşlatılabilir. Hatta durdurulabilir. Bu maddeler inhibitör olarak adlandırılır.



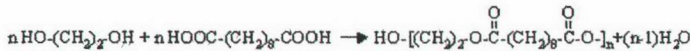
Hidrokinon

#### b) İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerizasyon:

**\*İyonik Polimerizasyon:** Genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyonuna göre daha hızlıdır.

**\*Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu:** Radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilmeyen polimerik yapılar (doğrusal zincirler, stereoespesifik izomerler vb.) çok daha ılımlı koşullarda elde edilir.

**2) Kondenzasyon Polimerizasyonu:** Benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir.  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Örneğin doğrusal poliester oluşumu buna bir örnektir (Pişkin, 1987).



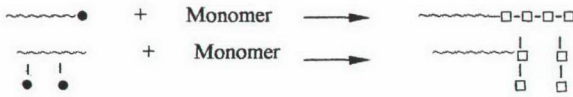
### 3.3 Makrobaşlatıcılar ve Blok Kopolimerlerin Elde Edilişi

#### 3.3.1 Makroazobaşlatıcılar

Bilinen mevcut materyallerin ihtiyaçlara cevap vermemesinden dolayı, spesifik özellikli yeni polimerik materyallere ihtiyaç duyulmaktadır. Gelişmiş özelliklerin kazandırıldığı makromoleküler hedeflere, bir canlı polimerizasyon sistemine monomerlerin sırayla eklenmesi, teleselik polimerler arasında reaksiyonlar, çok şekilli polimerizasyonlar ile ve makromonomerler, makroiniferterler veya makrobaşlatıcılar kullanılarak ulaşmak mümkün olabilmektedir. Bu metodların herbiri, birçok avantajlara ve kısıtlamalara sahiptir.

“Makrobaşlatıcı” terimi “**makromoleküler başlatıcı**” kelimelerinin kısaltmasıdır ve makromolekülün fonksiyonel niteliğinin temelini oluşturmaktadır. Makromolekülün fonksiyonel niteliği, sentez boyunca devam eden veya zincir polimerizasyonunu başlatma kabiliyeti olan gruplar tarafından sağlanabilir. Makrobaşlatıcı molekülünün seçilen fonksiyonel grupları, kimyasal, ısıl, mekanokimyasal olarak ve UV radyasyonu ile radikaller, katyonlar veya anyonlar gibi polimerizasyonu başlatan aktif merkezler vermek üzere aktifleşmiş olabilmektedir.

Makrobaşlatıcılar, polimerizasyonu başlatma merkezinin zincir sonunda veya yan zincirlerde olmasına bağlı olarak blok ve graft kopolimerlerin sentezinde önceden bilgi verirler. Genel reaksiyon adımları Şekil 3.1’de gösterildiği gibidir.

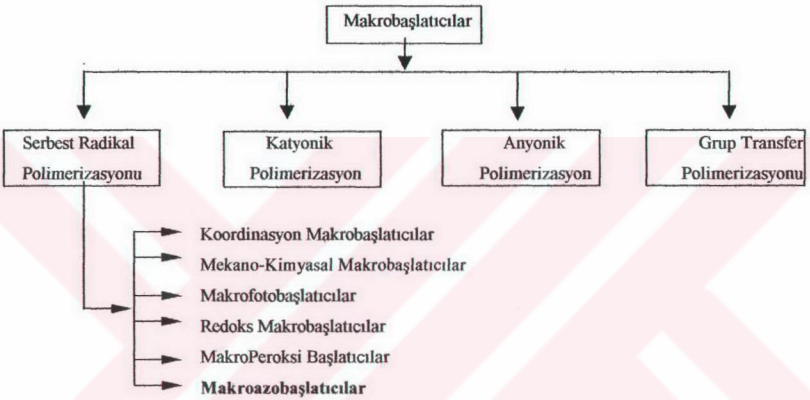


Şekil 3.1 Makrobaşlatıcıların genel reaksiyon adımları.

Makrobaşlatıcı tekniğinin avantajı, blok ve graft kopolimerlerinin hazırlanmasından önce tamamen karakterize ediliyor olabilmesidir, ve beklenildiği gibi blok ve graft kopolimerlerin son özellikleri, makro başlatıcılar kullanılarak birkaç faktöre bağlı olarak elde edilmektedir. Bu faktörler; başlatıcı bölgeler elde etmek için fonksiyonel grupların reaktivitesi, fonksiyonel grupların sayısı ve pozisyonu, polimerizasyon türü, polimerizasyonun sonlanma şekli, makro başlatıcının molekül ağırlığı ve başlama yerleri oluşurken molekül ağırlığı değişim miktarı olarak sayılabilir. Blok ve graft kopolimerlerin sentezinde önceden bilgi vermesinin yanısıra,

makrobaşlatıcılar çoğunlukla sıradan başlatıcılar olarakta kullanılmaktadırlar ve düşük molar kütleli başlatıcılara göre üstün avantajlara sahiptirler. Düşük moleköl ağırlıklı başlatıcılar, yüksek uçuculuktan zarar görürler ve polimerizasyon boyunca tükenmeyen başlama ürünleri polimerde istenmeyen bazı özelliklere neden olabilir. Makrobaşlatıcılar kullanıldığında bu sakıncaların önüne geçilmektedir (Deniz, 2002).

Polimerizasyon türüne bağlı olarak, makrobaşlatıcıların genel sınıflandırılması ve türleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Makrobaşlatıcıların sınıflandırılması ve türleri (Deniz, 2002)

### 3.3.1.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu için Makroazobaşlatıcılar

Blok ve grafit kopolimerlerin sentezi için makroazobaşlatıcıların pratik olarak kullanımını geciktiren çeşitli sakıncalar vardır. Polimerizasyon, serbest radikal mekanizmasına göre meydana geliyorsa, bu sakıncalar temelde kopolimerizasyon ile paralel ilerleyen homopolimerizasyona bağlıdır. Bu nedenle, ürünler karakterizasyondan önce dikkatlice ayrılarak saflaştırılmalıdır. Diğer taraftan, makroazobaşlatıcılar iyonik başlatma fonksiyonuna sahip ise genellikle homopolimerizasyon meydana gelmez. Pratikte iyonik başlatıcılar, radikal başlatıcılardan daha az dikkat çekicidir, çünkü radikal polimerizasyonları geniş spektrumlu monomer kombinasyonlarında seçim imkanı sağlar.



### 3.3.2 Blok Kopolimerlerin Elde Edilişi

Farklı özelliklerin birleşmesini sağlayan blok kopolimerler, bulk veya katkı maddesi olarak (termoplastik elastomerler, polimerler için modifiye edici veya polimer karışımları için birleştirici gibi) çeşitli kullanımlar için çok uygun materyallerdir. Son yıllarda, spesifik özellikli bu tür yeni materyallerin sentezlenmesine ilgi giderek artmaktadır. Genel olarak ürünün segment uzunluğu ve yapısının kontrolü, blok kopolimerlerin verimli olarak kullanılması için gereklidir (Cheikhald vd., 1998). Blok kopolimerler yaygın olarak, çeşitli polimerik başlatıcıların yapısında bulunan azo gruplarının ısı bozunması ile başlatılan radikal proseslerinden sentezlenmektedir (Deniz ve Kuyulu, 2000; Ueda ve Nagai, 1984).

Endüstriyel uygulamalarda, blok kopolimer hazırlamak için MAI kullanımıyla gerçekleştirilecek polimerizasyon yöntemi oldukça önemlidir. Bunun sebepleri şöyle sıralanabilir (Kinoshita vd., 1993).

- Vinil monomeri ile düşük maliyetli radikal polimerizasyonuna izin verirler,
- MAI zincirindeki çeşitli kimyasal bileşimler, seçilen monomerler ile, bifonksiyonel bir başlatıcı azo bileşiğinin fonksiyonel gruplarının adım polimerizasyonu ile elde edilebilir,
- Bu şekilde, basit bir teknikle endüstriyel kullanım için uygun bir kopolimer tasarımı mümkündür.

Polimerik başlatıcılar alanında yapılan birçok çalışmada, çeşitli blok ve grafit kopolimerlerin radikal polimerizasyonu MAI'ler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Hamurcu vd., 1996).

Son zamanlarda esas itibarıyla vinil-vinil bloklarından oluşan blok kopolimerler, azobis alkollerinden başlanarak, üretan ve ester bağları içeren bir MAI ile sentezlenmektedir. 1963'de Smith'in (Kinoshita vd., 1993) diamin bileşikleriyle 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür)'den türetilen poliamid tipi makroazobaslatıcılar ile yaptığı ilk çalışmasından bu yana, blok kopolimer hazırlamak amacıyla birçok MAI kullanılmıştır. Başlatıcı azo bileşiği olarak, 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) ve 4,4'-azobis(4-siyanopentanol) kullanılmıştır. Ayrıca anyonik ve katyonik polimerizasyon teknikleri kullanılarak da MAI'lerin sentezi yapılmıştır.

Gerek azo bağı konsantrasyonunun kopolimerizasyon basamağında, gerekse blok kopolimerlerin segment uzunluğunda önemli bir faktör olması nedeniyle blok kopolimerlerin molekül sel tasarımında istenen miktarda (-N=N-) bağları içeren makroazo başlatıcı sentezi gereklidir (Cheikhahard vd., 1998). Yapılan bir çalışmada iki farklı türde sentezlenen PDMS MAI farklı oranlarda stirenin radikal çözelti polimerizasyonları 60-70°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş ve reaksiyon verimlerinin % 28.5-45 aralığında değiştiği tespit edilmiştir (Hamurcu vd., 1996).

### 3.4 Süperkritik Akışkan Ortamında Polimerizasyon

#### 3.4.1 Süperkritik CO<sub>2</sub>'in Polimerizasyon İçindeki Rolü

Son yıllarda polimer sentezinde solvent olarak süperkritik karbon dioksit (SC-CO<sub>2</sub>) kullanımının yaygınlaşmasından dolayı, stiren ve bunun yanında akrilik esaslı vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonlarının gerçekleştirilmesine odaklanılmıştır. Kolaylıkla erişilebilen kritik sıcaklık ve basıncının üzerinde süperkritik özellik kazanan, yoğunluk ve çözme gücü açısından bir sıvı gibi, taşınım özellikleri ve sıkıştırılabilirlik açısından bir gaz gibi davranan süperkritik CO<sub>2</sub>, yukarıda da belirtilen ucuz olması, toksik olmaması ve geri dönüşüm özellikleri gibi avantajlarından dolayı son 10 yılda polimer endüstrisinin çeşitli alanlarında solvent olarak önemli bir yer edinmektedir. SC-CO<sub>2</sub>'e ve genellikle süperkritik akışkanlara serbest radikal polimerizasyonlarında zincir transferi yoktur, polimer reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilir ve reaksiyon karışımının basit bir şekilde atmosfer şartlarına alınmasıyla polimer toz şeklinde elde edilir. Polimerler açısından, SC-CO<sub>2</sub>'in çözme gücü florokarbonlarınkine benzerdir. CO<sub>2</sub>, esasında çoğu polimer için iyi bir çözücü değildir, fakat amorf floropolimerlerin ve siloksanların çoğu için uygun çözücü olmaya yatkındır (Rindfleisch vd., 1996). Bu çözücü karakteristiklerinden dolayı, SC-CO<sub>2</sub> ortamında polimerizasyon ile yüksek molar kütleli polimerleri iyi verimle üretmek ve polimer ürünün dağılımını stabilize etmek için surfaktanların kullanılması gerekir. SC-CO<sub>2</sub>'in reaksiyon ürünlerinden kolayca ayrılabilmesi, çevreyi kirletmemesi ve kullanıldıktan sonra kolaylıkla geri dönüştürülebilir olması gibi nedenlerden dolayı en çok tercih edilen çözücüdür. Bugüne kadar yapılan çalışmalar, SC-CO<sub>2</sub>'in hem homojen, hem de heterojen polimerizasyonlar için çok elverişli bir çözücü olduğunu göstermiştir. Süperkritik akışkanlar büyük ölçüde sıkıştırılabilirliğine sahip olduklarından yoğunluk, viskozite ve dielektrik sabiti gibi çözücü özellikleri, sistemin basınç veya sıcaklığının değiştirilmesiyle kolaylıkla ayarlanabilir. Çözünmesi gereken maddelerin çözünürlüğü sisteme yardımcı çözücülerin

eklenmesiyle de değiştirilebilir (Dobbs vd., 1987; Lemert ve Johnston, 1991). Yardımcı çözücüler farklı reaksiyonların denge sabitlerini düzeltebilir, reaksiyon seçiciliğini geliştirebilir ve reaksiyon hızını artırabilir. SC-CO<sub>2</sub>'in hem homojen, hem de heterojen polimerizasyonlar için elverişli bir çözücü olduğu akrilik asit'in çöktürme polimerizasyonunda da başarılı bir şekilde ortaya konmuştur (Xu vd., 2001; Romack vd., 1995).

Sıvı ve süperkritik CO<sub>2</sub> içinde vinil monomerlerin heterojen polimerizasyonu, ilk olarak 1968 yılında Sumitomo Chemical Company tarafından patent alınmıştır. Polimerizasyon reaksiyonlarında çözücü olarak süperkritik CO<sub>2</sub>'in kullanılması, çevresel ve ekonomik açıdan plastik endüstrisinde müthiş bir gelişme olarak görülmektedir. Genel olarak reaksiyon ortamından polimer, SC-CO<sub>2</sub>'in atmosfere genleştirilmesiyle kolayca ayrılarak toz şeklinde elde edilir. SC-CO<sub>2</sub>'nin birçok polimer için zayıf bir çözücü olması nedeniyle yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin yüksek verimde elde edilmesi kolay değildir. Verimi arttırabilmek için pekçok araştırmacı SC-CO<sub>2</sub> içinde gelişen polimer ürününün dispersiyonunu stabilize etmek için surfaktan kullanımını incelemişlerdir.

Endüstriyel polimerler, istenen özellik ve tiplerine bağlı olarak bir veya daha fazla işleme sentezlenmektedir. Reaktör tiplerinin seçimi de önemlidir. Polimerizasyon için solvent olarak süperkritik akışkanların kullanılmasındaki ana hedef, polimer ürün verimini arttırmak veya özelliklerini geliştirmek için toksik/yanıcı organik çözücüler yerine kullanılabilmesidir. Süperkritik koşullarda çözelti ve dispersiyon polimerizasyonu olmak üzere iki ana proses vardır. Çünkü çözme gücünün yüksek olması nedeniyle bir süperkritik akışkan, çözelti polimerizasyonu içinde bir çözücü ortam gibi kullanılabilir. Bu durum, silikon üretimi veya SC-CO<sub>2</sub> içinde yapılan floropolimerler için söylenebilir. Çöktürme, çözücü içinde polimer çözünmediği zaman polimerizasyonun devamı gibi meydana gelebilir. Buna istinaden birçok araştırıcı, etan içinde stirenin çöktürme polimerizasyonunu çalışmışlardır. Dispersiyon polimerizasyonu, küresel polimer parçacıkları oluşturarak süperkritik çözücü içinde monomerin çözünmediği heterojen bir proses gibi kullanılır. Süspansiyon polimerizasyonu içinde, monomer/sulu faz oranı 25:75 ve 50:50'dir. Bunun için, bir çözücü olarak süperkritik akışkan kullanımı ekonomik açıdan ilginç olabilir. Çözücü olarak süperkritik akışkan kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanan polimerlerin verimi ve özellikleri, klasik koşullarda hazırlanan polimerlere göre pek iyi sayılmaz. Bu durum, süspansiyon prosesi olmasından kaynaklanır ve polimerizasyon esnasında çözücü, monomer veya polimerlerle etkilemez. Özet olarak; çözücü olarak süperkritik akışkanın kullanımının bir avantaj olduğu önemli polimerizasyon prosesleri görülmektedir.

Son yıllarda polimer sentezinde solvent olarak süperkritik karbondioksit (SC-CO<sub>2</sub>) kullanımının yaygınlaşmasından dolayı, stiren ve bunun yanında akrilik esaslı vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonlarının gerçekleştirilmesine odaklanılmıştır. CO<sub>2</sub>; ucuz olması, toksik olmaması ve geri dönüşüm özelliğine sahip olması gibi avantajlarından dolayı süperkritik akışkan olarak önemli bir yer edinmektedir. Süperkritik koşullarda etilenin serbest radikal polimerizasyonu üzerine oldukça çok bilgi bulunmaktadır. Saraf ve Kiran (1990) yapmış oldukları çalışmada, başlatıcı olarak t-bütülperoksibenzoat, t-bütülperoksit ve AIBN kullanarak süperkritik butan, etan, propan içinde stirenin serbest radikal polimerizasyonunu araştırmışlardır. Burada solvent ve başlatıcı tipi, monomer ve başlatıcı konsantrasyonu, sıcaklık, basınç ve polimerizasyon süresinin polimerizasyon verimine ve molekül ağırlığı dağılımına olan etkilerini incelemişlerdir. Başlatıcılar genellikle, bozunma hızının daha etkin olduğu kendi bozunma sıcaklıklarında kullanılır. Örneğin AIBN, genel olarak 50-70°C aralığında, t-bütülperoksit ise 120-140°C aralığında kullanılır. Sonuç olarak SC-etan ortamında başlatıcı olarak AIBN'nin kullanıldığı polimerizasyonda reaksiyon süresi ve basınç sabit tutulurken sıcaklığın artırılmasıyla M<sub>n</sub>'de bir azalmaya ve polidispersitede bir artışa neden olduğunu tespit etmişlerdir. Monomer konsantrasyonun artırılması ve başlatıcı konsantrasyonunun azaltılmasıyla, molekül ağırlığında bir artışa yol açmıştır. Christian vd. (2000) yapmış oldukları çalışmada, Krytox® 157FSL stabilizer, başlatıcı ve monomer konsantrasyonuna bağlı olarak değişimin etkilerini incelemişlerdir. Verimdeki değişimler molekül ağırlığı ve PMMA ürününün morfolojisi, SC-CO<sub>2</sub> içindeki diğer stabilizer sistemleri gözlemlenerek karşılaştırılmıştır.

#### **\* Polimerizasyon üzerine monomer konsantrasyonunun etkisi:**

Metilmetakrilat monomerinin konsantrasyonu karbondioksite göre %4.2-25 arasında ayarlanmıştır. Deneyler, 70°C ve 170 bar basınçta başlatıcı olarak AIBN kullanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar altında başlangıç çözeltisinin tek bir faz gibi davrandığı bilinmektedir. Sonuçta tüm deneylerde PMMA için yüksek verim elde edilmiş, daha düşük monomer konsantrasyonunda daha düşük verim elde edilmiştir. Molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları, zincir transfer ajanının yokluğunda beklenen değerlere yakın değerlerdir.

**\* Başlatıcı konsantrasyonunun etkisi:**

Başlatıcı konsantrasyonunun arttırılması, ortaya çıkan radikal sayısının artışı yüzünden molekül ağırlığında bir azalışa neden olur. Sabit stabilizer konsantrasyonunda ve monomerde %0.5–2.5 (ağ) aralığındaki başlatıcı konsantrasyonunda çalışılmıştır.

**\* Stabilizer konsantrasyonunun etkisi:**

Stabilizerin yokluğunda, PMMA düşük verimde (%29) ve düşük bir molekül ağırlığında üretilmiştir. Küçük bir miktar Krytox® stabilizer varlığında (%0.0001), verim yaklaşık olarak % 90'lara kadar artarken, molekül ağırlığı da buna bağlı olarak artmaktadır.

Yapılan başka bir çalışmada (Shiho ve DeSimone, 2000a), başlatıcı olarak AIBN kullandığı durumda bir Si içeren akrilik monomeri [(3-tris[trimetilsiloksi]silyl)propil metakrilat] (SiMA)'nın karbondioksit içinde radikal polimerizasyonu incelenmiştir. SiMA monomeri, gaz geçirgen kontakt lens teknolojisinde kullanılan önemli bir monomerdır. Bununla beraber karbondioksit içinde ve bulk içinde SiMA'nın metilmetakrilat, stiren ve FOMA (1,1-dihidroperfluorooktil metakrilat) ile kopolimerizasyonu araştırılmıştır. Reaksiyona girme oranları saptanıp karşılaştırılmıştır. Burada monomer (%10 ağırlık/hacim), 65°C ve 352 barda saf CO<sub>2</sub> içinde çözünürken, oluşan homopolimer 500 barda bile çözünmez.

**3.4.2 Stirenin CO<sub>2</sub> içinde Dispersiyon Polimerizasyonu**

Endüstriyel olarak hidrokarbon esaslı polimerler CO<sub>2</sub> içinde çözünmezler. Örnek olarak, polistiren 225°C'de ve 2100 barda bile CO<sub>2</sub> içinde çözünmez. Bununla beraber, CO<sub>2</sub> polistiren için bir plastikleştirici ajan olarak rol oynar. Heterojen polimerizasyon süresince şişmiş polimer fazı içine difüzyonu kolaylaştırır. Dispersiyon polimerizasyonu, mikrometre boyutunda polimerik parçacıkların hazırlanması için önemli bir teknik ortaya çıkarmıştır. Bu teknik içinde reaksiyon karışımının tüm bileşenleri başlangıçta çözünür ve bir homojen çözelti şekli alır. Sonuçta, polimer sürekli faz içinde çözünmez ve bir polimer kolloidi gibi stabilize olur. (Shiho ve DeSimone, 1999).

65°C'de ve 365 ±7 bar basınç aralığında, değişik stabilizer miktarları kullanarak stirenin polimerizasyonu incelenmiştir. Dispersiyon polimerizasyonları stirenin üç farklı konsantrasyonunda (%10, 20, 30) yapılmıştır. Bütün durumlarda PS-PDMS stabilizer ve başlatıcı oranları stiren monomerine göre %5 ve %0.5 (ağ/ağ) olarak sabit tutulmuştur.

Stabilizer kullanıldığı durumda (stirene göre ağırlıkça %2.5 ve 15) yüksek verimler saptanmıştır. Molekül ağırlığı ve parçacık büyüklüğü, kullanılan stabilizer miktarından etkilenebilir. Stabilizer konsantrasyonu arttığında polistirenin moleküler ağırlığı artmıştır.

Başlangıç ve son basınçtaki artışa bağlı olarak basınç değişimindeki artış veriminde de önemli ölçüde artışa neden olmakta ve PS parçacıkları daha monodispers hale gelmektedir. Bu durumda basınçla yönlendirilen sürekli fazın yoğunluk değişimi reaksiyon üstünde önemli bir etkiye sahiptir. Dönüşüm düşük olduğu zaman reaksiyona girmemiş stiren monomeri içinde polistirenin yüksek çözünürlüğü yüzünden polistiren parçacıklarının izolasyonunda birtakım zorluklar yaşanır. Artan sıcaklığa bağlı olarak polistiren parçacık büyüklük artışı, birçok çözücü kullanımı sonucu ile paralellik göstermiştir. Beklendiği gibi, artan polimerizasyon sıcaklığı, şekillenen polistiren molekül ağırlığında bir azalışa neden olmuştur (Canelas ve DeSimone, 1997).

Yapılan başka bir çalışmaya göre, florlu akrilik kopolimerlerin mikron boyutlu polistiren parçacıklarının gelişimi için ve karbondioksit içinde stirenin dispersiyon polimerizasyonları için gerçekten olağanüstü stabilizerler olduğu sonucuna varılmıştır (Shiho ve DeSimone, 2000). Aynı araştırmacılar, yapmış oldukları diğer bir çalışmada süperkritik karbondioksit içinde gerçekleştirilen stirenin dispersiyon polimerizasyonunda stabilizer olarak Poli(1,1-dihidroperflorooktil metakrilat) (p-FOMA) kadar iyi polimerik Poli(1,1-dihidroperflorooktil akrilat) kullanmış ve %85'in üzerinde yüksek verim elde etmişlerdir. 370 bar basınçta, stabilizer olarak p-FOA ve p-FOMA'nın çeşitli miktarlarını kullanarak, 40 saatlik reaksiyon süresi sonucunda 2.9-9.6 µm boyutunda üniform polistiren parçacıkları elde etmişlerdir (Shiho ve DeSimone, 1999).

### 3.4.3 CO<sub>2</sub> içinde Çöktürme Polimerizasyonu

Bulk veya çözelti polimerizasyonunda bir polimerin kendi monomerinde ya da herhangi bir monomer-çözücü karışımında çözünmediğini düşünelim. Bu durumda polimer oluşmakta iken çöker. Polimer, küçük küreler halinde ayrılırken zincirin ucunda polimere gömülü aktif bir radikal bulunursa iki zincir ucunun sonlanma reaksiyonu verme olasılığı çok azalacağı için polimerizasyon hızı artar. Bu tür polimerizasyon reaksiyonları çöktürme polimerizasyonu olarak adlandırılır (Baysal, 1981).

Romack vd. (1995) serbest radikal başlatıcı olarak AIBN kullanarak 125-345 bar aralığındaki basınçlarda süperkritik karbondioksit içinde akrilik asitin çöktürme polimerizasyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Xu vd. (2001) yapmış oldukları çalışmada başlatıcı olarak AIBN kullanarak 120 bar ile 170 bar basınç aralığında 335 K'de yardımcı çözücü

olarak etanol ve asetik asit ile süperkritik karbondioksit ortamında akrilik asitin çöktürme polimerizasyonunu gerçekleştirmiş, yardımcı çözücü olarak etanol kullanıldığı durumda artan yardımcı çözücü konsantrasyonu ile ürünlerin molekül ağırlığının azaldığını tespit etmişlerdir. Bununla birlikte yardımcı çözücü olarak asetik asit kullanıldığı durumda ortalama molekül ağırlığı, yardımcı çözücü konsantrasyonun artışıyla (0.14-0.41 mol/L) arttığını gözlemlemişlerdir. Ürünlerin parçacık büyüklüğü SC CO<sub>2</sub>-etanol karışımı içinde etanolün konsantrasyonu ile artar, fakat SC CO<sub>2</sub>-asetik asit karışımı içinde asetik asitin konsantrasyonu tarafından etkilenmez. Farklı yardımcı çözücüler başlatıcının dekompozisyon hızını ve ürünlerin molekül ağırlığını etkilemiştir.

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

##### 4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asit (Fluka)

Tiyonil Klorür (Acros) (%99.5)

Metil etil keton (Lab Scan) (%99.5)

Diklormetan (Lab Scan) (GPR, %99)

Stiren (Acros; geciktiricisi uzaklaştırılarak kullanıldı) (%99)

Trietilamin (JT.Baker)

Toluen (J.T.Baker) (%99.5)

Hekzan (Teknik)

Metanol (J.T.Baker)

Sodyum hidroksit (Merck)

Tetrahidrofuran (Lab Scan) (%99)

Polidimetilsiloksan (PDMS) (Aldrich)

FTIR Spektrofotometresi (Unicam Mattson 1000)

Jel Geçirgenlik Kromatografi (GPC; Waters, Waters HR 5E, 4E, 3, 2 narrowbore)

TGA-DTA (Linseis-L 1040)

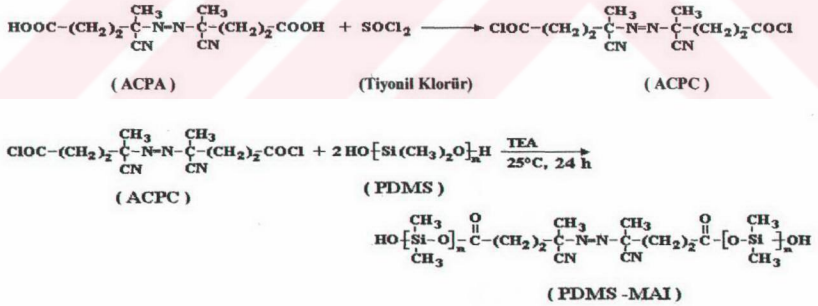
Scanning Elektron Mikroskobu (Jeol)

Şırınga Pompası (ISCO – 260D model)



#### 4.2 PDMS MAI Başlatıcı Sentezi ve Çözelti Polimerizasyonu Deneyleri

İlk aşamada SC-CO<sub>2</sub> ortamında polimerizasyon deneylerinde başlatıcı olarak kullanılacak polidimetilsiloksan esaslı makroazo başlatıcı (PDMS MAI) sentezi gerçekleştirilmiştir. Özelliğini kaybetmemesi için her polimerizasyon öncesi az miktarda sentezlenerek kullanılmıştır. PDMS MAI sentezlemek amacıyla öncelikle ısı olarak parçalanabilen azo bağına sahip bir diasit başlangıç maddesi olan 4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asit (ACPA) ile tiyonil klorürün reaksiyonundan 4,4'-azobis-4-siyanopentanoil klorür (ACPC) hazırlanmıştır. Reaksiyon ürünü ACPC, hekzan ortamında çöktürülüp, süzülükten sonra vakum ortamında kurutulmuştur. Hidroksil sonlu siloksan esaslı PDMS MAI, hazırlanan ACPC ile hidroksil sonlu PDMS'in reaksiyonundan elde edilmiştir. PDMS MAI hazırlamak amacıyla hidroksil sonlu PDMS (2 mol), toluen (50 ml) ve trietilamin (TEA, 7.85 ml) reaksiyon balonuna konarak azot atmosferinde reflüks altında karıştırılmıştır. Bu karışımda ACPC'nin (1 mol) toluende (30 ml) hazırlanan çözeltisi aşamalı olarak eklenmiş ve reaksiyon aynı şartlarda 24 saat devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda oluşan trietilamin tuzu (TEA.HCl) süzülerek ayrılmış ve reaksiyon karışımı hekzan-su sisteminde çöktürülmüştür. PDMS MAI süzülükten sonra vakum altında kurutulmuştur. Şekil 4.1'de ACPC ve PDMS MAI sentezinin reaksiyon mekanizmaları görülmektedir (Baran vd., 2002).



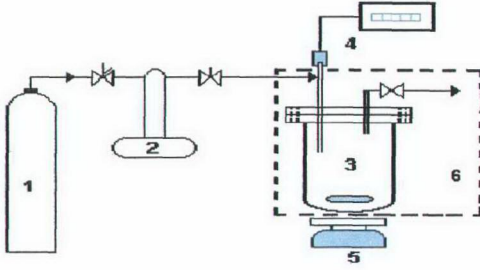
Şekil 4.1 PDMS MAI sentezinin reaksiyon mekanizmaları

PDMS MAI'nin başlatıcı olarak görev görüp görmediğini anlamak için diklormetan/metiletilketon (1:3) çözücü ortamında, 65°C'de farklı reaksiyon sürelerinde (24, 48, 72, 96 saat) ve farklı PDMS MAI oranlarında (%1, 5, 10, 15; ağırlık/ağırlık) stirenin çözelti polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çözelti polimerizasyonları vakuma dayanıklı tüplerde

yapılmıştır. Monomer, başlatıcı ve çözücü karışımı tüpe konduktan sonra çözünmüş oksijen içeriğini gidermek amacıyla tüpler sıvı azotta dondurulup vakum uygulanmıştır. Bu işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra tüpler 65°C'deki su banyosuna daldırılarak gerekli reaksiyon sürelerinde bekletilmiştir. Reaksiyon sonunda polimerler metanolde çöktürülerek vakumda kurutulduktan sonra verim hesapları yapılmıştır.

#### 4.3 Süperkritik Ortamda Polimerizasyon Deneyleri

SC-CO<sub>2</sub> ortamındaki polimerizasyon reaksiyonları, 40 ml hacimli paslanmaz çelikten imal edilmiş reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, PID kontrollü sirkülatör ile ısıtılan su banyosuyla sabit tutulmuştur. Reaksiyon işlemini kolaylaştırmak amacıyla, reaktör içine konmadan önce stiren monomeri içindeki hidroküinon, % 5 NaOH çözeltisiyle uzaklaştırılmıştır. Gerekli miktarda stiren monomeri ve PDMS MAI reaktöre konduktan sonra, reaktör içindeki muhtemel O<sub>2</sub>'nin uzaklaştırılması için hücre içinden bir miktar CO<sub>2</sub> gazı geçirilmiştir. Karbondioksit ±0.1 bar hassasiyetle çalışan bir şırınga pompası (ISCO – 260D model) vasıtasıyla hücreye beslenerek istenilen basınçlara sıkıştırılmıştır. Ayrıca hücre içi basıncını hassas olarak gösteren dijital manometre kullanılmıştır. Hücre manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Şekil 4.2). Reaksiyon süresi bitiminde, reaktör buz banyosuna alınarak hemen soğutulmuştur. Bundaki amaç, hem reaksiyonu sonlandırmak hem de reaktör içindeki basıncın makul seviyelere inmesini sağlamaktır. Reaksiyon sonunda CO<sub>2</sub> uzaklaştırılmış ve ürün metanol içinde çöktürülmüştür. Deneyler Central Composite deneysel tasarımına göre yapılmıştır. Bu tasarıma göre, reaksiyon veriminin sıcaklık, basınç, başlatıcı konsantrasyonu ve reaksiyon süresine göre üç farklı seviye seçilerek değişimi incelenmiştir. Monomer konsantrasyonu bütün deneylerde reaktör hacminin %20'si olarak (%V/V) sabit tutulmuştur. Deneyler, 60, 65, 70°C sıcaklık, 300, 350, 400 bar basınç, %5, 10, 15 başlatıcı konsantrasyonu ve 12, 24, 36 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen polimerizasyon verimleri gravimetrik olarak bulunmuştur. Deneysel tasarım ve buna göre elde edilen verim değerleri Çizelge 5.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Polimerizasyon deneyleri için düzenek

- (1) CO<sub>2</sub> tüpü; (2) Şırınga pompası; (3) Reaksiyon hücresi
- (4) Dijital basınç göstergesi; (5) Manyetik karıştırma;
- (6) Sabit sıcaklık banyosu

## 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 5.1 PDMS MAI Başlatıcı Sentezi ve Çözelti Polimerizasyonu

Elde edilen PDMS MAI yapışkan bir yapıya sahip ve kavuniçi rengindedir. Tetrahidrofuran içinde çözünmediği için molekül ağırlığını tespit etmek mümkün olmamıştır. Başlatıcı olarak görev görüp görmediğini tespit etmek için stirenin çözelti polimerizasyonu gerçekleştirilmiş, elde edilen PDMS-b-PS ile PDMS MAI'nin FTIR analizleri yapılarak, PDMS MAI'nin polimerik yapıya girip girmediği tespit edilmiştir. PDMS MAI öncelikle diklorometan içinde çözülüp hekzan içinde çöktürülerek IR spektrumu çekilmiştir. FTIR (ATI UNICAM Mattson 1000 Series) spektrumlarında PDMS'in karakteristik bantları  $1263\text{ cm}^{-1}$ ,  $1104\text{ cm}^{-1}$  ve  $805\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, polistirenin karakteristik bantları ise  $701\text{ cm}^{-1}$  ve  $1602\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. PDMS MAI için  $1717\text{ cm}^{-1}$  pikinin ( $\text{-C=O}$ ) elde edilmesi poliester oluşumunun bir kanıtıdır. PDMS-b-PS örneğinin FTIR spektrumunda görülen polistirene ait  $701\text{ cm}^{-1}$  ve  $1602\text{ cm}^{-1}$  deki piklerin, aromatik grubun C-H titreşiminden kaynaklandığını göstermektedir. Bu nedenle PDMS MAI'nin siloksan bloklarının kopolimer yapısında yer aldığı söylenebilir. Sonuçta PDMS MAI'nin, stirenin polimerizasyonunda başlatıcı olarak çalıştığını ve elde edilen blok kopolimerlerde yer aldığı ortaya konulmuştur. Sentezlenen makroazo başlatıcının bozunma sıcaklığını tespit etmek için TGA-DTA analizlerinden yararlanılmıştır. Sonuçta bu makroazo başlatıcının dekompozisyon sıcaklığı  $118^\circ\text{C}$  olarak tespit edilmiştir. Ayrıca PDMS-b-PS kopolimerinin TGA-DTA (SETARAM LABSYS DTA-TG-DSC) termogramından da görüldüğü üzere  $301^\circ\text{C}$  ye kadar yapıda bir parçalanmaya bağlı olarak ağırlık değişimi görülmemiştir.  $301$  ile  $450^\circ\text{C}$  arasında yapının %  $97.2$ 'si kadar bir ağırlık azalışı ortaya çıkmaktadır. Bu sıcaklık aralığında yapı tamamen parçalanmış olup, geri kalan yapı büyük bir olasılıkla  $\text{SiO}_2$  ve çok az miktarda organik içeriklidir. Termogram ile beraber DTA eğrisi incelendiğinde  $394^\circ\text{C}$  ile  $475^\circ\text{C}$  arasında ve maksimum pik noktası  $425^\circ\text{C}$  olan bir endotermik pik ortaya çıkmıştır. Yapının parçalanması ve uçucuların ayrışması için yaklaşık  $706\text{ j/g}$ 'lık bir enerji ihtiyacı olduğu görülmüştür.  $300^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlı bir yapıya sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, elde edilen blok kopolimerin, polistirene göre daha yüksek bir bozunma sıcaklığına sahip olduğu tespit edilmiştir (Bkz. EK 2-5).

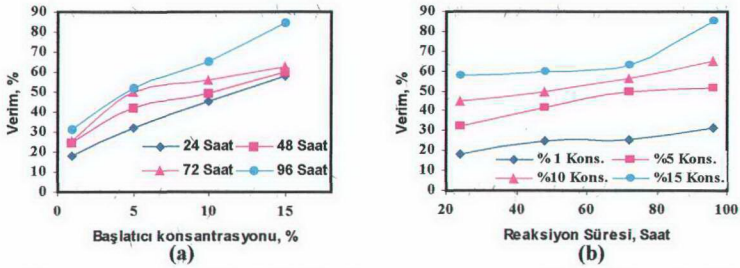
Stiren monomeri kullanılarak gerçekleştirilen çözelti polimerizasyon sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çözelti polimerizasyonunda elde edilen polistirenin GPC sonuçlarına göre, ürünün molekül ağırlığı başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı, reaksiyon süresinin arttırılmasıyla da artış gösterdiği tespit edilmiştir. Stiren polimerizasyonunda, başlatıcı konsantrasyonu arttırıldığında verimde önemli bir artış görülmüştür. Bunun yanısıra,

reaksiyon süresi arttıkça, verim de artış göstermektedir. %1 ile %5 konsantrasyonlar için 72 saatlik reaksiyon süresinden sonra reaksiyon veriminde yavaşlama görülmüş, ancak %10 ile %15 konsantrasyonlar için reaksiyon veriminde artış devam etmiştir (Şekil 5.1).

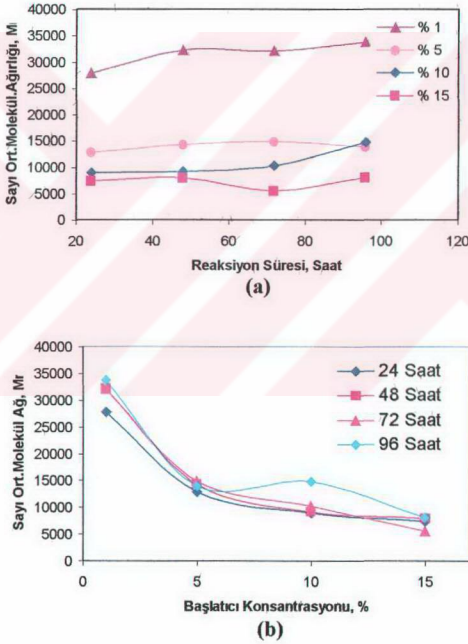
Çizelge 5.1 PDMS MAI kullanılarak stirenin blok kopolimerizasyonu sonuçları

Deney No.	PDMS MAI (g) (Stiren temelinde, $\frac{a\bar{g}}{a\bar{g}} \%$ )	Stiren (g)	Reaksiyon Süresi (Saat)	Verim (%)	$M_n$ (g/mol) $\times 10^3$	PDI
1	0.009 (1)	0.903	24	17.80	28	1.5
2	0.045 (5)	0.903	24	32.03	13	1.6
3	0.09 (10)	0.903	24	45.10	9	1.5
4	0.135 (15)	0.903	24	58.07	7.5	1.4
5	0.009 (1)	0.903	48	24.97	32	1.7
6	0.045 (5)	0.903	48	41.90	14	1.7
7	0.09 (10)	0.903	48	49.60	9	1.6
8	0.135 (15)	0.903	48	59.03	8	1.5
9	0.009 (1)	0.903	72	25.43	32	1.8
10	0.045 (5)	0.903	72	49.88	15	1.8
11	0.09 (10)	0.903	72	56.17	10	1.6
12	0.135 (15)	0.903	72	63.00	6	3.4
13	0.009 (1)	0.903	96	31.40	34	2.1
14	0.045 (5)	0.903	96	51.95	14	1.9
15	0.09 (10)	0.903	96	65.12	15	1.6
16	0.135 (15)	0.903	96	85.00	8	1.6

Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları İTÜ Polimer Laboratuvarlarındaki GPC (WATERS HR 5E,4E,3,2 narrowbore) cihazında tespit edilmiştir. Şekil 5.2'den de görüldüğü üzere PDMS-b-PS için en düşük başlatıcı konsantrasyonunda çalışıldığı durumda en yüksek molekül ağırlığı elde edilmiş, başlatıcı konsantrasyonu artırıldığında da molekül ağırlığı düşmüştür. Başlatıcı konsantrasyonu sabit tutulduğu durumda ise reaksiyon süresi artışına bağlı olarak, molekül ağırlığında bir artış söz konusu olmuştur (Çizelge 5.1). Stiren monomeri diğer monomerlere göre farklı sonlanma mekanizmalarına sahip olduğu için PDMS-b-PS polimer zincirinin reaksiyon süresinin artışına bağlı olarak büyüdüğü sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.1 Stiren monomeri için a) Başlatıcı konsantrasyonunun ve b) Reaksiyon süresinin verime etkisi



Şekil 5.2 a) Reaksiyon süresi ve b) Başlatıcı konsantrasyonuna göre PDMS-PS blok kopolimerinin sayı ortalamalı molekül ağırlığının değişimi

## 5.2 Süperkritik Ortamda Polimerizasyon

Deneysel sonuçlarda istenmeyen değişimlerin kontrolünü sağlamak ve sonuçlar üzerindeki hataların minimuma indirilmesi için deneylerin istatistiksel olarak tasarlanması gereklidir. Yapılan deneysel tasarımda, deneysel değişkenlere **faktör**, bu değişkenlerin şiddetinin belirlendiği özel değerlere **seviye**, faktörlerin seviyelerinin özel birleşimlerine **işlem** ve her bir deneysel adımın sonucuna ise **etki** denir (Akgün, 1994). Bu çalışmada kullanılan "Central Composite" tasarımına göre aşağıda tanımlanan polinom gereği en az üç seviyede (-1, 0, 1) faktörler seçilmiştir (Çizelge 5.2).

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{12}x_1x_2 + c \quad (5.1)$$

"Central Composite" tasarımlar, deneysel bölgedeki cevap yüzeyini, faktörlerin ana etkileri ve birbirleri ile olan etkileşimleri cinsinden tanımlayabildikleri için deneysel noktalar, kolaylıkla tekrarlanabilir veya uzaklaştırılabilir. Tekrarlanan noktadaki deney sayısı  $n_1$ , faktör sayısı ise  $k$  olmak üzere, toplam deney sayısı  $2^k + 2k + n_1$  olacaktır. Bu tasarıma göre, deneye ait standart hata, merkezde en küçüktür ama merkezden uzaklaştıkça hızla artar.

Süperkritik CO<sub>2</sub> ortamında polimerizasyon deneyleri deneysel tasarım (Central Composite Design) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5.3). Bu tasarıma göre 4 farklı değişken 3 farklı seviye için incelenmiştir. 10 ile 15. deney aralığı tekrar deneyleri olup, regresyon hesapları içinde sadece ilk tekrar denemesi dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu tekrar sayısı 3 ile 6 arasında değişmektedir ve bağımsız bir şekilde 6 olarak belirlenmiştir. Elde edilen regresyon denklemine göre,  $x_1 = \text{Basınç}$ ,  $x_2 = \text{Sıcaklık}$ ,  $x_3 = \text{Konsantrasyon}$ ,  $x_4 = \text{Reaksiyon süresi}$  alınarak, aşağıdaki model denklemi kullanılmıştır:

$$Y = 29.11 - 0.982x_1 + 1.863x_2 + 10.51x_3 + 11.28x_4 \quad (5.2)$$

Burada,  $Y$ ; polimer verimini göstermektedir.

Çizelge 5.2 Parametrelerin çalışma aralığına bağlı olarak seçilen seviyeleri

Seviye	Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Başlatıcı Konsantrasyonu (%)	Reaksiyon Süresi (Saat)
-1	300	60	5	12
0	350	65	10	24
1	400	70	15	36

Basınç ve sıcaklık parametrelerinin verim üzerine önemli derecede etkili olmadığı, buna karşılık konsantrasyon ve zaman parametrelerinin büyük ölçüde etkili oldukları gözlenmiştir. Elde edilen veriler çözelti polimerizasyonu sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, verimlerin süperkritik ortamda daha düşük olduğu ve beklenmeyen bu verim düşüklüğünün başlatıcı olarak sentezlenen PDMS MAI'nin CO<sub>2</sub> içindeki çözünme probleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen PDMS-PS blok kopolimer örneklerinin karakterizasyonunu ortaya çıkarmak amacıyla IR spektrumları alınmış, SEM fotoğrafları çekilmiştir (Bkz. EK 6-7).

Çizelge 5.3 Central Composite tasarıma göre deney sonuçları

	Kod Değerleri				Parametreler							
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	P bar	T °C	Konsantrasyon %	Zaman h	Verim %	M <sub>w</sub> x10 <sup>-3</sup>	M <sub>n</sub> x10 <sup>-3</sup>	PDI
1	-1	-1	-1	1	300	60	5	36	24.75	850	37	14.8
2	0	-1	0	0	350	60	10	24	32.88	720	235	3.1
3	1	-1	1	-1	400	60	15	12	21.25	189	246	7.6
4	-1	0	1	0	300	65	15	24	35.27	344	188	1.8
5	0	0	-1	-1	350	65	5	12	11.48	25	21	1.2
6	1	0	0	1	400	65	10	36	37.64	310	16	15.5
7	-1	1	0	-1	300	70	10	12	18.94	245	140	1.8
8	0	1	1	1	350	70	15	36	56.94	750	287	2.6
9	1	1	-1	0	400	70	5	24	14.18	332	154	2.2
10	0	0	0	0	350	65	10	24	37.77	430	188	2.3
11	0	0	0	0	350	65	10	24	33.90	91	150	6.0
12	0	0	0	0	350	65	10	24	30.51	367	20	14.4
13	0	0	0	0	350	65	10	24	33.45	104	16	6.5
14	0	0	0	0	350	65	10	24	24.00	155	32	4.9
15	0	0	0	0	350	65	10	24	25.70	115	27	4.1



### \* Varyans Analizi (ANOVA)

Bazı problemlerde değişkenlerin alacağı değerler birtakım deneyler yapılarak ölçülür. Bu şekilde yapılan deneyler yardımıyla incelenen değişkene diğer değişkenlerin etkisi **Varyans Analizi** yöntemleriyle ölçülmüş olur. Bu deneyde incelenen değişkene, bağlı değişken denir. Bağlı değişkene etkisinin ölçülmesi istenilen diğer değişkenlere faktör adı verilir. Varyans analizinin önemi, incelemek istediğiniz problem için deney yapılarak sonuca gidilebilmesidir [3].

### \* I. Tip ve II. Tip Hata

Kabul edilebilecek bir hipotezi reddetmemiz halinde I. Tip hata, reddedilebilecek bir hipotezi kabul etmemiz halinde ise, II. Tip hata yapmamız söz konusudur. Her iki halde de yanlış ve hatalı karar verilmiştir. Hipotez testlerinin veya karar kaidelerinin sağlam olabilmesi için, karar hatalarını minimize edecek şekilde hazırlanmaları gerekir. Bazen örnek büyüklüğü için belli bir hata tipinin azaltılmaya çalışılması, genellikle diğer tip hatada bir yükselme meydana getirmektedir. Bununla beraber, uygulamada hata tiplerinden biri diğerinden daha önemli olabilir ve böylece daha önemli olan hatanın sınırlandırılması lehinde bir uzlaşmaya varılabilir. Her iki hata tipini de azaltmanın tek yolu örnek hacminin büyütülmesidir. Bu ise her zaman mümkün olmayabilir.

### \* Önem Seviyesi

Bir hipotez testinde I. Tip hata riskine razı olabileceğimiz maksimum ihtimale testin önem seviyesi denir. Genellikle,  $\alpha$  ile gösterilen bu ihtimal çoğu zaman örneklerin alınmasından önce tayin edilir. Böylece elde edilen sonuçların bizim seçimimizden etkilenmemesi sağlanmış olur. Uygulamada daha çok 0,05 ve 0,01 önem seviyeleri kullanılır. Bir hipotez testinde örneği 0,05 (veya %5) önem seviyesi esas alındığı takdirde hipotezin kabul edilebileceği halde reddedilmesi şansı yüzde 5 civarındadır. Yani test sonunda doğru karar verildiğinden % 95 güvenli bulunabilir. Bu halde hipotezi % 5 önem seviyesinde reddediğinden bahsedilir. Bunun anlamı, hata yapma ihtimalinin 0,05 olduğudur (Soysal, 1995).

Çizelge 5.4 ANOVA analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi ( <i>df</i> )	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama kare (MS)	F Oranı	F Önem Seviyesi
MODEL	5	1464,853	292,9706	8,540826	0,003149
KALAN	9	308,7214	34,30237		
TOPLAM	14	1773,574			

Burada, ortalama kare değerleri ve F oranı aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır (Akgün, 1994). Hesaplamalar %5 önem seviyesi için yapılmıştır. 0.01 ve 0.05 önem seviyeleri için gerekli F tabloları EK 8 ve EK 9'da gösterilmiştir.

$$MS = SS / df \quad (5.3)$$

$$F_{Oranı} = MS_{Model} / MS_{Kalan} \quad (5.4)$$

$$x_i = (\varepsilon_i - \varepsilon_{i0}) / S_i \quad (5.5)$$

(5.5) denkleminde göre,  $x_i$ , parametrenin kodunu (aynı zamanda seviyesine karşılık gelen değeri);  $\varepsilon_i$ , çalışma aralığındaki parametre değerini;  $\varepsilon_{i0}$ , çalışma aralığının merkezini;  $S_i$ , çalışma aralığının seviyelere eşit olarak bölünmesi sonucunda iki değer arasındaki farkı ifade etmektedir.

Deneysel tasarım gereği seçilen faktörler,  $x_1$  (Basınç),  $x_2$  (Sıcaklık),  $x_3$  (Başlatıcı Konsantrasyonu) ve  $x_4$  (Reaksiyon Süresi) şeklinde kodlanmış ve çalışma aralığında her bir seviyeye karşılık gelen değerleri, (5.5) denkleminde yararlanarak (üç seviye üzerinden) aşağıda gösterildiği gibi hesaplanmıştır (Çizelge 5.4).

$$x_1 = (Basınç-350) / 50 \quad (5.6)$$

$$x_2 = (Sıcaklık-65) / 5 \quad (5.7)$$

$$x_3 = (Başlatıcı Konsantrasyonu-10) / 5 \quad (5.8)$$

$$x_4 = (Reaksiyon Süresi-24) / 12 \quad (5.9)$$

## KAYNAKLAR

Ajzenberg, N., Trabelsi, F. ve Recasens, F., (2000), "What's New in Industrial Polymerization with Supercritical Solvents? A Short Review", Chem. Eng. Technol., 23(10):829-839.

Akgün, M., (1999), Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Termodinamik ve Taşınım Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Akgün, M., Akgün, N., Baran, N., Deniz, S. ve Dinçer, S., (2001), "Süperkritik Akışkanlar ve Uygulama Alanları", Kimyasal Teknolojiler, 3:58-67.

Akgün, M., Emel, D., Baran, N., Akgün, N.A., Deniz, S. ve Dinçer, S., (2003), "Styrene-Carbon Dioxide Phase Equilibria at High Pressures", J. Supercritical Fluids. (Basılmak üzere gönderildi).

Akgün, N., (1994), Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Baran, N., Deniz, S., Akgün, M., Akgün, N., Emel, D. ve Dinçer, S., (2002), "Poli(dimetilsiloksan) Esaslı Polimerik Başlatıcı ile Stiren ve Metilmetakrilatın Çözelti Polimerizasyonu" 5.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK'5), Ankara Üniversitesi, Ankara.

Baysal, B., (1981), Polimer Kimyası, Cilt-I, ODTÜ, Ankara, 332-342.

BillMeyer, F.W., (1962), Textbook of Polymer Science, New York, 355-360.

Box, G.E.P. ve Draper, N.R., (1987), Empirical Model-Building and Response Surfaces, John Wiley and Sons, USA.

Brunner, G.H. ve Upmooor, D., (1994), "Scale up of Supercritical Fluid Chromatography (SCF)" Supercritical Fluids Fundamentals and Applications, E. Kiran, P.G. Debenedetti ve C.J. Peters (Derl.), NATO ASI Series 366:291-306, KLUWER Academic Publisher, Dordrecht / Holland.

Canelas, D.A. ve DeSimone, J.M., (1997), "Dispersion Polymerizations of Styrene in Carbon Dioxide Stabilized with Poly(styrene-b-dimethylsiloxane)", American Chemical Society, Macromolecules, 30(19):5673-5682.

Cheikhahard, T., Massardier, V., Tighzert, L. ve Pascault, J.P., (1998), "Block Copolymers Derived from 2,2'-Azobis(2-cyanopropanol). I. Synthesis of Poly(urethane-block-methylmethacrylate) and Poly(urethane-block-styrene)", J. Appl. Polym. Sci., 70:613-627

Christian, P., Giles, M.R., Griffiths, R.M.T., Irvine, D.J., Major, R.C. ve Howdle, S.M., (2000), "Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using a Pseudo-Graft Stabilizer: Effect of Monomer, Initiator, and Stabilizer Concentrations", Macromolecules, 33:9222-9227.

Deniz, S. ve Kuyulu, A., (2000), "Poliüretan esaslı makroazo başlatıcılar ile poli(üretan-akrilat) blok kopolimerlerinin sentezi ve membran özelliklerinin incelenmesi", IV.Ulusal

Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul, 919-924.

Deniz, S., (2002), Poli(üretan-b-akrilat) yapısında kopolimerlerin sentezi ve membran olarak kullanılabilme olanaklarının incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Dinçer, S., Akgün, N., Akgün, M. ve Akgerman, A., (1998), "An Overview of Supercritical Fluid Extraction", Emerging Technologies, Current Practices, Quality Control, Technology Transfer and Environmental Issues in Proceedings of the World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, Vol:1, (Darl.) Köseoğlu, S.S., Rhee, K.C., Wilson, R.F., AOCS Press, Illinois, 235-242.

Dobbs, J.M, Wong, J.M, Lahiere, R.J. ve Johnston, K.P., (1987), "Selectivities in Pure and Mixed Supercritical Fluid Solvents", Ind. Eng. Chem. Res., 26:56.

Hamurcu, E.E., Hazer, B., Mısırlı, Z. ve Baysal, B.M., (1996), "Preparation and Characterization of Block and Graft Copolymers Using Macroazoinitiators Having Siloxane Units", J. Appl. Polym. Sci., 62:1415-1426.

Johnston, K.P., (1989), "New Directions in Supercritical Fluid Science and Technology", American Chemical Society, 1-11.

Kikic, I. ve Sist, P., (2000), "Applications of Supercritical Fluids to Pharmaceuticals: Controlled Drug Release Systems", Supercritical Fluids Fundamentals and Applications, E. Kiran, P.G. Debenedetti ve C.J. Peters (Darl.), NATO ASI Series 366:291-306, KLUWER Academic Publisher, Dordrecht / Holland.

Kinoshita, H., Tanaka, N. ve Araki, T., (1993) "Preparation and characterization of polyurethane-type macroazo initiators for block copolymerization, Macromol. Chem., 194:829-839.

Lemert, R.M. ve Johnston K.P., (1991), "Chemical Complexing Agents for Enhanced Solubilities in Supercritical Fluid Carbon Dioxide", Ind. Eng. Chem. Res., 30:1222-1230.

Lin, B. ve Akgerman, A., (2001), "Styrene Hydroformylation in Supercritical Carbon Dioxide: Rate and Selectivity Control", Ind. Eng. Chem. Res., 40:1113-1118.

McHugh, M.A. ve Krukoniş, V., (1986), Supercritical Fluid Extraction, Butterworths, Boston.

Montero, G.A., Smith C.B., Hendrix, W.A. ve Butcher, D.L., (2000), "Supercritical Fluids Technology in Textile Processing: An Overview", Ind. Eng. Chem. Res., 39:4806-4812.

Pişkin, E., (1987), Polimer Teknolojisine Giriş, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.

Poliakoff, M. ve George, M.W., (1998), "Chemical Reactions as a Continuous Process in Supercritical Fluids", Proceedings of the 5<sup>th</sup> Meeting on Supercritical Fluids, Tome 2, Nice, France, 833-842.

Reverchon, E. ve Poletto, M., (1996), "Mathematical Modelling of Supercritical CO<sub>2</sub>

Fractionation of Flower Concretes", *Chemical Engineering Science*, 51(15):3741-3753.

Rindfleisch F, DiNoia T.P. ve McHugh M.A., (1996), "Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical CO<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem.*, 100:15581-15587.

Romack, T.J., Maury, E.E. ve DeSimone, J.M., (1995), "Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide", *Macromolecules*, 28:912-915.

Saraf, V.P. ve Kiran, E., (1990), "Free Radical Polymerization of Styrene in Supercritical Fluids", *Polymer Preprints*, 31(1):687-688.

Sato, M., Goto, M. ve Hirose, T., (1995), "Fractional Extraction with Supercritical Carbon Dioxide for the Removal of Terpenes from Citrus Oil", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34:3941-3946.

Sato, M., Goto, M, Kodama, A., Tanoue, N. ve Hirose, T., (1996), "Fractionation of Citrus Oil by Cyclic Adsorbsiyon Process in Supercritical CO<sub>2</sub>", *High Pressure Chemical Engineering*, (Derl.), vonRohr P.R. and Trepp, C. Elsevier Science B.V, Zürich, 303-307.

Saus, W., Knittel, D. ve Schollmeyer, E., (1993), "Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide", *J. Textile Res.*, 63(3):135-142.

Scholsky, K.M., (1993), "Polymerization Reactions at High Pressure and Supercritical Conditions", *J. Supercritical Fluids*, 6:103-127.

Shiho, H. ve DeSimone, J.M., (1999). "Preparation of Micron-Size Polystyrene Particles in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37:2429-2437.

Shiho, H. ve DeSimone, J.M., (2000), "Dispersion Polymerizations of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide Utilizing Random Copolymers Containing a Fluorinated Acrylate for Preparing Micron-Size Polystyrene Particles", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38:1146-1153.

Shiho, H. ve DeSimone, J.M., (2000a), "Radical Polymerizations of a Silicone-Containing Acrylic Monomer in Supercritical Carbon Dioxide", *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38:3100-3105.

Soysal, M.İ., (1995), *Biometrinin Prensipleri*, Trakya Üniversitesi, Tekirdağ.

Ueda, A. ve Nagai, S., (1984), "Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. IV. Synthesis of a Polyamide-Polystyrene Block Copolymer", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, 22:1611-1621.

Williams, D.F., (1981), "Extraction with Supercritical Gases", *Chem. Eng. Sci.*, 36:1769-1788.

Xu, Q., Han, B. ve Yan, H., (2001), "Effect of Cosolvents on the Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbondioxide", *Polymer*, 42:1369-1373.

**INTERNET KAYNAKLARI**

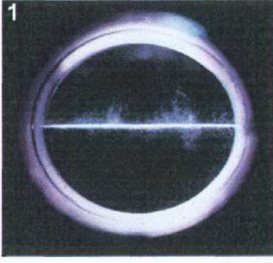
- [1]: [http:// www.nottingham.ac.uk/supercritical/](http://www.nottingham.ac.uk/supercritical/)
- [2]: [http:// www.thomas-swan.co.uk/pdfs/Swan\\_TCE\\_article.doc](http://www.thomas-swan.co.uk/pdfs/Swan_TCE_article.doc)
- [3]: <http://abone.rt.net.tr/oryanmh/VARYANS%20%20ANAL%DDZ%DD.htm>
- [4]: [http:// www.nottingham.ac.uk/supercritical/scintro.html](http://www.nottingham.ac.uk/supercritical/scintro.html)



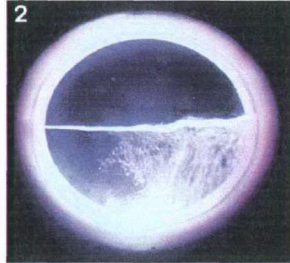
**EKLER**

- Ek 1 Süperkritik koşullarda faz dönüşümünü gösteren resimler  
Ek 2 Sentezlenen PDMS MAI başlatıcının TGA-DTA Spektrumu  
Ek 3 Sentezlenen PDMS MAI başlatıcının FTIR Spektrumu  
Ek 4 %1 Başlatıcı Konsantrasyonunda 24 Saatlik Reaksiyon Süresinde elde edilen PDMS-b-PS'in TGA-DTA Analizi (Çözelti Polimerizasyonu)  
Ek 5 Çözelti Polimerizasyonu ile Elde Edilen PDMS-b-PS İçin FTIR Spektrumu  
Ek 6 Süperkritik Ortamda Elde Edilen PDMS-b-PS için FTIR Spektrumu  
Ek 7 Elde Edilen Polimerlerin SEM Fotoğrafları

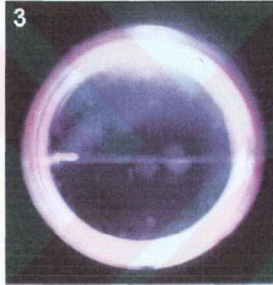
### Ek 1 Süperkritik koşullarda faz dönüşümünü gösteren resimler



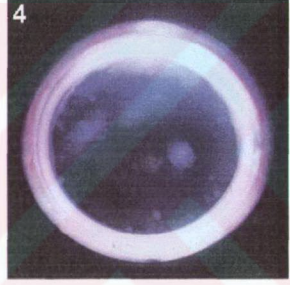
1) Kritik nokta altında iki ayrı faz mevcuttur.



2) Sıcaklığın artmasıyla sıvı genişler



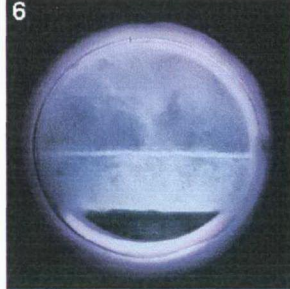
3) İki faz daha az ayrılabilir hale gelir



4) Yeni bir süperkritik faz şekillenerek



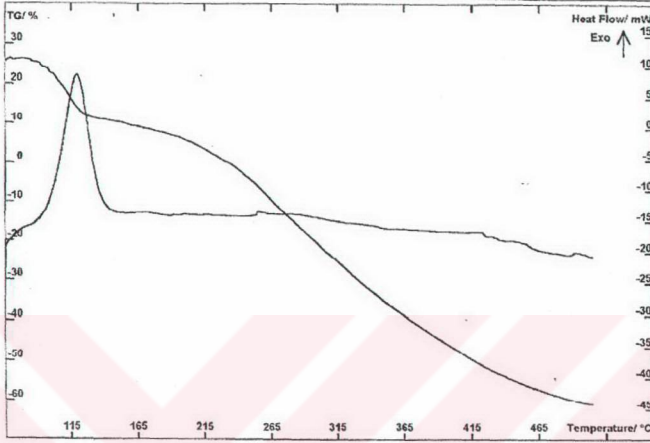
5) Sistemin soğutulmasıyla proses tersine gelişir.



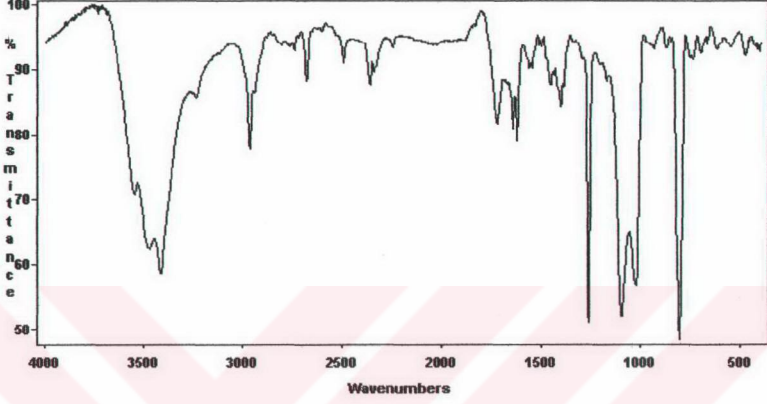
6) Faz ayrımı, sıvı ve buhar olmak üzere gözlenir.

Şekil Ek 1.1 Süperkritik koşullarda faz dönüşümünü gösteren resimler [4]



**Ek 2 Sentezlenen PDMS MAI başlatıcının TGA-DTA Spektrumu****Şekil Ek 2.1 Sentezlenen PDMS MAI başlatıcının TGA-DTA Spektrumu**

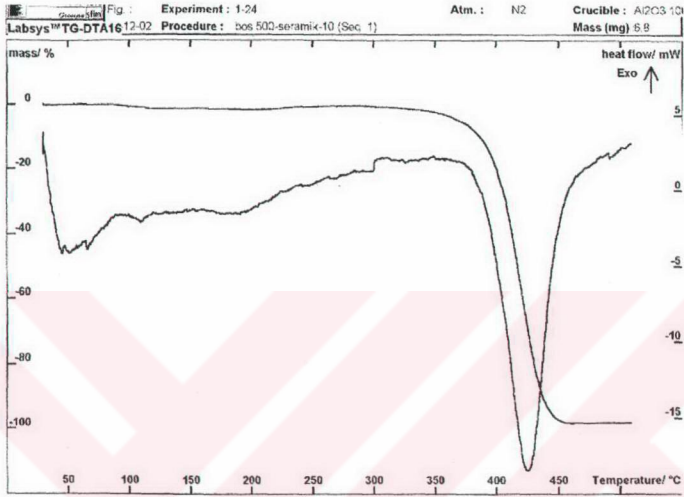
Fırın Atmosferi =  $N_2$   
Sıcaklık Aralığı = 25-600°C  
Isıtma Hızı = 10°C  
Kullanılan Kroze Tipi = Seramik  
Numune Miktarı = 4.56 mg

**Ek 3 Sentezlenen PDMS MAI başlatıcının FTIR spektrumu**

Şekil Ek 3.1 Sentezlenen PDMS MAI başlatıcının FTIR spektrumu

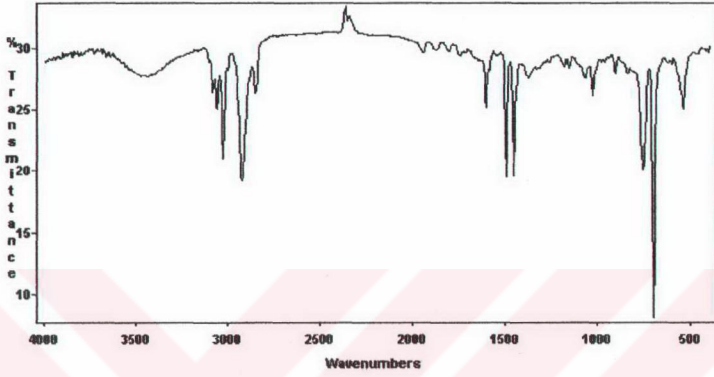
(Numune / KBr) = % 1

**Ek 4 %1 Başlatıcı konsantrasyonunda 24 saatlik reaksiyon süresinde elde edilen PDMS-b-PS'in TGA-DTA analizi (çözelti polimerizasyonu)**



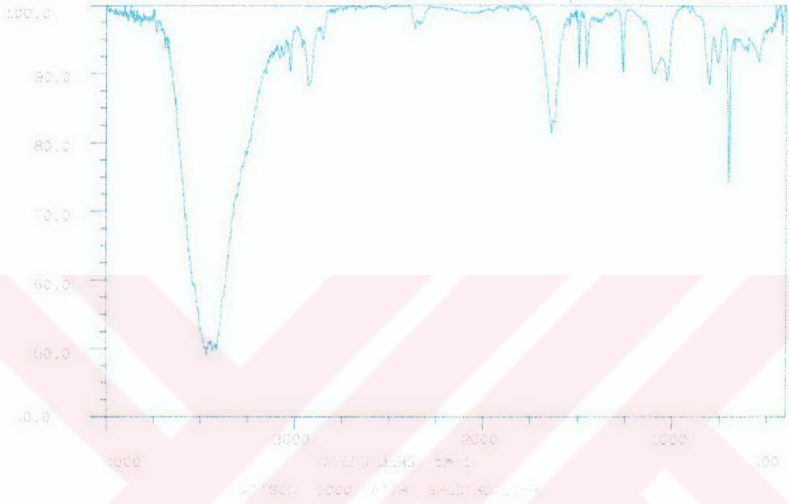
**Şekil Ek 4.1 %1 Başlatıcı Konsantrasyonunda 24 saatlik reaksiyon süresinde elde edilen PDMS-b-PS'in TGA-DTA analizi (çözelti polimerizasyonu)**

Fırın Atmosferi = N<sub>2</sub>  
Sıcaklık Aralığı = 25-600°C  
Isıtma Hızı = 10°C  
Kullanılan Kroze Tipi = Seramik  
Numune Miktarı = 6.8 mg

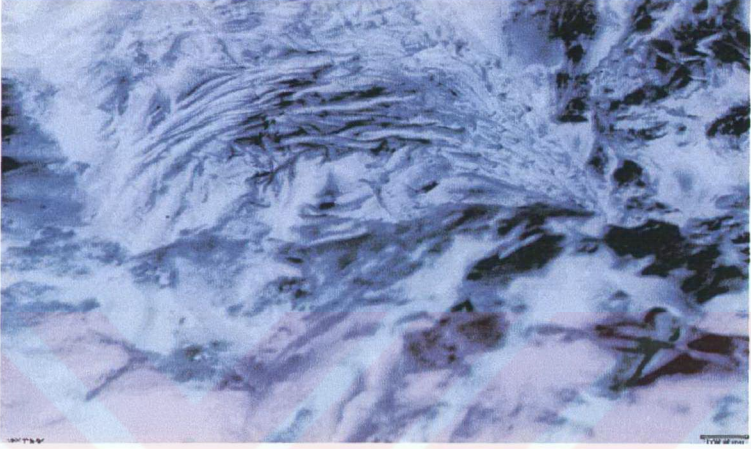
**Ek 5 Çözelti polimerizasyonu ile elde edilen PDMS-b-PS için FTIR spektrumu**

Şekil Ek 5.1 Çözelti polimerizasyonu ile elde edilen PDMS-b-PS için FTIR spektrumu

(Numune / KBr) = % 1

**Ek 6 Süperkritik ortamda elde edilen PDMS-b-PS için FTIR spektrumu****Şekil Ek 6.1 Süperkritik ortamda elde edilen PDMS-b-PS için FTIR spektrumu**

(Numune / KBr) = % 1

**Ek 7 Elde edilen polimerlerin SEM fotoğrafları**

Şekil Ek 7.1 P = 400 Bar T = 65 °C t = 36 Saat Başlatıcı Konsantrasyonu = %10 (ağ/ağ)  
koşulları için SEM fotoğrafı



Şekil Ek 7.2 P = 350 Bar T = 70 °C t = 36 Saat Başlatıcı Konsantrasyonu = %15 (ağ/ağ)  
koşulları için SEM fotoğrafı



Şekil Ek 7.3 P = 350 Bar T = 65 °C t = 24 Saat Başlatıcı Konsantrasyonu = %10 (ağ/ağ)  
koşulları için SEM fotoğrafı



Şekil Ek 7.4 P = 300 Bar T = 60 °C t = 36 Saat Başlatıcı Konsantrasyonu = %5 (ağ/ağ)  
koşulları için SEM fotoğrafı

Ek 8 0.01 önem seviyesi için F tablosu (Box ve Draper, 1987)

Çizelge Ek 8.1 F dağılım tablosu ( $\alpha=0.01$ )

df/df2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	INF
1	4052.18	4999.50	5403.35	5624.58	5763.65	5858.98	5928.35	5981.07	6022.47	6055.84	6106.32	6157.28	6208.73	6234.63	6260.64	6286.78	6313.03	6339.39	6365.86
2	98.503	99.000	99.166	99.249	99.299	99.333	99.356	99.374	99.388	99.399	99.416	99.433	99.449	99.458	99.466	99.474	99.482	99.491	99.499
3	34.116	30.817	29.457	28.710	28.237	27.911	27.672	27.489	27.345	27.229	27.052	26.872	26.690	26.598	26.505	26.411	26.316	26.221	26.125
4	21.198	18.000	16.694	15.977	15.522	15.207	14.976	14.799	14.659	14.544	14.374	14.198	14.020	13.929	13.838	13.745	13.652	13.558	13.463
5	16.258	13.274	12.060	11.392	10.967	10.672	10.456	10.289	10.158	10.051	9.888	9.722	9.553	9.466	9.379	9.291	9.202	9.112	9.020
6	13.745	10.925	9.780	9.148	8.746	8.466	8.260	8.102	7.976	7.874	7.718	7.559	7.396	7.313	7.229	7.143	7.057	6.969	6.880
7	12.246	9.547	8.451	7.847	7.460	7.191	6.993	6.840	6.716	6.620	6.469	6.314	6.155	6.074	5.992	5.908	5.824	5.737	5.650
8	11.259	8.649	7.591	7.006	6.632	6.371	6.178	6.029	5.911	5.814	5.667	5.515	5.359	5.279	5.198	5.116	5.032	4.946	4.859
9	10.561	8.022	6.992	6.422	6.057	5.802	5.613	5.467	5.351	5.257	5.111	4.962	4.808	4.729	4.649	4.567	4.483	4.398	4.311
10	10.044	7.559	6.552	5.994	5.636	5.386	5.200	5.057	4.942	4.849	4.706	4.558	4.408	4.327	4.247	4.165	4.082	3.996	3.909
11	9.646	7.206	6.217	5.668	5.316	5.069	4.886	4.744	4.632	4.539	4.397	4.251	4.099	4.021	3.941	3.860	3.776	3.690	3.602
12	9.330	6.927	5.953	5.412	5.064	4.821	4.640	4.499	4.388	4.296	4.155	4.010	3.858	3.780	3.701	3.619	3.535	3.449	3.361
13	9.074	6.701	5.739	5.205	4.862	4.620	4.441	4.302	4.191	4.100	3.960	3.815	3.665	3.587	3.507	3.425	3.341	3.255	3.165
14	8.862	6.515	5.564	5.035	4.695	4.456	4.278	4.140	4.030	3.939	3.800	3.656	3.505	3.427	3.348	3.266	3.181	3.094	3.004
15	8.683	6.359	5.417	4.893	4.556	4.318	4.142	4.004	3.895	3.805	3.666	3.522	3.372	3.294	3.214	3.132	3.047	2.959	2.868
16	8.531	6.226	5.292	4.773	4.437	4.202	4.026	3.890	3.780	3.691	3.553	3.409	3.259	3.181	3.101	3.018	2.933	2.845	2.753
17	8.400	6.112	5.185	4.669	4.336	4.102	3.927	3.791	3.682	3.593	3.455	3.312	3.162	3.084	3.003	2.920	2.835	2.746	2.653
18	8.285	6.013	5.092	4.579	4.248	4.015	3.841	3.705	3.597	3.508	3.371	3.227	3.077	2.999	2.919	2.835	2.749	2.660	2.566
19	8.185	5.926	5.010	4.500	4.171	3.939	3.765	3.630	3.523	3.434	3.297	3.153	3.003	2.925	2.844	2.761	2.674	2.584	2.489
20	8.096	5.849	4.938	4.431	4.103	3.871	3.699	3.564	3.457	3.368	3.231	3.088	2.938	2.859	2.778	2.695	2.608	2.517	2.421
21	8.017	5.780	4.874	4.369	4.042	3.812	3.640	3.506	3.398	3.310	3.173	3.030	2.880	2.801	2.720	2.636	2.548	2.457	2.360
22	7.945	5.719	4.817	4.313	3.988	3.758	3.587	3.453	3.346	3.258	3.121	2.978	2.827	2.749	2.667	2.583	2.495	2.403	2.305
23	7.881	5.664	4.765	4.264	3.941	3.710	3.539	3.406	3.299	3.211	3.074	2.931	2.781	2.702	2.620	2.535	2.447	2.354	2.256
24	7.823	5.614	4.718	4.218	3.895	3.667	3.496	3.363	3.256	3.168	3.032	2.889	2.738	2.659	2.577	2.492	2.403	2.310	2.211
25	7.770	5.568	4.675	4.177	3.855	3.627	3.456	3.324	3.217	3.129	2.993	2.850	2.699	2.620	2.538	2.453	2.364	2.270	2.169
26	7.721	5.526	4.637	4.140	3.818	3.591	3.421	3.288	3.182	3.094	2.958	2.815	2.664	2.585	2.503	2.417	2.327	2.233	2.131
27	7.677	5.488	4.601	4.106	3.785	3.558	3.388	3.256	3.150	3.062	2.926	2.783	2.632	2.552	2.470	2.384	2.294	2.198	2.097
28	7.636	5.453	4.568	4.074	3.754	3.528	3.358	3.226	3.120	3.032	2.896	2.753	2.602	2.522	2.440	2.354	2.263	2.167	2.064
29	7.598	5.420	4.538	4.045	3.725	3.499	3.330	3.198	3.092	3.005	2.868	2.726	2.574	2.495	2.412	2.325	2.234	2.138	2.034
30	7.562	5.390	4.510	4.018	3.699	3.473	3.304	3.173	3.067	2.979	2.843	2.700	2.549	2.469	2.386	2.299	2.208	2.111	2.006
40	7.314	5.179	4.315	3.828	3.514	3.291	3.124	2.993	2.888	2.801	2.665	2.522	2.369	2.288	2.205	2.114	2.019	1.917	1.805
60	7.077	4.977	4.126	3.649	3.339	3.119	2.955	2.823	2.718	2.632	2.496	2.352	2.198	2.115	2.028	1.936	1.836	1.726	1.601
120	6.851	4.787	3.949	3.480	3.174	2.956	2.792	2.663	2.559	2.472	2.336	2.192	2.035	1.950	1.860	1.763	1.656	1.533	1.381
inf	6.635	4.605	3.782	3.319	3.017	2.802	2.639	2.511	2.407	2.321	2.185	2.039	1.878	1.791	1.696	1.592	1.473	1.325	1.000



Ek 9 0.05 önem seviyesi için F tablosu (Box ve Draper, 1987)

Çizelge Ek 9.1 F dağılım tablosu ( $\alpha=0.05$ )

df/df <sub>2</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	INF
1	161.447	199.500	215.707	224.583	230.161	233.986	236.768	238.882	240.543	241.881	243.906	245.949	248.013	249.051	250.095	251.143	252.191	253.252	254.314
2	18.5128	19.0000	19.1643	19.2468	19.2964	19.3295	19.3532	19.3710	19.3848	19.3959	19.4125	19.4291	19.4458	19.4541	19.4624	19.4707	19.4791	19.4874	19.4957
3	10.1280	9.5521	9.2766	9.1172	9.0135	8.9406	8.8867	8.8452	8.8123	8.7855	8.7446	8.7029	8.6602	8.6385	8.6166	8.5944	8.5720	8.5494	8.5264
4	7.7086	6.9443	6.5914	6.3882	6.2561	6.1631	6.0942	6.0410	5.9988	5.9644	5.9117	5.8578	5.8025	5.7744	5.7459	5.7170	5.6877	5.6581	5.6281
5	6.6079	5.7861	5.4095	5.1922	5.0503	4.9503	4.8759	4.8183	4.7725	4.7377	4.6777	4.6188	4.5581	4.5272	4.4957	4.4638	4.4314	4.3985	4.3650
6	5.9874	5.1433	4.7571	4.5337	4.3874	4.2839	4.2067	4.1468	4.0990	4.0600	3.9999	3.9381	3.8742	3.8415	3.8082	3.7743	3.7398	3.7047	3.6689
7	5.5914	4.7374	4.3468	4.1203	3.9715	3.8660	3.7870	3.7257	3.6767	3.6365	3.5747	3.5107	3.4445	3.4105	3.3758	3.3404	3.3043	3.2679	3.2298
8	5.3177	4.4590	4.0622	3.8379	3.6875	3.5806	3.5050	3.4381	3.3831	3.3429	3.2839	3.2184	3.1503	3.1152	3.0794	3.0428	3.0053	2.9679	2.9276
9	5.1174	4.2565	3.8625	3.6331	3.4817	3.3738	3.2977	3.2296	3.1789	3.1373	3.0729	3.0061	2.9365	2.9005	2.8637	2.8259	2.7872	2.7475	2.7067
10	4.9646	4.1028	3.7083	3.4788	3.3258	3.2172	3.1355	3.0717	3.0204	2.9782	2.9130	2.8450	2.7740	2.7372	2.6996	2.6609	2.6211	2.5801	2.5379
11	4.8443	3.9823	3.5878	3.3583	3.2053	3.0966	3.0149	2.9480	2.8962	2.8536	2.7876	2.7186	2.6464	2.6090	2.5709	2.5309	2.4901	2.4480	2.4045
12	4.7472	3.8853	3.4903	3.2592	3.1059	2.9961	2.9134	2.8466	2.7946	2.7534	2.6866	2.6169	2.5436	2.5055	2.4663	2.4259	2.3842	2.3410	2.2962
13	4.6672	3.8056	3.4105	3.1791	3.0254	2.9153	2.8321	2.7669	2.7144	2.6710	2.6037	2.5331	2.4589	2.4202	2.3803	2.3392	2.2966	2.2524	2.2064
14	4.6001	3.7389	3.3439	3.1122	2.9582	2.8477	2.7642	2.6987	2.6458	2.6022	2.5342	2.4630	2.3879	2.3487	2.3082	2.2664	2.2229	2.1778	2.1307
15	4.5431	3.6823	3.2874	3.0556	2.9013	2.7905	2.7066	2.6408	2.5876	2.5437	2.4753	2.4034	2.3275	2.2878	2.2468	2.2043	2.1601	2.1141	2.0658
16	4.4940	3.6337	3.2389	3.0069	2.8524	2.7413	2.6572	2.5910	2.5377	2.4935	2.4247	2.3522	2.2756	2.2354	2.1938	2.1507	2.1058	2.0589	2.0096
17	4.4513	3.5915	3.1968	2.9647	2.8100	2.6987	2.6143	2.5480	2.4943	2.4499	2.3807	2.3077	2.2304	2.1898	2.1477	2.1040	2.0584	2.0107	1.9604
18	4.4139	3.5546	3.1599	2.9277	2.7729	2.6613	2.5767	2.5102	2.4563	2.4117	2.3421	2.2686	2.1906	2.1497	2.1071	2.0629	2.0166	1.9681	1.9168
19	4.3807	3.5219	3.1274	2.8951	2.7401	2.6283	2.5435	2.4768	2.4227	2.3779	2.3076	2.2341	2.1555	2.1141	2.0712	2.0264	1.9795	1.9302	1.8780
20	4.3512	3.4928	3.0984	2.8661	2.7109	2.5990	2.5140	2.4471	2.3928	2.3479	2.2776	2.2033	2.1242	2.0825	2.0391	1.9938	1.9464	1.8963	1.8432
21	4.3248	3.4668	3.0725	2.8401	2.6848	2.5727	2.4876	2.4205	2.3660	2.3210	2.2504	2.1757	2.0960	2.0540	2.0102	1.9645	1.9165	1.8657	1.8117
22	4.3009	3.4434	3.0491	2.8167	2.6613	2.5491	2.4638	2.3965	2.3419	2.2967	2.2258	2.1508	2.0707	2.0283	1.9842	1.9380	1.8894	1.8380	1.7831
23	4.2793	3.4221	3.0280	2.7955	2.6400	2.5277	2.4422	2.3748	2.3201	2.2747	2.2036	2.1282	2.0476	2.0050	1.9605	1.9139	1.8648	1.8128	1.7570
24	4.2597	3.4028	3.0088	2.7763	2.6207	2.5082	2.4226	2.3551	2.3002	2.2547	2.1834	2.1077	2.0267	1.9838	1.9390	1.8920	1.8424	1.7896	1.7330
25	4.2417	3.3852	2.9912	2.7587	2.6030	2.4904	2.4047	2.3371	2.2821	2.2365	2.1649	2.0889	2.0075	1.9643	1.9192	1.8718	1.8217	1.7684	1.7110
26	4.2252	3.3690	2.9752	2.7426	2.5868	2.4741	2.3883	2.3205	2.2655	2.2197	2.1479	2.0716	1.9898	1.9464	1.9010	1.8533	1.8027	1.7488	1.6906
27	4.2100	3.3541	2.9604	2.7278	2.5719	2.4591	2.3732	2.3053	2.2501	2.2043	2.1323	2.0558	1.9736	1.9299	1.8842	1.8361	1.7851	1.7306	1.6717
28	4.1960	3.3404	2.9467	2.7141	2.5581	2.4453	2.3593	2.2913	2.2360	2.1900	2.1179	2.0411	1.9586	1.9147	1.8683	1.8198	1.7689	1.7138	1.6541
29	4.1830	3.3277	2.9340	2.7014	2.5454	2.4324	2.3463	2.2783	2.2229	2.1768	2.1045	2.0275	1.9446	1.9005	1.8543	1.8055	1.7537	1.6981	1.6376
30	4.1709	3.3158	2.9223	2.6896	2.5336	2.4205	2.3343	2.2662	2.2107	2.1646	2.0921	2.0148	1.9317	1.8874	1.8409	1.7918	1.7396	1.6835	1.6223
40	4.0847	3.2317	2.8387	2.6060	2.4495	2.3359	2.2490	2.1802	2.1240	2.0772	2.0035	1.9245	1.8389	1.7929	1.7441	1.6928	1.6393	1.5829	1.5089
60	4.0012	3.1504	2.7581	2.5252	2.3683	2.2541	2.1665	2.0970	2.0401	1.9926	1.9174	1.8364	1.7480	1.7001	1.6494	1.5943	1.5363	1.4763	1.3893
120	3.9201	3.0718	2.6801	2.4472	2.2899	2.1750	2.0868	2.0164	1.9588	1.9105	1.8337	1.7505	1.6587	1.6084	1.5543	1.4952	1.4290	1.3519	1.2539
Inf	3.8415	2.9957	2.6049	2.3719	2.2141	2.0986	2.0096	1.9384	1.8799	1.8307	1.7522	1.6664	1.5705	1.5173	1.4591	1.3940	1.3180	1.2214	1.0000

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	05.08.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1992-1996	Çemberlitaş Kız Süper Lisesi
Lisans	1996-2000	Trakya Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2000-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı

**Çalıştığı Kurumlar**

2000	Barış Yağ Sanayi ve Ltd.Şti.
2000-Devam ediyor	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi