

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKRİTİK CO₂ ORTAMINDA AYRI AYRI
YAPILAN METİL METAKRİLAT ve STİREN
POLİMERİZASYONLARINA ÇEŞİTLİ
PARAMETRELERİN ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kimya Yük. Müh. Nil BARAN ACARALI

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 14 Mayıs 2008
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)
2. Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Semra ÖZKAN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Belma ÖZBEK (YTÜ)
Prof.Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK (İÜ)
Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)
Prof.Dr. Yusuf MENCELOĞLU (Sabancı Ü)

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR ve UYGULAMA ALANLARI	4
2.1 Süperkritik Akışkan	4
2.2 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları	7
2.2.1 Ekstraksiyon işlemine yönelik uygulamalar	7
2.2.2 Tanecik boyutu tasarımı	7
2.2.3 Süperkritik akışkan ortamında reaksiyon	9
2.2.3.1 Polimerizasyon	9
2.2.3.2 Süperkritik su uygulamaları	10
2.2.3.3 Biyodizel üretimi	10
3. POLİMERLER ve POLİMERİZASYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER	12
3.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi ve Tarihçe	12
3.2 Polimerlerin Sentezi	12
3.2.1 Zincir polimerizasyonu	12
3.2.1.1 Serbest radikal polimerizasyonu	13
3.2.1.2 İyonik polimerizasyon	15
3.2.2 Kondenzasyon polimerizasyonu	15
3.3 Polimerlerin Analizi	16
3.3.1 Spektroskopik Yöntemler	16
3.3.1.1 Infrared spektroskopisi (IR)	16
3.3.1.2 Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR)	17
3.3.2 Mikroskop	17
3.3.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	17
3.3.3 Isıl (Termal) analizler	17
3.3.3.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	17
3.3.3.2 Termogravimetrik analiz (TGA)	18
3.4 Polimerlerin Molekül Ağırlığı Ortalamaları ve Dağılımları	18

3.5	Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği	18
4.	POLİMERİZASYON PROSESLERİ	20
4.1	Yığın Polimerizasyonu	20
4.2	Çözelti Polimerizasyonu	20
4.3	Süspansiyon Polimerizasyonu	20
4.4	Emülsiyon Polimerizasyonu	21
4.5	Dispersiyon Polimerizasyonu	21
4.6	Süperkritik CO ₂ Ortamında Polimerizasyon	24
5.	DENEYSEL ÇALIŞMA	28
5.1	Deneylerde kullanılan cihazlar ve kimyasallar	28
5.1.1	Cihazlar	28
5.1.2	Kimyasallar	28
5.2	Deneylerde kullanılan surfaktanlar	29
5.2.1	p(HDFDA-co-SiMA) sentezi	29
5.2.2	p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının özellikleri ve karakterizasyonu	29
5.2.3	Ticari surfaktanlar	31
5.2.4	Ticari surfaktanların karakterizasyonu ve özellikleri	31
5.3	Bulutlanma Noktası (Cloud Point) deneylerinin yapılışı	34
5.4	Süperkritik CO ₂ Ortamında Polimerizasyon Deneylerinin Yapılışı	35
5.5	Süperkritik CO ₂ Ortamında Kinetik Deneylerinin Yapılışı	37
6.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	38
6.1	Bulutlanma Noktası Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar	38
6.2	Süperkritik CO ₂ Ortamında Yapılan Polimerizasyon Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar	42
6.2.1	Polimerizasyon deneyleri sonucu elde edilen polimerlerin karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar	43
6.3	Süperkritik CO ₂ Ortamında Yapılan Kinetik Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar	88
7.	SONUÇ ve ÖNERİLER	94
7.1	Sonuç	94
7.2	Öneriler	97
	KAYNAKLAR	98
	INTERNET KAYNAKLARI	106
	EKLER	107
Ek 1	FTIR Spektrumları	108
Ek 2	DSC Analizleri	118
Ek 3	TGA Analizleri	128
	ÖZGEÇMİŞ	133

SİMGE LİSTESİ

A	Sabit
$C_{tr,m}$	Monomere zincir transfer sabiti
d	Yoğunluk
d_i	i taneciğinin çapı
$\overline{d}_n$	Sayı ortalamalı tanecik boyutu
$\overline{d}_w$	Ağırlık ortalamalı tanecik boyutu
f	Başlatıcının monomerle reaksiyona giren kesri
[I]	Başlatıcı derişimi
[I] ₀	Başlatıcının başlangıçtaki derişimi
k	Hız sabiti
k_i	Başlama hız sabiti
k_p	Üreme hız sabiti
k_t	Sonlanma hız sabiti
[M]	Monomer derişimi
[M] ₀	Başlangıçtaki monomer derişimi
$\overline{M}_n$	Sayı ortalamalı molekül ağırlığı
$\overline{M}_w$	Ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı
M_0	Tekrarlanan monomer biriminin molekül ağırlığı
N	SEM görüntülerinden ölçülen toplam tanecik sayısı
$\overline{P}_n$	Polimerizasyon derecesi
R_p	Polimerizasyon hızı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
t	Zaman
v/v	Monomer hacmi/reaktör hacmi
w/v	Monomer veya surfaktan ağırlığı/reaktör hacmi oranı
w/w	Surfaktan veya başlatıcı ağırlığı/monomer ağırlığı oranı
x	Dönüşüm

KISALTMA LİSTESİ

AIBN	2,2'-Azobisisobutyronitrile
ASES	“Aerosol Solvent Extraction System”
DP	Polimerizasyon derecesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry)
FTIR	Titreşim Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Refractometer)
GAS	“Gas Antisolvent”
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography)
HDFDA	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- Heptadecafluorodecyl acrylate
MMA	Metil metakrilat
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)
PCA	“Precipitation with Compressed Antisolvent”
PDI	Polidispersite indeksi
PFOA	Poly(1,1,-dihydroperfluorooctyl acrylate)
PID	Oransal-Integral-Türevsel
PMMA	Polimetil metakrilat
PS	Polistiren
PSD	Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi
RESS	“Rapid Expansion of Supercritical Solutions”
SAS	“Supercritical Antisolvent Process”
scCO ₂	Süperkritik Karbondioksit
scf	Süperkritik Akışkan
SEDS	“Solution Enhanced Dispersion of Supercritical Fluids”
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SiMA	3-Methacryloyloxy-propyltries (trimethyl-silyloxy) silane
St	Stiren
TGA	Isıl Gravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis)
THF	Tetrahidrofur

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	(a) Saf bir maddenin faz diyagramı, (b) Saf CO ₂ faz diyagramı.....	4
Şekil 5.1	p(HDFDA-co-SiMA) sentezi	29
Şekil 5.2	Sentezlenen p(HDFDA-co-SiMA) molekülünün yapısı	29
Şekil 5.3	pHDFDA, pSiMA ve p(HDFDA-co-SiMA) FTIR spektrumları	30
Şekil 5.4	p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının TGA eğrisi	31
Şekil 5.5	Krytox 157FSL surfaktanının kimyasal yapısı.....	31
Şekil 5.6	Krytox 157FSL ticari surfaktanının FTIR spektrumu	32
Şekil 5.7	Krytox 157FSL surfaktanının TGA eğrisi	32
Şekil 5.8	Bulutlanma noktası deneylerinde kullanılan hücre ve ekipmanları	34
Şekil 5.9	Bulutlanma noktası deney sistemi.....	35
Şekil 5.10	Polimerizasyon deneylerinde kullanılan reaktör ve ekipmanları (su banyosu, resimde görülmemektedir).....	36
Şekil 5.11	Polimerizasyon deney düzeneği	37
Şekil 6.1	Farklı p(HDFDA-co-SiMA) (w/v) derişimlerine bağılı olarak bulutlanma noktalarının değışimi	38
Şekil 6.2	MMA+p(HDFDA-co-SiMA) karışımının %1-7 w/w aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi.....	39
Şekil 6.3	St+p(HDFDA-co-SiMA) karışımı için %1-7 w/w aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi.....	39
Şekil 6.4	(a) % 1-10 (w/v) aralığındaki Krytox 157FSL derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi, (b) MMA+Krytox 157FSL karışımı için % 1-10 (w/w) aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi, (c) St+Krytox 157FSL karışımı için % 1-10 (w/w) aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi.....	40
Şekil 6.5	(a) Clariant Nuva DT+CO ₂ karışımı için % 1-5 (w/v) aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi, (b) Clariant Nuva DT+MMA karışımı için % 1-5 (w/w) aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi.....	42
Şekil 6.6	Polimetil metakrilatın H-NMR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	44
Şekil 6.7	Metilmetakrilat monomeri için: (a) p(HDFDA-co-SiMA) derişimi ile % verim değışimi (35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat), (b) p(HDFDA-co-SiMA) derişimi ile % verim değışimi (35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 8 saat), (c)	

Polimerizasyon süresi ile % verim değişimi (35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)), (d) Reaksiyon basıncı ile % verim değişimi (65°C, % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 12 saat)	45
Şekil 6.8 p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının % 7 (w/w) oranı için elde edilen PMMA'nın tanecik büyüklük dağılım histogramı.....	48
Şekil 6.9 Polimetil metakrilatın TGA eğrisi.....	49
Şekil 6.10 Polimetil metakrilatın TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), % 1 AIBN)	49
Şekil 6.11 Polimetil metakrilatın değişik p(HDFDA-co-SiMA) derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 1, (b) % 3, (c) % 5, (d) % 7 (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 12 saat)	50
Şekil 6.12 Polimetil metakrilatın 2 değişik polimerizasyon süresi için SEM görüntüleri (a) 8 saat, (b) 12 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C).....	51
Şekil 6.13 Polimetil metakrilatın değişik basınçlar için SEM görüntüleri (a) 15 MPa, (b) 25 MPa, (c) 35 MPa (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 65°C, 12 saat)	51
Şekil 6.14 Polistirenin değişik p(HDFDA-co-SiMA) derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 0, (b) % 1, (c) % 7.5, (d) % 10 (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat).....	53
Şekil 6.15 Polistirenin değişik polimerizasyon süreleri için SEM görüntüleri (a) 12 saat, (b) 24 saat, (c) 36 saat, (d) 48 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN; % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C)	54
Şekil 6.16 Polistirenin TGA eğrisi	56
Şekil 6.17 Polistirenin TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), % 1 AIBN).....	56
Şekil 6.18 Stirenle yapılan deneylerde verimin; polimerizasyon süresi, basınç, p(HDFDA-co-SiMA) derişimi ve Krytox 157FSL derişimi ile değişimi (a) 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), (b) 65°C, 36 saat, % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), (c) 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, (surfaktan: p(HDFDA-co-SiMA)) (d) 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, (surfaktan: Krytox 157FSL).....	58
Şekil 6.19 Stirenle yapılan deneylerde verimin; başlatıcı derişimi ve polimerizasyon süresiyle (farklı basınçlarda) değişimi (a) 35 MPa, 65°C, 36 saat, % 10 Krytox	

157FSL, (b) 40 MPa, 65°C, % 1 AIBN, % 10 Krytox 157FSL, (c) 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, % 10 Krytox 157FSL	59
Şekil 6.20 Polistirenin değişik p(HDFDA-co-SiMA) derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 0, (b) % 1, (c) % 7.5, (d) % 10 (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, % 1 AIBN, 65°C, 36 saat).....	60
Şekil 6.21 Polistirenin değişik basınçlar için SEM görüntüleri (a) 15 MPa, (b) 25 MPa, (c) 35 MPa (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 65°C, 36 saat)	61
Şekil 6.22 Polistirenin değişik Krytox 157FSL derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 0, (b) % 1, (c) % 15 Krytox 157FSL (Polimerizasyon koşulları: % 5 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat).....	62
Şekil 6.23 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin polimerizasyon süresine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, %1 Krytox 157FSL, % 1 AIBN).....	63
Şekil 6.24 Polimetil metakrilatın değişik polimerizasyon sürelerinde SEM görüntüleri (a) 4 saat, (b) 8 saat, (c) 12 saat, (d) 24 saat, (e) 36 saat, (f) 48 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 Krytox 157FSL, % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa).....	64
Şekil 6.25 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin reaksiyon basıncına bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 65°C, %1 Krytox 157FSL, % 1 AIBN, 36 saat).....	65
Şekil 6.26 Polimetil metakrilatın değişik basınçlar için SEM görüntüleri (a) 15 MPa, (b) 20 MPa, (c) 25 MPa, (d) 30 MPa, (e) 35 MPa (Polimerizasyon koşulları: 65°C, %1 Krytox 157FSL, % 1 AIBN, 36 saat).....	66
Şekil 6.27 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin Krytox 157FSL derişimine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat)..	67
Şekil 6.28 Polimetil metakrilatın değişik Krytox 157FSL derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 1, (b) % 3, (c) % 5, (d) % 7 (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 36 saat)	68
Şekil 6.29 Polimetil metakrilatın TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 10 Krytox 157FSL, % 1 AIBN).....	69
Şekil 6.30 Polistirenin TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 10 Krytox 157FSL, % 1 AIBN).....	69
Şekil 6.31 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin polimerizasyon süresine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 5 Clariant Nuva	

DT, % 1 AIBN).....	71
Şekil 6.32 Polimetil metakrilatın değişik polimerizasyon sürelerinde SEM görüntüleri (a) 4 saat, (b) 8 saat, (c) 12 saat, (d) 24 saat, (e) 36 saat, (f) 48 saat (Polimerizasyon koşulları: % 5 Clariant Nuva DT, % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa) ..	72
Şekil 6.33 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin reaksiyon basıncına bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 65°C, % 5 Clariant Nuva DT, % 1 AIBN, 24 saat).....	73
Şekil 6.34 Polimetil metakrilatın değişik basınçlar için SEM görüntüleri (a) 15 MPa, (b) 20 MPa, (c) 25 MPa, (d) 30 MPa, (e) 35 MPa (Polimerizasyon koşulları: % 5 Clariant Nuva DT, % 1 AIBN, 65°C, 24 saat)	74
Şekil 6.35 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin Clariant Nuva DT derişimine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat).....	75
Şekil 6.36 Polimetil metakrilatın değişik Clariant Nuva DT derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 1, (b) % 3, (c) % 5, (d) % 7 (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 24 saat)	76
Şekil 6.37 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin polimerizasyon süresine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 5 Clariant Nuva HPC, % 1 AIBN).....	77
Şekil 6.38 Polimetil metakrilatın değişik polimerizasyon süreleri için SEM görüntüleri (a) 4 saat, (b) 12 saat, (c) 24 saat, (d) 36 saat, (e) 48 saat (Polimerizasyon koşulları: % 5 Clariant Nuva HPC, % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa)	78
Şekil 6.39 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin polimerizasyon basıncına bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 65°C, % 5 Clariant Nuva HPC, % 1 AIBN, 24 saat)	79
Şekil 6.40 Polimetil metakrilatın değişik basınçlar için SEM görüntüleri (a) 15 MPa, (b) 20 MPa, (c) 25 MPa, (d) 30 MPa, (e) 35 MPa (Polimerizasyon koşulları: % 5 Clariant Nuva HPC, % 1 AIBN, 65°C, 24 saat)	80
Şekil 6.41 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin Clariant Nuva HPC derişimine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat).....	81
Şekil 6.42 Polimetil metakrilatın değişik Clariant Nuva HPC derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 1, (b) % 3, (c) % 5, (d) % 7 (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 24 saat)	82

Şekil 6.43	Polistiren SEM görüntüsü (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 24 saat, % 20 Clariant Nuva DT)	83
Şekil 6.44	Polistirenin 2 değişik polimerizasyon süresi için SEM görüntüleri (a) 4 saat, (b) 24 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, % 5 Clariant Nuva DT)	83
Şekil 6.45	Polistiren SEM görüntüsü (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 24 saat, % 5 Clariant Nuva HPC)	84
Şekil 6.46	Polistirenin değişik polimerizasyon süreleri için SEM görüntüleri (a) 24 saat, (b) 36 saat, (c) 48 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, % 1 p(HDFDA-co-SiMA))	86
Şekil 6.47	Polimetil metakrilatın değişik polimerizasyon süreleri için SEM görüntüleri (a) 12 saat, (b) 24 saat, (c) 36 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, % 1 p(HDFDA-co-SiMA))	87
Şekil 6.48	Reaksiyon süresinin verime etkisi (a) Polimetil metakrilat, (b) Polistiren	88
Şekil 6.49	Logaritmik olarak (a) Stiren, (b) Metil metakrilat derişiminin zamanla değişimi .	89
Şekil 6.50	(a) Polimetil metakrilatın SEM görüntüsü (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 2 saat), (b) Polistiren SEM görüntüsü (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 6 saat)	91
Şekil 6.51	Polimetil metakrilat veriminin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, %1 AIBN, %5 Clariant Nuva DT) ..	92
Şekil 6.52	Metil metakrilat derişiminin zamanla değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, %1 AIBN, %5 Clariant Nuva DT)	93
Şekil 6.53	Logaritmik olarak metil metakrilat derişiminin zamanla değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, % 5 Clariant Nuva DT)	93
Şekil Ek 1.1	Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	109
Şekil Ek 1.2	Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 25 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	109
Şekil Ek 1.3	Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 15 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	110
Şekil Ek 1.4	Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 48 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA))	110

Şekil Ek 1.5 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 1 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	111
Şekil Ek 1.6 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 1.5 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	111
Şekil Ek 1.7 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 1.75 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	112
Şekil Ek 1.8 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 2 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	112
Şekil Ek 1.9 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	113
Şekil Ek 1.10 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 8 saat, % 7 p(HDFDA-co-SiMA)).....	113
Şekil Ek 1.11 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat, % 3 p(HDFDA-co-SiMA)).....	114
Şekil Ek 1.12 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 30 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	114
Şekil Ek 1.13 Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 0 Krytox 157FSL).....	115
Şekil Ek 1.14 Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 40 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 10 Krytox 157FSL).....	115
Şekil Ek 1.15 Clariant Nuva DT surfaktanının FTIR spektrumu	116
Şekil Ek 1.16 Clariant Nuva HPC surfaktanının FTIR spektrumu.....	116
Şekil Ek 1.17 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 25 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva DT)	117
Şekil Ek 1.18 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 25 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 5 Clariant Nuva HPC).....	117
Şekil Ek 2.1 p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının DSC Analizi	119
Şekil Ek 2.2 Polistirenin DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 10 Krytox 157FSL).....	120
Şekil Ek 2.3 Polistirenin DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA))	121
Şekil Ek 2.4 Polimetil metakrilatın DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)).....	122
Şekil Ek 2.5 Polimetil metakrilatın DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C,	

% 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva DT).....	123
Şekil Ek 2.6 Polimetil metakrilatın DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 1 Krytox 157FSL)	124
Şekil Ek 2.7 Polistirenin DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva DT)	125
Şekil Ek 2.8 Polimetil metakrilatın DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva HPC)	126
Şekil Ek 2.9 Polistirenin DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva HPC).....	127
Şekil Ek 3.1 Clariant Nuva DT surfaktanının TGA eğrisi	129
Şekil Ek 3.2 Clariant Nuva HPC surfaktanının TGA eğrisi	130
Şekil Ek 3.3 Polimetil metakrilatın TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva DT).....	131
Şekil Ek 3.4 Polimetil metakrilatın TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva HPC)	132

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Akışkanların yoğunluk ve taşınım özelliklerinin aralıkları	5
Çizelge 2.2	Bazı çözücülerin kritik özellikleri ve çözünürlük parametreleri.....	5
Çizelge 2.3	1999-2000 yıllarında scCO ₂ 'nin kullanıldığı araştırmaların alanlara göre dağılımı	6
Çizelge 2.4	Scf ortamında çeşitli uygulamalar	6
Çizelge 3.1	Radikal polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler	13
Çizelge 4.1	Polimerizasyon teknikleri.....	22
Çizelge 4.2	Heterojen polimerizasyon sistemleri ve özellikleri	23
Çizelge 5.1	Clariant Nuva DT özellikleri	33
Çizelge 5.2	Clariant Nuva HPC özellikleri	33
Çizelge 6.1	p(HDFDA-co-SiMA) derişiminin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 12 saat).....	46
Çizelge 6.2	Polimerizasyon süresinin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C)	47
Çizelge 6.3	Basıncın metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 65°C, 12 saat).....	47
Çizelge 6.4	p(HDFDA-co-SiMA) derişiminin stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat).....	52
Çizelge 6.5	Polimerizasyon süresinin stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C)	55
Çizelge 6.6	Basıncın stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 65°C, 36 saat).....	55
Çizelge 6.7	Krytox 157FSL derişiminin stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 5 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat).....	57
Çizelge 6.8	AIBN derişiminin stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 10 Krytox 157FSL, 35 MPa, 65°C, 36 saat).....	57
Çizelge 6.9	Polimerizasyon süresinin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 1 Krytox 157FSL, 35 MPa, 65°C) .	63
Çizelge 6.10	Reaksiyon basıncının metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 1 Krytox 157FSL, 65°C, 36 saat)...	65
Çizelge 6.11	Krytox 157FSL derişiminin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi	

	(Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat).....	67
Çizelge 6.12	Polimerizasyon süresinin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 Clariant Nuva DT, 35 MPa, 65°C).....	70
Çizelge 6.13	Reaksiyon basıncının metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 Clariant Nuva DT, 65°C, 24 saat).....	73
Çizelge 6.14	Clariant Nuva DT derişiminin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 24 saat)	75
Çizelge 6.15	Polimerizasyon süresinin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 Clariant Nuva HPC, 35 MPa, 65°C).....	76
Çizelge 6.16	Reaksiyon basıncının metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 Clariant Nuva HPC, 65°C, 24 saat).....	79
Çizelge 6.17	Clariant Nuva HPC derişiminin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 24 saat)	81
Çizelge 6.18	Polimerizasyon süresinin stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 1 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C).....	85
Çizelge 6.19	Polimerizasyon süresinin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 1 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C).....	85
Çizelge 6.20	Clariant Nuva DT surfaktanı ile metil metakrilat polimerizasyonuna yönelik yapılan kinetik deney sonuçları (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, %1 AIBN, % 5 Clariant Nuva DT).....	92

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın düzenli ve disiplinli olarak yürütülmesinde bana yardımcı olan danışman hocam Prof.Dr. Salih Dinçer'e ve her zaman desteğini yanımda hissettiğim 2.tez danışmanım Yrd.Doç.Dr. Semra Özkan'a; 22-07-01-01 (DPT) ve 22-07-01-04 (YTÜ-BAPK) projelerine; yüksek basınç reaktör sistemimin yapılmasında bana her türlü yardımı esirgemeyen Remzi Erikman ve Erikman Ltd. çalışanlarına; çalışmalarımın yürütülmesi esnasında yol gösterici olarak beni destekleyen ve tez izleme komitemde yer alan değerli hocam Prof.Dr. Mehmet Ali Gürkaynak'a (İÜ Kimya Mühendisliği Bölümü); tez izleme komitemde yer alan Prof.Dr.Belma Özbek'e, kinetik çalışmalarım konusunda bana yol gösteren hocam Prof.Dr. Hüseyin Yıldırım'a (YTÜ Kimya Bölümü); surfaktan sentezleme konusundaki yardımlarından dolayı Yrd.Doç.Dr. Sennur Deniz'e; analizlerimin yorumlanması konusunda Arş.Gör. Hale Berber'e (YTÜ Kimya Bölümü); SEM analizleri için Uzm. Polat Topuz'a (YTÜ Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü); molekül ağırlığı analizleri için Prof.Dr. Nergis Arsu (YTÜ Kimya Bölümü); Prof.Dr. Yusuf Yağcı (İTÜ Kimya Bölümü) ve Arş.Gör. Feyza Karasu'ya (YTÜ Kimya Bölümü); TGA analizleri için Prof.Dr. Saadet Özgümüş (İÜ Kimya Mühendisliği Bölümü) ve Yrd.Doç.Dr. Gülin Selda Pozan'a (İÜ Kimya Mühendisliği Bölümü); DSC analizleri için Doç.Dr. Ayfer Saraç'a (YTÜ Kimya Bölümü); analizlerin yapılması konusunda yardımlarını gördüğüm Prof.Dr. Ulvi Avcıata'ya (YTÜ Kimya Bölümü); Clariant Nuva DT ve Clariant Nuva HPC ticari surfaktanlarını sağlayan Clariant firmasına; Krytox 157FSL ticari surfaktanını sağlayan DuPont firmasına; deney zorluklarının aşılmasında her zaman desteklerini yanımda hissettiğim YTÜ Kimya Müh. Bölümü tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma; tezimin en zorlu anlarında yanımda olan ve zorlukların aşılmasında beni destekleyen arkadaşım Arş.Gör. İ.Nimet Uzun'a; maddi ve manevi olarak beni her zaman destekleyen aileme; tezimin gerçekleşmesinin yanı sıra beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan biricik değerli eşim Sayın Ahmet Burak Acaralı'ya sonsuz saygı ve teşekkürü bir borç biliyorum.

SÜPERKRİTİK CO₂ ORTAMINDA AYRI AYRI YAPILAN METİL METAKRİLAT ve STİREN POLİMERİZASYONLARINA ÇEŞİTLİ PARAMETRELERİN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, toksik olmayan ve bilinen organik solventlere alternatif ve mutedil kritik özellikleri olması dolayısıyla süperkritik CO₂ (scCO₂) polimerizasyon ortamı olarak kullanılmış ve bu çalışmada sentezlenen veya satın alınan ticari surfaktanlar varlığında metil metakrilat ve stiren monomerlerinin homojen fazda dispersiyon polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Başlangıçta, uygulanacak minimum reaksiyon basınçlarını belirlemek için 105 ml hacimli ve gözetleme pencereci paslanmaz çelikten yapılmış bir reaktör içinde metil metakrilat ve stiren monomerleriyle bulutlanma noktası deneyleri yapılmıştır. Ardından, scCO₂ ortamında polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan surfaktanın “3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl acrylate-co-3-methacryloyloxy-propyltriethoxysilane” (p(HDFDA-co-SiMA)) sentezi yapılmıştır. Ayrıca flor içeren ticari surfaktanlar da (Clariant Nuva DT, Clariant Nuva HPC ve Krytox 157FSL) temin edilmiştir. Sentezlenen surfaktanın ve ticari surfaktanların herbirinin bulutlanma noktaları belirlenmiştir. Polimerizasyon karışımını yansıması amacıyla monomer+surfaktan karışımları için de bulutlanma noktası deneyleri yapılmıştır.

Polimerizasyon deneylerinde başlatıcı ve surfaktan derişimi ile basınç ve polimerizasyon süresinin polimerizasyon verimine, molekül ağırlığı dağılımına, polimer yapısına ve morfolojisine etkileri çeşitli analitik teknikler kullanılarak incelenmiştir. Metil metakrilat ve stirenin dispersiyon polimerizasyonları scCO₂ ortamında, ayrı ayrı surfaktanlar kullanılarak, “2,2'-azobisisobutyronitrile” (AIBN) başlatıcı varlığında, 40 ml hacimli bir paslanmaz çelik reaktör içinde 65°C sıcaklıkta ve 15-40 MPa basınç aralığında gerçekleştirilmiştir. Tarama deneylerinden optimum basınç olarak 35 MPa bulunmuştur. Polimerizasyon süreleri 4-48 saat arasında tutulmuş ve değişik surfaktanlarla farklı optimum polimerizasyon süreleri (12-36 saat) elde edilmiştir. Ürün üzerindeki başlatıcı derişiminin etkisi, % 1-20 (w/w) aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Ancak diğer deneylerde ise % 1 (w/w) derişimi kullanılmıştır. Surfaktan derişiminin etkisi, % 0-20 (w/w) aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Diğer deneylerde ise genelde % 5 (w/w) derişimi kullanılmıştır. Tarama çalışmalarında molekül ağırlığı 1000-140 000 g/mol, tanecik büyüklüğü dağılımları ise 1-2.5 µm aralığında elde edilmiştir.

Optimum reaksiyon koşullarında, polimetil metakrilat (PMMA) ve polistirenin (PS) her birisinin verimine, tanecik boyutu dağılımına ve morfolojisine surfaktanların olumlu etkileri şu sıralama ile azalmıştır: p(HDFDA-co-SiMA) > Clariant Nuva surfaktanları > Krytox 157FSL. Ancak, polimetil metakrilat verimleri bütün surfaktanlar için polistirenden daha yüksek bulunmuştur. Optimum reaksiyon koşullarında kuru, beyaz toz şeklinde ve küresel yapıda elde edilen PMMA ve PS verimleri % 85-95 aralığındadır.

Son olarak da, metil metakrilat ve stiren monomerleri için 15-360 dakika aralığındaki reaksiyon sürelerinde ve % 10'un altındaki verimlerde reaksiyon derecesi, hız sabiti ve reaksiyon hız denklemi belirlenerek polimerizasyon kinetiği incelenmiş ve bu koşullarda elde edilen ürünlerin molekül ağırlıkları ve morfolojileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. PMMA ile PS oluşumlarındaki hız sabitleri oranı (~ 4) ile optimum polimerizasyon süreleri oranı (~ 3) arasında uyum olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: scCO₂, polimerizasyon, stiren, metil metakrilat, surfaktan, başlatıcı

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF VARIOUS PARAMETERS ON THE INDIVIDUAL POLYMERIZATIONS OF METHYL METHACRYLATE AND STYRENE IN SUPERCRITICAL CO₂ MEDIUM

ABSTRACT

In this work, due to its being non-toxic and alternative to many organic solvents, and having mild critical properties, supercritical CO₂ (scCO₂) is used as the polymerization medium for homogenous dispersion polymerizations of methyl methacrylate and styrene in the presence of surfactants synthesized in this work or supplied commercially.

Initially, cloud point experiments were carried out with methyl methacrylate and styrene monomers in a 105 ml stainless steel view cell to determine the minimum reaction pressures to be used. Next, p(HDFDA-*co*-SiMA) was synthesized to be used as the surfactant for the polymerization in the scCO₂ medium. Additionally, the fluorine containing commercial surfactants (Clariant Nuva DT, Clariant Nuva HPC and Krytox 157FSL) were provided. The cloud points of each of p(HDFDA-*co*-SiMA) and commercial surfactants were determined. To reflect the polymerization solution the cloud points of each monomer+surfactant binary system were also determined.

In the polymerization reactions, the effects of pressure, reaction time, amount of surfactant and initiator on the polymerization yield, molecular weight distribution, structure and morphology of the products were investigated by using various analytical techniques. Dispersion polymerizations of methyl methacrylate and styrene were carried out in scCO₂ using various surfactants in the presence of the initiator 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) in a 40 ml stainless steel reactor at 65°C and pressure range of 15-40 MPa. Screening tests yielded the optimum pressure of 35 MPa. Polymerization times of 4-48 h were used, and different optimum polymerization times (12-36 h) were obtained with different surfactants. The initiator concentrations were changed in the range of 1-20% (w/w) to investigate their effect on the product. However, 1% (w/w) concentration was used for the rest of the experiments. 0-20% (w/w) surfactant concentrations were used to investigate the surfactant concentration effect. However, 5% (w/w) concentration was used generally for the rest of the experiments. Molecular weights and particle size distributions of the products varied between 1000-140 000 g/mol and 1-2.5 µm, respectively in the screening tests.

The positive effects of surfactants on the yields, particle size distributions and morphologies of both polymethyl methacrylate (PMMA) and polystyrene (PS) at the optimum reaction conditions decreased in the following order: [p(HDFDA-*co*-SiMA)] > Clariant Nuva surfactants > Krytox 157FSL. However, the yields of PMMA were much higher than PS for all surfactants. The yields of both PMMA and PS, which were dry, white, free-flowing and micron-size, varied between 85-95% at the optimum conditions.

Finally, polymerization kinetics of methyl methacrylate and styrene were investigated at 15-360 minutes reaction times with yields of less than 10% by determining the reaction order, reaction rate constant and the rate equation, and the molecular weights and the morphologies of the products obtained at these conditions were comparatively studied. It has been observed that the ratio of rate constants of PMMA and PS formations (~ 4) is compatible with the ratio of optimum polymerization times (~ 3).

Key Words: scCO₂, polymerization, styrene, methyl methacrylate, surfactant, initiator

1. GİRİŞ

Süperkritik CO₂ sahip olduğu üstün özellikleri nedeniyle, polimer sentezi, saflaştırılması ve modifikasyonu gibi proseslerde organik çözücülerin yerini almaktadır. Bunun yanı sıra, daha dar molekül ağırlığına sahip ürünlerin eldesi için polidispers polimerlerin fraksiyonlanması, polimer morfolojisinin değiştirilmesi, oldukça gözenekli polimerik malzemelerin üretimi ve dar molekül ağırlığı dağılımlı polimerlerin sentezinde de alternatif teşkil etmektedir (Tan ve Liou, 1989; McHugh ve Krukons, 1986; Xu vd., 2001). Polimerizasyon, scCO₂ ortamında gerçekleştirildiğinde, polimer reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilir ve reaksiyon karışımının basit bir şekilde atmosfer şartlarına genleştirilmesiyle polimer toz şeklinde elde edilir.

Birçok endüstriyel önem taşıyan hidrokarbon esaslı polimerler CO₂'de nispeten çözünmezler. Bundan dolayı, hidrokarbon esaslı polimerler CO₂'de üretileceği zaman heterojen polimerizasyon tekniklerinin kullanılması gerekir. Bu alanda ilk olarak yapılan çalışmaların çoğu çöktürme polimerizasyonlarına odaklanmıştır ve floroakrilat monomerler ile siloksanların polimerizasyonu yapılabilmektedir (Hagiwara vd., 1967). Süperkritik şartlarda polimerizasyon, polimerlerin SCF'lerde çözünürlüğünün az olması nedeniyle çoğunlukla floropolimerler ve siloksanlar ile sınırlıdır (McHugh ve Krukons, 1986). Fakat son zamanlarda florlu ve siloksanlı polimerlerin analiz zorluğu nedeniyle flor veya siloksan içerikli kopolimerler sentezlenerek olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Yuvaraj vd., 2007a; Yuvaraj vd., 2007b). Polimer ürünlerin molekül ağırlığı ile verimini artırmak için, scCO₂'de büyüyen toz halindeki polimer ürünlerin dispersiyonunu stabilize etmek amacıyla surfaktanların kullanımının gerekli olduğu saptanmıştır. Endüstriyel olarak önemli olan birçok polimerin scCO₂'de çözünmemesinden dolayı dispersiyon polimerizasyonu ve dispersiyon stabilizasyonu için kullanılan surfaktanların hazırlanması önem kazanmaktadır. Yapılan çalışmalar, dispersiyon polimerizasyonunun poli(metil metakrilat) (PMMA) (Lemert ve Johnston, 1991; Lepilleur vd., 1997; Chatzidoukas vd., 2003), polistiren (PS) (Canelas vd., 1996; Canelas ve DeSimone, 1997; Liu vd., 1998; Shiho ve DeSimone, 2000a), poli(vinil asetat) (PVA) (Shiho ve DeSimone, 2000a), poli(akrilonitril) (PAN) (Shiho ve DeSimone, 2000b), polibütül akrilat (PBA) (Nishi vd., 2005), poli(glisidil metakrilat) (PGM) (Shiho ve DeSimone, 2001) ve poli(vinil pirolidon) (PVP) (Carson vd., 2000; Berger vd., 2000) gibi polimerlerin hazırlanması için kullanışlı bir heterojen teknik olduğunu göstermiştir.

DeSimone vd., (1994), poly(1,1,-dihydroperfluorooctyl acrylate) (PFOA) ve poli(dimetil siloksan) (PDMS) gibi çözünür grupları olan blok kopolimer surfaktanlar sentezleyerek

scCO₂'te metil metakrilatın (MMA) dispersiyon polimerizasyonunun yapılabildiğini göstermiştir. Buna karşın, Lepilleur ve Beckman (1997), poli(metil metakrilat-co-hidroksi etil metakrilat)-g-poli(perfloropropil oksit) gibi scCO₂'te metil metakrilat'ın dispersiyon polimerizasyonunda etkili surfaktanlar olan bir seri graft kopolimer sentezlemiştir. Dispersiyon polimerizasyonu hem monomerin, hem de başlatıcının sürekli fazda çözünürlüğü ile karakterize edilir, fakat sürekli fazda son ürün olan polimer çözünmez ve elde edilen ürünün tanecik boyutları 0.1-10 µm arasında olacak şekilde küresel tanecikler şeklinde oluşur. Dispersiyon polimerizasyonları, reaksiyon karışımı bileşenlerinin tümünün hassas olarak karşılıklı etkileşimi ile yürür. Surfaktanın polimerizasyon için uygun olup olmadığı, kararlı bir lateks oluşumuyla anlaşılır. Bazı florlanmış ve siloksan esaslı polimerler, scCO₂'de iyi çözünürlük gösterirler ve bunların etkili surfaktanlar oldukları saptanmıştır (Hoeftling vd., 1993; Johnston vd., 1996). Florlanmış surfaktanların birçoğu pahalıdır ve ucuz siloksan esaslı olan alternatifler üzerine yönlendirici çalışmalar vardır (Dobbs vd., 1987; Lemert ve Johnston, 1991; Romack vd., 1995; Shaffer vd., 1996; O'Neill vd., 1998; Xu vd., 2001). Birçok araştırmacı, yapılan polimerizasyon çalışmalarının yanı sıra kinetik çalışmalar yaparak çeşitli modeller geliştirmiş, süperkritik akışkan ortamı ile organik çözücü ortamında elde edilen sonuçları kinetik açıdan karşılaştırmışlardır (Sato vd., 2003; Fernandez Cid vd., 2004; Baran Acaralı ve Dinçer, 2007). Ayrıca, polimerizasyon çalışması yapılmadan önce monomerlerin süperkritik akışkan ortamında faz davranışının incelenmesi, polimerizasyon adına yapılan çalışmaları da destekleyici yönde önemli bir temel teşkil etmektedir (Rindfleisch vd., 1996; Butte vd., 1999; Cavin vd., 2000; Akgün vd., 2004; Uzun vd., 2005; Chern vd., 2006).

Bu çalışmada, uygulanacak minimum reaksiyon basınçlarını belirlemek için 105 ml hacimli ve gözetleme pencereci paslanmaz çelikten yapılmış bir reaktör içinde metil metakrilat ve stiren monomerleriyle bulutlanma noktası deneyleri yapılmıştır. Ardından, scCO₂ ortamında polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan surfaktanın p(HDFDA-co-SiMA) sentezi yapılmıştır. Ayrıca flor içeren ticari surfaktanlar da (Clariant Nuva DT, Clariant Nuva HPC ve Krytox 157FSL) temin edilmiştir. Sentezlenen surfaktanın ve ticari surfaktanların herbirinin bulutlanma noktaları belirlenmiştir. Polimerizasyon karışımını yansıtmaları amacıyla monomer+surfaktan karışımları için de bulutlanma noktası deneyleri yapılmıştır. Sonuç olarak, polimerizasyon deneylerinde başlatıcı ve surfaktan derişimi ile basınç ve polimerizasyon süresinin polimerizasyon verimine, molekül ağırlığı dağılımına, polimer yapısına ve morfolojisine etkileri çeşitli analitik teknikler kullanılarak incelenmiştir. Metil metakrilat ve stirenin dispersiyon polimerizasyonları, scCO₂ ortamında, ayrı ayrı surfaktanlar kullanılarak, "2,2'-azobisisobutyronitrile" (AIBN) başlatıcı varlığında, 40 ml hacimli bir

paslanmaz çelik reaktör içinde 65°C sıcaklıkta ve 15-40 MPa basınç aralığında gerçekleştirilmiştir. Tarama deneylerinden, optimum basınç olarak 35 MPa bulunmuştur. Reaksiyon süreleri 4-48 saat arasında tutulmuş ve değişik surfaktanlarla farklı optimum reaksiyon süreleri (12-36 saat) elde edilmiştir. Tüm deneylerde, reaktör hacminin % 20'si (w/v) kadar monomer kullanılmıştır. Ürün üzerindeki başlatıcı derişiminin etkisi, % 1-20 (w/w) aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Ancak, diğer deneylerde ise % 1 (w/w) derişimi kullanılmıştır. Surfaktan derişiminin etkisi, % 0-20 (w/w) aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Diğer deneylerde ise genelde % 5 (w/w) derişimi kullanılmıştır. Tarama çalışmalarında molekül ağırlığı 1000-140 000 g/mol, tanecik büyüklüğü dağılımları ise 1-2.5 aralığında elde edilmiştir.

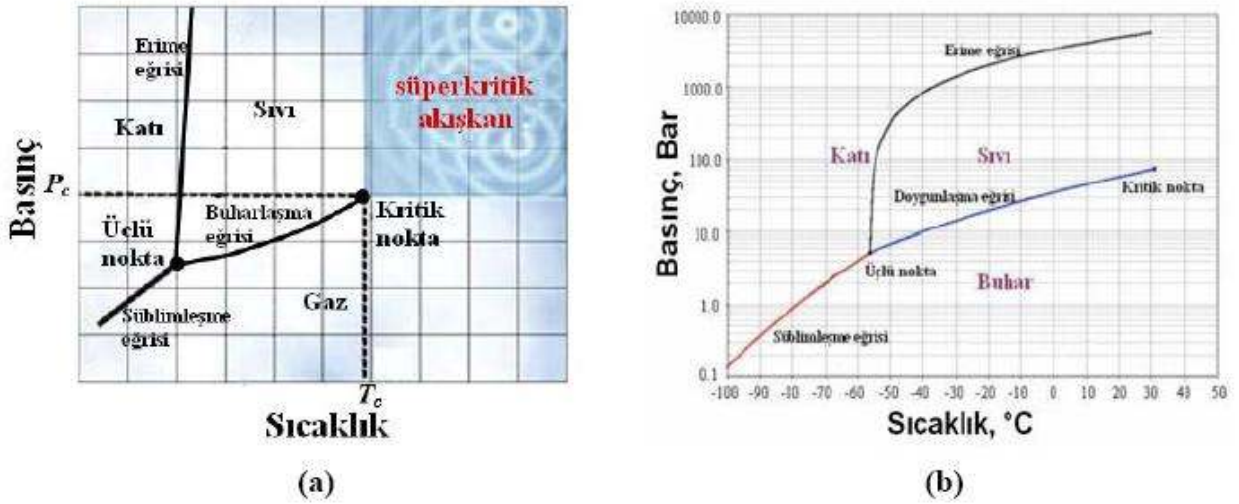
Optimum reaksiyon koşullarında, polimetil metakrilat (PMMA) ve polistirenin (PS) her birisinin verimine, tanecik boyutu dağılımına ve morfolojisine surfaktanların olumlu etkileri şu sıralama ile azalmıştır: p(HDFDA-co-SiMA) > Clariant Nuva surfaktanları > Krytox 157FSL. Ancak, polimetil metakrilat verimleri bütün surfaktanlar için polistirenden daha yüksek bulunmuştur. Optimum reaksiyon koşullarında kuru, beyaz toz şeklinde ve küresel yapıda elde edilen PMMA ve PS verimleri, % 85-95 aralığındadır.

Son olarak da, metil metakrilat ve stiren monomerlerinin her birisi için 15-360 dakika aralığındaki reaksiyon sürelerinde ve % 10'un altındaki verimlerde reaksiyon derecesi, hız sabiti ve reaksiyon hız denklemi belirlenerek polimerizasyon kinetiği incelenmiş ve bu koşullarda elde edilen ürünlerin molekül ağırlıkları ve morfolojileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR ve UYGULAMA ALANLARI

2.1 Süperkritik Akışkan

Saf bir maddenin kritik sıcaklığının ve basıncının üstünde bulunan alana süperkritik akışkan bölgesi denir (Şekil 2.1a). Süperkritik akışkanlar, geleneksel çözücülere göre birçok avantaja sahiptir. Süperkritik akışkan fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, viskozite, difüzyon hızı, dielektrik sabiti, çözünürlük parametresi, vb.), basınç ve sıcaklığının değiştirilmesiyle gaz benzeri özelliklerden sıvı benzeri özelliklere dönüşmektedir (Çizelge 2.1) (Dinçer vd., 1998). Viskozite ve difüzyon hızları yönünden gazlara, yoğunlukları bakımından sıvılara benzerler (Kemmerer vd., 2001).



Şekil 2.1 (a) Saf bir maddenin faz diyagramı [1], (b) Saf CO₂ faz diyagramı [2]

CO₂, kolay bulunması, ucuz olması, zehirleyici olmaması ve yanıcı olmaması gibi özelliklerinden dolayı süperkritik akışkan olarak en çok tercih edilen akışkandır (Liu vd., 2002, Dong vd., 2004). Gıda ve farmakolojik uygulamalarda geleneksel organik çözücülere alternatif olarak düşünülmektedir. CO₂, çevre sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta ($T_c=31.2^{\circ}\text{C}$) ve nispeten düşük bir basınçta ($P_c=7.38\text{ MPa}$) kritik hale ulaşır (Şekil 2.1b). Dolayısıyla CO₂ makul kritik özellikleri dolayısıyla değişik akışkanlara (Çizelge 2.2) oranla kritik özelliklerinin üzerinde çalışılması tercih edilen bir süperkritik akışkandır (McHugh ve Krukoniş, 1986; Nishi vd., 2005).

Çizelge 2.1 Akışkanların yoğunluk ve taşınım özelliklerinin aralıkları (Dinçer vd., 1998)

Akışkan hali	Yoğunluk (g/cm ³)	Viskozite (g/cm.s)	Difüzivite (cm ² /s)
Gaz (P=1 bar, T=15-30°C)	(0.6-2)x10 ⁻³	(1-3)x10 ⁻⁴	0.1-0.4
Süperkritik i) P=P _c , T=T _c	0.2-0.5	(1-3)x10 ⁻⁴	0.7x10 ⁻³
ii) P=4P _c , T=T _c	0.4-0.9	(3-9)x10 ⁻⁴	0.2x10 ⁻³
Sıvı (P=1 bar, T=15-30°C)	0.6-1.6	(0.2-3)x10 ⁻²	(0.2-2)x10 ⁻⁵

Çizelge 2.2 Bazı çözücülerin kritik özellikleri ve çözünürlük parametreleri (Dinçer vd., 1998)

Çözücü	Kritik Özellikler			Çözünürlük Parametresi δ (cal/cm ³) ^{0.5±}
	T _c (K)	P _c (MPa)	ρ_c (g/cm ³)	
Etilen	282.4	5.04	0.218	6.078
Triflormetan	299.1	4.88	0.525	8.626
Karbondioksit	304.2	7.38	0.468	7.118
Etan	305.4	4.88	0.203	6.048
Azot oksit	309.6	7.24	0.450	10.19
Sülfür hekzaflor	318.7	3.76	0.740	6.204
Propan	369.8	4.24	0.217	6.398
1,1-Difloreten	386.6	4.50	0.365	8.494
Amonyak	405.6	11.3	0.235	14.28
n-Bütan	425.2	3.80	0.225	7.063
Metil amin	430.0	7.46	0.202	11.20
1-Hekzen	504.0	3.17	0.238	7.354
t-Bütanol	506.2	3.97	0.269	10.50
n-Hekzan	507.4	3.03	0.233	7.325
Aseton	508.1	4.70	0.278	9.664
2-Propanol	508.3	4.76	0.275	11.52
Metanol	512.6	8.09	0.272	14.43
Etanol	516.2	6.38	0.276	12.91
Toluen	591.7	4.11	0.292	8.966
p-Ksilen	616.2	3.52	0.280	8.718
Su	647.3	22.0	0.322	23.36

Süperkritik akışkan (scf) süreçleri, bilimsel ve teknolojik açıdan hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. Son yıllarda, Almanya başta olmak üzere USA ve Japonya’da bu konuyla ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir (Çizelge 2.3). Çözünürlüğünün ayarlanabilir olmasından dolayı, süperkritik akışkanlar (başta süperkritik karbon dioksit-scCO₂ olmak üzere) ayırma ve saflaştırmanın dışında kromatografi, polimerizasyon ve polimer fraksiyonlanması, tanecik tasarımı, su arıtılması gibi çok değişik uygulamalarda da geniş bir kullanım alanına sahiptir (Sun, 2002; Arai vd., 2002; Akgün vd., 2001a).

Çizelge 2.3 1999-2000 yıllarında scCO_2 'nin kullanıldığı araştırmaların alanlara göre dağılımı (Dinçer vd., 2007)

Uygulama Alanı	Dağılım (%)	Uygulama Alanı	Dağılım (%)
Gıda ve Ziraat	32	Çevresel Kirleticiler	7
Petrokimya	24	Metal-İyon Ekstraksiyonu	5
Analitik /Kromatografi	19	Pestisitler	4
İlaç	9		

Çizelge 2.4 Scf ortamında çeşitli uygulamalar (Dinçer vd., 2003)

GIDA	- Çay ve kahveden kafeinin giderilmesi - Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması - Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu - Aroma ekstraktlarının hazırlanması - Kolesterolün uzaklaştırılması - Narenciye sularının acılığının giderilmesi - Yağ ve aromaların fraksiyonlanması - Şerbetçi otu ekstraktı eldesi - Tütün hücresi genişmesi - Reçel sterilizasyonu (Japonya)
ECZACILIK	- Doğal ürünlerden aktif bileşenlerin ekstraksiyonu - Biyokimyasal karışımların ayrılması - Tanecik tasarımı, yüksek basınç mikronizasyonu ve püskürtmeli kurutma (toz halinde aktif madde üretimi) : * RESS *SAS *GAS *SEDS - Kristalizasyon (kaplama) - Yüksek basınç sterilizasyonu
POLİMER	- Polimerizasyon, polimerik köpüklerin üretimi, polimer aşılama - Polimerlerin fraksiyonlanması - Kaplama - Polimer işleme
MALZEME	- İmplant malzemelerin tasarımı - Mikro- ve nanotaneceklerin tasarımı - Aerojel eldesi - Otofretaj (yüksek basınç dizel yakıt enjeksiyonu borularının muamelesi) - Su jetiyle kesme/temizleme
KİMYASAL İŞLEMLER	- Düşük buhar basıncı yağların fraksiyonlanması veya saflaştırılması - Seramik işleme - Aktif karbon rejenerasyonu - Polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması
ÇEVRE	- Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması - Süreç akımlarından toksik malzemelerin uzaklaştırılması - Toprakta ağır metallerin uzaklaştırılması
HİDROKARBON İŞLEMLERİ	- Kömür sıvılaştırma - Kömürden ve bitümden gazlaşabilir maddeler ve yağların ekstraksiyonu - Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması - Kalıntı ekstraksiyonu - Jeolojik oluşumlardan yağ ve gaz kazanımı
YÜZEY İŞLEMLERİ	- Tekstil boyama (polietilen elyafları) - Tekstil temizleme ve kuru temizleme
REAKSİYON	- Fischer-Tropsch sentezi - Hidrojenasyon (çeşitli sentez reaksiyonları; ilaçlar) - Alkilleme - Oksidasyon (scH_2O oksidasyonu) - Transesterifikasyon (biyodizel) - Biyoreaksiyonlar - Hidroformülasyon
ANALİTİK	Scf Kromatografisi

Üründen kolaylıkla ayrılması, atık çözücü problemini ortadan kaldırması ve ayarlanabilen özellikleri nedeniyle istenen özelliklerde polimerlerin elde edilmesini sağladığı için $scCO_2$ ortamında ve değişik surfaktanların varlığında polimerizasyon, son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Kimya endüstrisinin insan sağlığı ve çevreye olan etkilerini en aza indirmek için, kimyasal süreçlerde ve son üründeki tehlikeli maddelerin kullanımını azaltmaya veya yok etmeye yönelik araştırmalar büyük ilgi görmektedir. Scf ortamında çeşitli uygulamalar ayrıntılı olarak Çizelge 2.4’de verilmiştir (Dinçer vd., 2003).

2.2 Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları

2.2.1 Ekstraksiyon işlemine yönelik uygulamalar

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 difüzivite ve düşük yoğunluğa sahiptir. Süperkritik gaz ekstraksiyonunun uygulama alanları, kahveden kafeinin giderilmesi, esansiyel yağların üretimi, bitkisel yağların üretimi gibi örneklerle özetlenebilir (Baran, 2003). YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde de doğal maddelerin ekstraksiyonuna yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Ayaşlı, 1990; Söyler, 1992; Karaca, 1992; Söyler vd., 1992; Ünal, 1995; Akgün vd., 2000; Akgün vd., 2001b).

2.2.2 Tanecik boyutu tasarımı

Geleneksel tanecik hazırlama yöntemlerinin kısıtlı ve yetersiz oluşundan dolayı son yıllarda ilaç tedavisinde kullanılan tanecikli sistemler gün geçtikçe artan beklentilere cevap verememekte ve tedavi performansını arttırmaya yönelik yeni gelişmelere ihtiyaç duyulmaktadır. Süperkritik akışkan teknolojisi, belirlenen fizikokimyasal özelliklerde ve morfolojide ilaç taneciklerinin mikronizasyonunu ve üretimini mümkün kılarak ilaç tedavisi için büyük umutlar vaad etmektedir (Reverchon vd., 2000; York, 2003; Baran Acaralı vd., 2006; Dinçer vd., 2007; Uzun vd., 2007). Son yıllarda çeşitli hastalıklar için önerilen kontrollü salım ilaçlarının (Mishima vd., 2000) üretimine yönelik araştırmalar scf uygulamalarının bu alanda (Güney ve Akgerman, 2002) yaygınlaşacağını göstermektedir. $ScCO_2$ ’nin ilaç tanecik mikronizasyonunda kullanılmasının başlıca iki nedeni vardır. İlk olarak, belli bir bileşeni seçici olarak çözdüğü için çok bileşenli sistemlerde ayırma işlemlerini kolaylaştırır. İkinci neden ise, üstün taşınım özellikleri ve yüksek çözme gücü

sayesinde hızlı ve verimli bir şekilde ilaç mikrotaneciklerinin hazırlanmasına olanak vermesidir. Ayrıca, süperkritik koşullarda bakteriyel organizmalar aktivitelerini kaybettiklerinden steril ürünler elde edilir (Ghaderi, 2000). Bu yöntemlerden biri olan ve RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) olarak adlandırılan süreç, süperkritik akışkan içerisinde çözünen maddeler için kullanılır. İlgili maddeyi içeren doygun süperkritik çözeltinin yüksek basınçtan daha düşük basınçlı ortama bir nozülünden püskürtülmesi esasına dayanır (Kayrak vd., 2003). Bir çözücüde çözünmüş ilaç/ilaç+polimerin $scCO_2$ içinde basınçlandırıldıktan sonra genişletilmesiyle ilgili modifiye RESS süreci de başka bir seçenek oluşturur. Basınç kaybıyla scf 'in çözme gücü azalır, aşırı doygunluğa erişen çözeltideki katı, kristallenerek tanecik oluşumunu sağlar. RESS süreci, iki aşamadan oluşan oldukça basit bir süreçtir. İlk aşama olan ekstraksiyonda süperkritik akışkanın üstün çözme gücünden yararlanılarak maddenin yüksek basınç altında süperkritik ortamda çözünmesi sağlanır. İkinci aşamada ise çözünmüş olan madde basıncın azaltılmasıyla çözme gücünü kaybeden akışkandan ayrılarak çöker. Bu süreç farklı konfigürasyonlarda olabilir. Eğer süperkritik çözücü oda koşullarında sıvı haldeyse herhangi bir karıştırıcı vasıtasıyla çözünen madde ve süperkritik çözücü karıştırılarak çözelti hazırlanır. Bu çözelti süperkritik koşullara getirildikten sonra genişletilerek kristallenme sağlanır. Eğer süperkritik çözücü oda koşullarında gaz halindeyse bir pompa vasıtasıyla çözünen maddeyi içeren dolgu bir kolon bulunan ekstraksiyon ünitesine gönderilir. Çözünen madde çözücü tarafından ekstrakte edildikten sonra çözelti genişletilir ve kristallenme sağlanır. Diğer scf süreçleri; GAS (Gas Antisolvent), SAS (Supercritical Antisolvent Process), SEDS (Solution Enhanced Dispersion of Supercritical Fluids) gibi süperkritik akışkanın karşıt çözücü olarak kullanıldığı süreçlerdir. Bu süreçler genelde scf 'de çok az çözünen veya çözünmeyen maddeler için kullanılır. Birbirlerine çok benzemelerine karşın, ilgili çözeltinin scf 'le karıştırılmasında farklı yöntemler kullanılması bu süreçlerdeki temel farklılığı yaratmıştır.

GAS sürecinde ilgili maddenin organik bir çözücüde hazırlanmış çözeltisi içerisinde scf geçirilir. Organik çözücüyle karışan scf , çözelti hacminin artmasına ve aşırı doygunluğa neden olur. Organik çözücünün çözme gücünü kaybetmesinden dolayı kristallenme ve tanecik oluşumu gözlenir. SAS, ilaç veya ilaç + polimer içeren çözelti bir nozül aracılığıyla $scCO_2$ ile doldurulmuş bir hücreye püskürtülür. $scCO_2$, organik çözücü ile karışır ve çözünen madde için karşıt çözücü davranışı göstererek püskürtülen çözeltiyi aşırı doygunluğa erişirip içindeki maddenin çökmesini sağlar.

SEDS sürecinde ilgili maddeyi içeren çözelti yine scf ortamına püskürtülür. Burada özellikle

iç içe iki veya üç kapiler borudan oluşan nozüller kullanılır. Çözeltideki organik çözücünün scf tarafından ekstraksiyonu mikrotaneciklerin oluşmasını sağlar (Ghaderi, 2000). Burada bahsedilenlerden başka PCA (Precipitation with Compressed Antisolvent), ASES (Aerosol Solvent Extraction System) gibi süreçler de kullanılmaktadır (Bahrami ve Ranjbarian, 2007).

2.2.3 Süperkritik akışkan ortamında reaksiyon

2.2.3.1 Polimerizasyon

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 CO₂, 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. scCO₂'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, scCO₂'nin çözme gücü florokarbonlarınkine benzerdir. CO₂, esasında çoğu polimer için iyi bir çözücü değildir, fakat amorf floropolimerlerin ve siloksanların çoğu için uygun çözücü olmaya yatkındır (Baran, 2003; Lu vd., 2004). Tipik vinil polimerler süperkritik CO₂ içinde hemen hemen çözünür, halbuki vinil monomerler, bu çözücü ile kolaylıkla karışır. Bu yüzden metil metakrilat gibi vinil monomerlerin polimerizasyonu, dispersiyon polimerizasyonuna bağlı olarak yürür (Fehrenbacher ve Ballauff, 2002).

Polimerizasyon scCO₂ ortamında gerçekleştirildiğinde, polimer reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilir ve reaksiyon karışımının basit bir şekilde atmosfer şartlarına genişletilmesiyle polimer toz şeklinde elde edilir. Birçok endüstriyel önem taşıyan hidrokarbon esaslı polimerler CO₂'de nispeten çözünmezler. Bundan dolayı, hidrokarbon esaslı polimerler CO₂'de üretileceği zaman heterojen polimerizasyon tekniklerinin kullanılması gerekir. Bu alanda ilk olarak yapılan çalışmaların çoğu çöktürme polimerizasyonlarına odaklanmıştır ve floroakrilat monomerler ile siloksanların polimerizasyonu yapılabilmektedir. Süperkritik şartlarda çözelti polimerizasyonu, polimerlerin scf (Süperkritik akışkan) içinde çözünürlüğünün az olması nedeniyle floropolimerler ve siloksanlar ile sınırlıdır (Ajzenberg vd., 2000). Polimer ürünlerin molekül ağırlığı ile verimini artırmak için, scCO₂'de büyüyen toz halindeki polimer ürünlerin dispersiyonunu stabilize etmek amacıyla flor ve siloksan içeren surfaktanların kullanımının gerekli olduğu saptanmıştır

(DeSimone vd., 1994; Akgün vd., 2005; Baran vd., 2005a; Deniz vd., 2005). Ancak kullanılan surfaktanların büyük oranlarda flor içermeleri ve blok kopolimer türü olmaları bu maddelerin bilinen çözücülerde çözünmesini ve dolayısıyla analizini imkansız hale getirmektedir. Flor içeren polimerlerle (random) kopolimer oluşturarak flor oranını azaltıp, bilinen çözücülerde çözünebilecek ve karakterize edilebilecek surfaktanların kullanılması için çalışmalar yapılmaktadır (Hwang vd., 2006).

Polimerizasyonlarda verimi arttırmak ve toz ürün elde etmek için surfaktan kullanımı oldukça önem taşımaktadır (Shiho ve DeSimone, 1997; Giles vd., 2000a; Giles vd., 2000b; DeSimone ve Keiper, 2001; Eastoe vd., 2003; Giles ve Howdle, 2001). Yapılan çalışmalar, süperkritik karbon dioksit ortamında stirenin polimerizasyonunun flor içerikli surfaktan kullanarak başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir (Ding ve Olesik, 2003). Aynı şekilde silikon içeren akrilik esaslı monomerlerin polimerizasyonu da gerçekleştirilmiştir. Fakat SiMA (3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl]propyl methacrylate), saf CO₂ içinde 50 MPa, 65°C koşullarının altında çözünmez. Shiho ve DeSimone (2000c), yaptıkları bir çalışmada, 35.2 MPa basınç altında % 10 derişimde, monomerin CO₂ ortamında çözüldüğünü tespit etmişlerdir.

2.2.3.2 Süperkritik su uygulamaları

Scf süreçlerinde en fazla kullanılan CO₂'nin dışında gelecekte daha fazla kullanılabilir akışkanlardan bir tanesi de sudur. Ancak suyun korozif özellikleri ile kritik sıcaklığının ve basıncının yüksek olması bu maddenin kullanımını sınırlamaktadır (Dinçer vd., 2007).

Süperkritik su oksidasyonunda organik bileşiklerin oksijenle reaksiyonu tek fazda gerçekleşir. Oksidasyon reaksiyonlarının hızlarının hesaplanması süreç tasarımı için gereklidir. Kinetik hesaplar için farklı reaksiyon koşulları altında fazla sayıda deneysel veri toplanıp istatistiksel olarak analiz edilir.

2.2.3.3 Biyodizel üretimi

Biyodizel, kolza (kanola), ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizatör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol ve ya etanol) reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür. Evsel kızartma yağları ve hayvansal yağlar da biyodizel hammaddesi olarak kullanılabilir [3].

Petrolün fosil yakıt olarak rezervlerinin azalması, fosil yakıtların karbon emisyonlarının iklim değişimini hızlandırması, yağların transesterifikasyonu ile elde edilen biyodizel çalışmalarını

hızlandırmış ve çeşitli yöntemlerle biyodizel yakıtının üretilerek yenilenebilir bir yakıt kaynağı seçeneği olmasını sağlamıştır. Dizel yakıtına alternatif olarak, bitkisel yağ metil esteri olan biyodizel, bugün birçok ülkede yenilenebilir yakıt olarak üretilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Petrolden elde edilen dizel yakıtına belli oranlarda karıştırılabilen biyodizel karışım oranları temelinde adlandırılır (B5, B20, B50 veya B100 (%100)). Biyodizelin kaynağını yağlı tohum bitkilerinden elde edilen ham yağ, kızartma veya atık yağlar oluşturur. Süperkritik alkollerle transesterifikasyon, bitkisel yağlardan biyodizel eldesinde kullanılan ve katalizör olmadan da uygulanabilen bir yöntemdir. Değişik alkollerle süperkritik ortamda yapılan çalışmalar metanolün uygun bir akışkan olduğunu göstermiştir (Dinçer vd., 2007).

3. POLİMERLER ve POLİMERİZASYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

3.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi ve Tarihçe

Polimerler, büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Gerek laboratuarda gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu 5 000-250 000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur (Baysal, 1981).

Büyük molekül yapısına sahip doğal polimerik maddeler, günlük yaşam gereksinimleri için insan yaşamında ve uygarlık düzeninde yararlanılan önemli materyaller olmuştur. Kağıt, pamuk, kauçuk, ipek vb. maddelerin temel ögesi olan doğal organik polimerler doğanın ürünleri olup, son derece karışık ve büyük molekül yapısına sahiptirler (Deniz, 2002).

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. İçinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında, bu tür maddeler, çeşitli amaçlarla kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapılmışlardır. Ancak sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabilmiştir. Yüksek polimerler kovalent bir yapı gösterirler. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından ileri sürülmüştür. Staudinger, polistiren ve polioksümetilen için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri vermiştir. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır. 1920 yıllarından sonra çağdaş fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemeler de, bu gelişmeyi destekleyen en önemli etkeni teşkil etmiştir (Baysal, 1981).

3.2 Polimerlerin Sentezi

3.2.1 Zincir polimerizasyonu

Bu polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Zincir polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede (0.1 saniye gibi) yüksek molekül ağırlığına ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat

yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez (Pişkin, 1987).

3.2.1.1 Serbest radikal polimerizasyonu

Radikal polimerizasyona yatkın bir monomerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir (Çizelge 3.1) (Saçak, 2004a).

Çizelge 3.1 Radikal polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler (Saçak, 2004a).

Kimyasallar	organik peroksit veya hidroperoksitler azo bileşikleri redoks başlatıcılar organometalik bileşikler
Fiziksel etkenler	ısı ışık ve UV ışınları yüksek enerjili ışınlar elektrokimyasal yöntem

Polimerizasyon başlıca üç basamakta gerçekleşir. Bu basamaklar kısaca aşağıda verilmektedir:

(a) Başlama Basamağı : Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu basamakta reaksiyonlar şu şekilde gösterilir : (3.1, 3.2)



(3.1) ve (3.2) denklemlerinde, I ve $R\bullet$: Sırasıyla başlatıcı ve radikali; M ve $RM\bullet$: Sırasıyla monomer ve radikali; k_i ve k_p : İlgili hız sabitleridir.

(b) Üreme Basamağı : Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri, aşağıdaki gibi hızla büyür : (3.3)



(c) Sonlanma Basamağı : Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma “birleşme” veya “orantısız” olabilir.

Birleşmeyle sonlanma: (3.4)



Orantısız sonlanma: (3.5)



Bir radikal polimerizasyonunda, her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir. Örneğin polistiren, hemen hemen tamamen birleşme ile sonlanırken, polimetil metakrilat % 58 orantısız, % 42 birleşme ile sonlanır.

Radikal polimerizasyonunda zincir reaksiyonunun temel mekanizmasının aydınlatılması için birçok çalışma yapılmıştır. Çeşitli katalizörlerle başlatılan homojen polimerizasyonlarda, reaksiyon kinetiğinin ifadesi şu şekildedir : (3.6)

$$R_p = -d[M] / dt = k_p (f.k_i / k_t)^{0.5} [M].[I] \tag{3.6}$$

(3.6) denkleminde, R_p : Polimer oluşum hızını; $[M]$ ve $[I]$: sırasıyla monomer ve başlatıcı derişimlerini; f : Başlatıcının monomerle reaksiyona giren kesrini; k_i , k_p ve k_t : Sırasıyla

başlama, üreme ve sonlanma hız sabitlerini; t : Zamanı göstermektedir.

Denklem (3.6)'daki hız sabitleri daha basit bir gösteriş için tek bir hız terimi, K , içinde toplanırsa ifade şu şekli alır: (3.7)

$$-d[M] / dt = K. [M]. [I]^{0.5} \quad (3.7)$$

(3.7) denkleminde başlatıcı derişiminin zamanla çok fazla değışmediğı varsayılırsa ($[I]$ sabit alınıp) ifadenin integrasyonu ile aşağıdaki bağıntı elde edilir: (3.8)

$$\ln ([M]_0 / [M]) = K. [I]^{0.5}. t \quad (3.8)$$

(3.8) denkleminde, $[M]_0$: Monomerin başlangıç derişimidir ve bu ifade 1. dereceden bir kinetik ifadedir (Pişkin, 1987).

3.2.1.2 İyonik polimerizasyon

Bir vinil monomeri ($CH_2=CHR$), iyonik başlatıcılar ile, R grubunun cinsine göre ya karbonyum iyonu veya karbanyon oluşturacak şekilde tepkimeye girer. Polimerleşmenin yürümesi için, oluşan bu iyonların yeterince kararlı olması gerekmektedir. Monomerdeki elektron verici gruplar, karbonyum iyonunun pozitif yükünü delokalize ederek kararlı olmasını sağlar. Bu yüzden, olefin π -bağına elektron veren gruplar olduğu zaman, katyonik başlatıcılar kullanılır. Anyonik başlatıcıları kullanabilmek için ise tam tersine, oluşan karbanyon'un kararlılığını sağlayacak elektron çekici grupların bulunması gerekir (Örnek: $-CN$, $-COOH$) (Akar, 1982).

İyonik polimerizasyon da serbest radikal polimerizasyonu gibi başlama, üreme, sonlanma basamakları üzerinden yürür. Bazı anyonik polimerizasyonlarda sonlanma gözlenmez (Pişkin, 1987).

3.2.2 Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon tepkimeleri $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Tepkimeye katılan moleküller, aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşirler, ayrılan küçük molekül çoğu kez sudur. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde

edilebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalardan ard arda ilerlemesiyle (Polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur (Saçak, 2004a). Polikondenzasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak ta anılır. Çünkü, bu tür polimerizasyonda, önce monomerler birleşir, trimerler oluşur ve böylece adım adım polimerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Bu türde, her uzunluktaki polimer zinciri, reaksiyon süresince, aynı olasılıkta boyunu uzatarak büyür. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6’nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da bu grup içinde değerlendirilir (Pişkin, 1987).

3.3 Polimerlerin Analizi

Polimerizasyon prosesi sonucu elde edilen polimerlerin analizleri için uygulanacak yöntemlerden başlıcaları, spektroskopik analizler, mikroskop ve ısı (termal) analizlerdir (Beşergil, 2003).

3.3.1 Spektroskopik Yöntemler

3.3.1.1 Infrared spektroskopisi (IR)

Moleküller, iki farklı iç enerji kuantum hali arasında geçişe uğrarsa emisyon veya absorbsiyon spektrumları oluşur. Polimerlerin infrared spektrumları oldukça basittir. Basitliğin iki nedeni vardır: Birincisi polimerik maddenin aynı tekrar biriminin yüzlerce, binlerce kez yinelenmesiyle oluşan uzun zincirlerden meydana gelmesidir. Bu durumda bir tekrar biriminin normal titreşimleri tüm polimerdeki birimlerinkiyle aynı frekanslardadır. İkinci neden ise, pek çok titreşimin seçim kuralları ile engellenerek absorbsiyonu gerçekleştirememesidir. Polimerik maddelerin infrared spektroskopisi ile incelenmesinde karşılaşılan en önemli sorun, infrared bölgede çok yoğun absorbsiyon yapmasıdır; bu durum çok ince polimer örnekleri hazırlanmasını zorunlu kılar. Örnek hazırlamada uygulanan en yaygın yöntemler; sıkıştırma ile kalıplama, IR bölgede şiddetli absorbsiyon yapmayan bir çözücüde (CCl_4 gibi) çözme, öğütme ile ince bir film hazırlama, çözeltiden ince bir film dökme, çok ince öğütülmüş örneği KBr ile karıştırarak bir disk hazırlamadır (BillMeyer, 1962; Beşergil, 2003; Erdik, 2005).

3.3.1.2 Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR)

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi, 1960 yılından bu yana, polimerlerdeki zincir konfigürasyonu, dizilme dağılımı ve mikroyapı çalışmalarında kullanılan önemli bir yöntemdir. NMR tekniğinde, atom numarası ve kütle numarası çift sayılı olmayan çekirdeklerin oluşturdukları spinin özelliklerinden yararlanılır (spin, açısal moment ve ona bağlı magnetik moment olarak tarif edilir). Hidrojen ve ^{13}C 'ün izotopları, ^{15}N , ^{17}O ve ^{19}F bu tip çekirdeklerdir. Bu çekirdekleri içeren malzemelere kuvvetli bir magnetik alan uygulandığında enerji seviyesi ikiye ayrılır: alana paralel ve antiparalel spinlerle gösterilen iki hal oluşur. Haller arasındaki geçişler bu enerjinin absorblanmasına yol açar (Beşergil, 2003).

3.3.2 Mikroskop

3.3.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda, bulanık bir örneğin yüzeyi ince bir elektron demeti ile taranır; örnek önceden bir ışık iletici film ile kaplanmıştır (buharlaştırma ile). Demet örneğe çarptığı zaman çıkan ikincil elektronlar (geri saçılan elektronlar) veya X-ışını fotonlarının (elektron mikroprobdada) toplanmasıyla oluşan bir sinyal, bir televizyon tüpünde elektron demetinin şiddetini düzeltmede kullanılır ve mikroskop demetiyle senkonize bir tarama yapar. Bu sinyal örneğe göre geniş mesafelerde küçük olduğundan, görüntülerin derinliği büyüktür ve üç boyutlu bir görüntü verirler (Beşergil, 2003).

3.3.3 Isıl (Termal) analizler

3.3.3.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC'de önceden belirlenen bir zaman-sıcaklık programını gerçekleştirmek için örnek ve referans tutucuların sıcaklıklarını kontrol eden bir ortalama sıcaklık devresi bulunur. Bu sıcaklık bir X-Y kaydedicinin bir ekseninde kaydedilir. Aynı zamanda bir sıcaklık fark devresi ile örnek ve referansın sıcaklıkları kıyaslanarak her bir tutucudaki ısıtıcıların gücü, sıcaklıklar aynı olacak şekilde ayarlanır. Örnekte bir ısı geçiş olduğunda iki ısıtıcının gücü, aynı sıcaklıkları verecek şekilde düzenleneceğinden güçler arasındaki farkla orantılı bir sinyal oluşur; bu sinyal, kaydedicinin ikinci eksenine kaydedilir. Elde edilen eğrinin altındaki alan geçiş ısısının bir ölçüsüdür (Beşergil, 2003).

3.3.3.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizlerde, örneğin sıcaklığın etkisiyle uğradığı ağırlık kayıplarını ölçen hassas bir terazi kullanılır. Tipik uygulamalar; ısıl kararlılık ve bozunma sıcaklığının saptanması, kondensasyon polimerlerindeki safsızlıkların tayini, kopolimerlerdeki dizi dağılımları ve bileşimin belirlenmesi, dolgu polimerlerin bileşimlerinin saptanmasıdır (Beşergil, 2003).

3.4 Polimerlerin Molekül Ağırlığı Ortalamaları ve Dağılımları

Tipik bir sentetik polimer örneği, zincir uzunluğu dağılımı geniş zincirler içerir. Bu dağılım, nadiren simetriktir ve yüksek molekül ağırlığına sahip moleküller içerir (Fried, 2003). Polimerizasyon işleminde meydana gelen polimerik zincirlerin doğrusal olduğu ve farklı sayılarda yapı birimi içerdiği kabul edilirse, buradaki yapı birimlerinin sayısına “polimerizasyon derecesi (DP)” ve bir polimerik zinciri tanımlayan en kantitatif ifadedir. Pratikte aynı amaçla, molekül ağırlığı kavramı kullanılmaktadır (Beşergil, 2003).

Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. En önemli ortalama molekül ağırlıkları; sayı ortalamalı, ağırlık ortalamalı, viskozite ortalamalı molekül ağırlıkları olarak sayılabilir (Baysal, 1981).

3.5 Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği

Sabit sıcaklıkta radikalik katılma polimerizasyonu hızı, monomere birinci, başlatıcıya 1/2 nci dereceden bağlıdır. Bu dereceler, çoğu deneysel verilerle doğrulanmıştır. Yine deneysel veriler, başlatıcının polimerizasyon süresince az bir kısmının harcandığını göstermiştir. Bu nedenle hız bağıntılarında başlatıcı derişimi yerine, başlangıç başlatıcı derişimi ($[I]_0$) kullanılmaktadır. En basit haliyle hız bağıntısı (3.9) denkleminde verilmiştir:

$$R_p = k.[M] \quad (3.9)$$

Farklı monomer derişimlerinde yapılan deneylerden elde edilen R_p değerleri yardımıyla çizilecek $[M]$ - R_p grafiğinin vereceği doğrunun eğiminden k 'yı hesaplamak olasıdır. R_p yerine monomer harcanma hızının açık yazılmasıyla (3.10) bağıntısı elde edilir:

$$-d[M] / dt = k \cdot [M] \quad (3.10)$$

(3.10) bağıntısının $t = 0$ 'da $[M]_0$ ve $t = t'$ 'de $[M]$ sınırları verilerek integrali alınırsa birinci derece kinetiğine uyan (3.11) eşitliği elde edilir:

$$\ln[M] = \ln[M]_0 - k \cdot t \quad (3.11)$$

(3.11) eşitliğinde k ; $t - \ln[M]$ grafiğinin vereceği doğrunun eğimine eşit olacaktır.

Bazı radikalik polimerizasyon sistemlerinde birinci derece kinetikten sapmalar gözlenir. Stirenin, 120°C 'de klorbenzen içerisinde t-bütil peresterlerle başlatılan polimerizasyonunun monomere göre 3/2 nci dereceden ilerlediği bulunmuştur (Saçak, 2004b).

4. POLİMERİZASYON PROSESLERİ

Her polimerin reaksiyon mekanizması farklı olduğu için, başlama sıcaklığı reaksiyon hızı, viskozite artışı, vb. gibi parametreler dikkate alınarak uygun polimerizasyon prosesinin seçilmesi gerekir. Polimerizasyon prosesleri başlıca dört grupta toplanarak incelenebilir: (a) Yığın (kütle veya blok) Polimerizasyonu, (b) Çözelti Polimerizasyonu, (c) Süspansiyon Polimerizasyonu, (d) Emülsiyon Polimerizasyonu.

Bu polimerizasyon çeşitlerinin dışında farklı teknolojilerin uygulandığı polimerizasyon prosesleri de mevcuttur. En yaygın olanlarından biri, süperkritik CO₂ ortamında gerçekleştirilen dispersiyon polimerizasyon prosesidir.

4.1 Yığın Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği, oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste, polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi prosesleri gerektirmez. Bu prosesin en önemli dezavantajı, ortaya çıkan ısıнын ortamdan kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Yığın polimerizasyonu, polikondenzasyon ürünlerinin elde edilmesi için uygun bir yöntemdir. Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarında, radikal polimerizasyonun tersine, polimerizasyon süresince zincirlerin boyu adım adım, yavaş bir şekilde artar, dolayısıyla reaksiyon ortamının viskozitesi hemen yükselmez.

4.2 Çözelti Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyon, yığın proseste ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Bu prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir.

4.3 Süspansiyon Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon, günümüzde birçok önemli polimerin, yüksek kapasitelerle üretiminde kullanılmaktadır. Bu proseste, monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer

süspansiyonunun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon stabilizörleri ve emülsifiye edicilerle süspansiyonun kararlılığı desteklenir. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıkların küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Yığın polimerizasyonuna göre dezavantajları, sürekli karıştırma gerektirmesi ve süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren yardımcı işlemler içermesidir. Süspansiyon polimerizasyonunda en önemli husus, polimer yığılmasının önlenmesidir. Diğer polimerizasyon proseslerinde olduğu gibi, sıcaklık kontrolü çok önemlidir. Polimerizasyonun başlatılması için reaktörün önce belli bir hızla ısıtılması gerekir. Daha sonra polimerizasyonun başlaması ile ortaya çıkan ısı uzaklaştırılmalıdır.

4.4 Emülsiyon Polimerizasyonu

Sulu ortamda yürütülen bir prosestir. Süspansiyon prosesinde elde edilen ürün tanecik boyutu 10 μ ile 10 mm aralığında olmasına karşın, emülsiyon polimerizasyonunda 0.05 ile 5 μ boyutlarında, çok daha küçük polimer polimer tanecikleri elde edilir. Yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılabilmektedir. Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük (0-80°C) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir. Diğer yöntemlere göre ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi ve ürünün transferi oldukça kolaydır. Dağıtma ortamı olarak kullanılan su, hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışılabilir. Bu prosesin dezavantajı, diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılmasıdır. Dolayısıyla kirlenme fazladır (Pişkin, 1987).

4.5 Dispersiyon Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon tekniği ile 1 – 10 mikrometre arasında tekdüze küresel polimer tanecikleri elde edilir. Dispersiyon polimerizasyonunun özelliği, monomer fazı, dağıtma fazında çözünmektedir ama polimerizasyon işleme sonunda oluşan polimer dağıtma fazında çözünmemektedir.

Dispersiyon polimerizasyonu, klasik süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen tane boyutu aralığını doldurmak üzere geliştirilen bir tekniktir. 1950’lerde otomotiv endüstrisindeki ihtiyaçtan doğmuştur (Poehlein, 1996). Dispersiyon polimerizasyonunu diğer polimerizasyon tekniklerinden ayıran en önemli fark, organik bir dağıtma ortamında gerçekleşmesidir. Bununla birlikte emülsiyon polimerizasyonuna yapı olarak benzemektedir.

Bu polimerizasyon tekniği ile 1-10 µm aralığında monodispers mikroküre sentezi gerçekleştirilmektedir (Arshady ve George, 1993).

Polimerizasyon tekniklerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 4.1’de karşılaştırılmaktadır. Buna bağlı olarak heterojen polimerizasyon teknikleri ve özellikleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Polimerizasyon teknikleri (Berber, 2005)

Polimerizasyon Tekniği	Avantajları	Dezavantajları
Kütle	Düşük dönüşümlerde kolay ısı denetimi ve dar dağılımlı molekül ağırlığı, minimum kirlenme.	Çok ekzotermik, yüksek viskozite, yüksek dönüşümlerde geniş dağılımlı molekül ağırlığı, karıştırma, madde transferi, ayırma ve geri dönüşüm gerektirmesi.
Çözelti	Düşük ortam viskozitesi, kolay karıştırma, denetimli ısı aktarımı, çözücü geri kazanımı.	Çözücüye zincir aktarımı olasılığı ve çözücünün uzaklaştırılma güçlüğü.
Emülsiyon	Hızlı polimerizasyon ile yüksek molekül ağırlığı ve dar dağılım, kolay ısı denetimi, polimerizasyon ürününün doğrudan kullanılabilirliği.	Emülsiyon edicinin yapıda kalabilmesi ve bu nedenle renk kararlılığının düşük olması, yıkama, kurutma gibi işlemlerin gerekebilmesi.
Süspansiyon	Polimerizasyon ısısının kontrol kolaylığı.	Sürekli karıştırma gerektirmesi, kararlı kılıcının yapıda kalabilmesi, yıkama, kurutma gibi işlemlerin gerekmesi.
Dispersiyon	Organik bir dağıtma ortamında gerçekleşmesi ve monodispers mikroküre elde edilebilmesi	Sürekli karıştırma gerektirmesi

Çizelge 4.2 Heterojen polimerizasyon sistemleri ve özellikleri (Berber, 2005)

Proses Tipi	Tanecik Yarıçapı	Damla Boyutu	Başlatıcı	Sürekli Faz
Emülsiyon	50-300 nm	$\cong 1-10 \mu\text{m}$	suda çözünür	Su
Çöktürme	50-300 nm	monomer genellikle suda çözünür	suda çözünür	Su
Süspansiyon	$\geq 1 \mu\text{m}$	$\cong 1-10 \mu\text{m}$	yağda çözünür	Su
Dispersiyon	$\geq 1 \mu\text{m}$		yağda çözünür	Organik (oluşan polimer için zayıf çözücü)
Micro-emülsiyon	10-30 nm	$\cong 10 \text{ nm}$	suda çözünür	Su
Ters-emülsiyon	10^2-10^3 nm	$\cong 1-10 \mu\text{m}$	suda/yağda çözünür	Yağ
Mini-emülsiyon	30-100 nm	$\cong 30 \text{ nm}$	suda çözünür	Su

Dispersiyon polimerizasyonunda başlangıçta tek faz vardır. Monomerin çözündüğü ancak polimerin çözünmediği bir dağıtma ortamı seçilir, bunun için genellikle alkol karışımları kullanılır. Bu faza belirli oranda su eklenir. Başlatıcı olarak radikalik başlatıcılar, emülgatör olarak da polimerik maddeler tercih edilir. Polimerizasyon başladıktan bir süre sonra belirli bir molekül ağırlığına ulaşılır ve bu tanecikler dağıtma ortamında çökerler. Bu çökme olayını ve tanecik boyutunu, alkol/su karışımı kontrol eder. Çözünmeyen yapı oluştuktan sonra büyüme (molekül ağırlığında artma) devam eder (Berber, 2005).

4.6 Süperkritik CO₂ Ortamında Polimerizasyon

Son yıllarda polimer sentezinde solvent olarak süperkritik karbon dioksit (scCO₂) kullanımının yaygınlaşmasından dolayı (Wang vd., 2002), stiren ve bunun yanında akrilik esaslı vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonlarının gerçekleşmesine odaklanılmıştır (Hatada ve Kitayama, 2000; Xu vd., 2001).

CO₂, ucuz olması, toksik olmaması ve geri dönüşüm özelliğine sahip olması gibi avantajlarından dolayı süperkritik akışkan olarak önemli bir yer edinmektedir. Saraf ve Kiran (1990), yapmış oldukları çalışmada başlatıcı olarak t-bütilperoksibenzoat, di-t-bütil peroksit ve AIBN kullanarak süperkritik bütan, etan, propan içinde stirenin serbest radikal polimerizasyonunu araştırmışlardır. Burada solvent ve başlatıcı tipi, monomer ve başlatıcı derişimi, 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, di-t-bütil peroksit ise 120-140°C aralığında kullanılır. Sonuç olarak, süperkritik etan ortamında başlatıcı olarak AIBN'nin kullanıldığı polimerizasyonda polimerizasyon süresi ve basınç sabit tutulurken sıcaklığın artırılmasıyla $\overline{M}_n$ 'de bir azalmaya ve polidispersitede bir artışa neden olduğunu tespit etmişlerdir. Monomer derişiminin artırılması ve başlatıcı derişiminin azaltılması, molekül ağırlığında bir artışa yol açmıştır. Serbest radikal polimerizasyonu için süperkritik CO₂ ortamında metil metakrilatin polimerizasyonunda Krytox 157FSL oldukça etkili bir surfaktandır (Wang vd., 2003c; Wang vd; 2003a; Giles vd., 2003; Mueller vd., 2005b). Christian vd., (2000c) yapmış oldukları çalışmada, Krytox 157FSL surfaktanı, başlatıcı ve monomer derişimine bağlı olarak değişimin etkilerini incelemişlerdir. Verimdeki değişimler molekül ağırlığı ve PMMA ürününün morfolojisi, scCO₂ içindeki diğer surfaktan sistemleri gözlemlenerek karşılaştırılmıştır. Monomer derişiminin artması sonucu, ortalama tanecik büyüklüğü artmaktadır. Monomer derişimi,

reaktör hacminin % 20'si olarak kullanılmıştır. % 20'den itibaren tanecik oluşumu başlamaktadır. Bu nedenle, monomer derişimi % 20'nin altına düşürülürse, topaklaşmış halde tanecikler elde edilmektedir. Başlatıcı derişimi arttıkça, molekül ağırlığı azalmaktadır. Bunun sebebi de ortamdaki radikallerin sayısının artmasıdır. Krytox 157FSL derişiminin arttırılması ile verim, tanecik oluşumu ve molekül ağırlığı artmaktadır. Aynı şekilde Rosell vd., (2004), Krytox 157FSL varlığında ve surfaktan olmaksızın yaptıkları çalışmada karıştırma hızının da, kullanılan surfaktan derişimi kadar önem taşıdığını ortaya çıkarmışlardır.

Karbon dioksit içinde, stiren ve AIBN çözünmektedir. Surfaktan olmadığı durumda düşük verimlerin yanı sıra düşük molekül ağırlıklı ürün elde edilmektedir. Verim artışına bağlı olarak molekül ağırlığı da artmaktadır. PFOA, polimerizasyon esnasında tanecik yüzeyini sarar ve agregasyonu önleyerek mükemmel bir sterik bariyer etkisi görmektedir. MMA polimerizasyonları stiren polimerizasyonuna göre PFOA ile daha başarılı olmuştur. Surfaktan derişimi 2 katına çıktığı durumda koruyucu bariyer etkisi nedeniyle polistiren taneciğinin yüzey alanı artar. Sonuçta, üretilen polistiren tanecikleri daha küçük olmaktadır. PFOA, $scCO_2$ içinde çözünür ve sterik stabilizasyon mekanizması boyunca polistiren taneciklerinin gelişimini stabilize etmek için polistiren segmenti içeren blok kopolimerleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Üretilen blok kopolimerler başka polimerizasyonlar için surfaktan olarak kullanılabilir. Bu tür surfaktan kullanılmadığı durumda AIBN derişiminin artışına bağlı olarak, verim artar. Surfaktan derişimi arttığı durumda ise, verim artar ve molekül ağırlığı azalır (Canelas vd., 1996; Kendall vd., 1999). Surfaktan kullanılmadığı durumda verim ve molekül ağırlığı azalırken PDI değeri 1'den sapmalar göstermektedir (Wang vd., 2003b).

Yuvaraj vd., (2007a), yaptıkları bir çalışmada farklı derişimlerde, flor içermeyen bir yapıya sahip poly (3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl]propyl methacrylate-co-2-dimethylaminoethyl methacrylate) (poly(SiMA-co-DMAEMA)) ve poly (3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl]propyl methacrylate-co-diisopropylaminoethyl methacrylate) (poly(SiMA-co-DPAEMA)) surfaktanlarını değişik oranlarda kullanarak, stirenin dispersiyon polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. 34.5 MPa, 65°C, % 1 AIBN koşullarında çalışılmıştır. Sentezlemiş oldukları surfaktan derişiminin artışına bağlı olarak verim ve molekül ağırlığı da artış göstermiştir. Sonuçta, küresel yapıda polistiren tanecikleri elde edilmiştir. Yaptıkları başka bir çalışmada (Yuvaraj vd., 2007b), flor saçaklı 1,1-dihydroperfluorooctyl methacrylate-co-2-dimethylaminoethyl methacrylate (poly(FOMA-co-DMAEMA)) surfaktanını kullanarak çalışmışlardır.

Bu çalışmada, surfaktan derişimi arttıkça verim de artarken molekül ağırlığı değerleri bir önceki bahsedilen çalışmaları göre daha belirgin bir artış göstermiştir. Bunun nedeni, flor yapısının süperkritik akışkan ortamında çözünürlüğünün yüksek olmasındandır.

Süperkritik CO₂ ortamında gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında reaktanların ortamda homojen bir şekilde dağılması gerekmektedir. Fakat birçok endüstriyel polimerin scCO₂ içindeki çözünürlüğü düşüktür. Sadece yapısında flor ve silikon içeren bazı homo ve kopolimerlerin scCO₂ içinde çözünebildiği saptanmıştır. Bu nedenle scCO₂ ortamında homojen koşullarda polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirmek için dispersiyon polimerizasyonu tekniği geliştirilmiştir. Bu teknikte ortamdaki dağılımı sağlamak için flor ve silikon içerikli polimerik surfaktanlar kullanılır (DeSimone vd., 1992).

Dispersiyon polimerizasyonunda hem monomer hem de başlatıcı scCO₂ içinde çözünür fakat oluşan polimer çözünmez. Polimerizasyon başladıktan sonra kritik bir boyuta ve molekül ağırlığına ulaşan oligomerler çökelme eğilimi gösterirler. Bu noktada surfaktan devreye girerek ortamda dağılımı sağlar. Flor ve silikon içerikli bu polimerik surfaktanlar yapılarında hem scCO₂ de çözünebilen (CO₂-philic) (Woods vd., 2005) hem de çözünemeyen (CO₂-phobic) kısımlar içerirler. Burada (CO₂-philic) kısım CO₂ ile (CO₂-phobic) kısım ise oluşan polimerle etkileşerek ortamın stabilizasyonunu sağlar (Yates vd., 2000). Böylece polimerizasyon hem scCO₂ fazında hem de oluşan polimer tanecikleri üzerinde devam eder. Bu surfaktanlar yardımıyla polimerizasyon süresince oluşan taneciklerin morfolojisi kontrol edilerek kümeleşmeleri önlenmiş olur. Dispersiyon polimerizasyonunda mikron boyutunda küresel polimer tanecikleri elde edilir. Buna yönelik yapılan çalışmalarda polimerik bir surfaktan kullanarak metil metakrilatın polimerizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiş ve sonuç olarak mikron seviyesinde, tekdüze boyutlu ve küresel polimer tanecikleri elde edilmiştir. Metil metakrilatın yanı sıra hidroksietil metakrilat, stiren, vinil asetat, akrilonitril, N-vinil pirolidinon ve glisidil metakrilat gibi birçok vinil monomerin scCO₂ ortamında polimerizasyonunun başarıyla gerçekleştirildiği çalışmalar yer almaktadır (Hsiao vd., 1995; Panza ve Beckman, 2002; Akgün vd., 2005; Baran vd., 2005a). Shiho ve DeSimone (2000b), akrilonitril'in süperkritik karbondioksit ortamında dispersiyon polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Taneciklerin topaklaşmasını önlemek için surfaktan kullanılması gerekmektedir. Polimerizasyonda kullanılan PS-*b*-PFOA surfaktanının derişimini % 15-30 arasında değiştirerek, oluşan tanecik çapı üzerine etkisini incelemişlerdir. Tanecik çapı, 0.44 µm'den 0.33 µm'ye azalmıştır. Surfaktan derişimi, % 10'un altında olduğu durumda SEM görüntülerinden küresel olmayan tanecikler elde edilmiştir. Christian vd., (2000c), yaptıkları

Çalışmada Krytox 157FSL surfaktanı kullanarak metil metakrilatın süperkritik karbondioksit ortamında polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. % 0.1 derişiminde surfaktan kullanımı ile % 93 verim elde edilirken toz halinde ürün elde edilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Deneylerde kullanılan cihazlar ve kimyasallar

5.1.1 Cihazlar

DSC (Differential Scanning Calorimetry) (Marka: Perkin Elmer - Model: Pyris 6)

FTIR (Fourier Transform Infrared Refractometer) (Marka: Ati Unicam–Model:Mattson 1000)

GPC (Gel Permeation Chromatography) (Waters, Waters HR 5E; 4E; 3; 2 narrowbore)

NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Spectroscopy (Bruker AC 250MHz)

SEM (Scanning Electron Microscope) (Marka: Jeol – Model: 5410 LV)

Şırınga Pompası (Marka: ISCO – Model: 260D model)

TGA (Thermogravimetric Analysis) (Marka: TA Instruments Model: SDTQ600)

Vakum etüvü (Binder)

5.1.2 Kimyasallar

HDFDA (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- Heptadecafluorodecyl acrylate) (Aldrich, %97)

SiMA [3-methacryloyloxy-propyltries (trimethyl-silyloxy) silane] (Acros, % 98)

1,1,1,2,3,4,4,5,5,5 Decafluoropentane (Aldrich)

Stiren (Acros, % 99), Metil Metakrilat (Acros, % 99)

Krytox 157FSL (Du Pont)

Clariant Nuva DT ve Clariant Nuva HPC (Clariant)

AIBN (2,2'-azobisisobutyronitrile) (Acros, % 98)

Metanol (Lab-Scan, % 99.8)

Diklorometan (Lab-Scan, % 99)

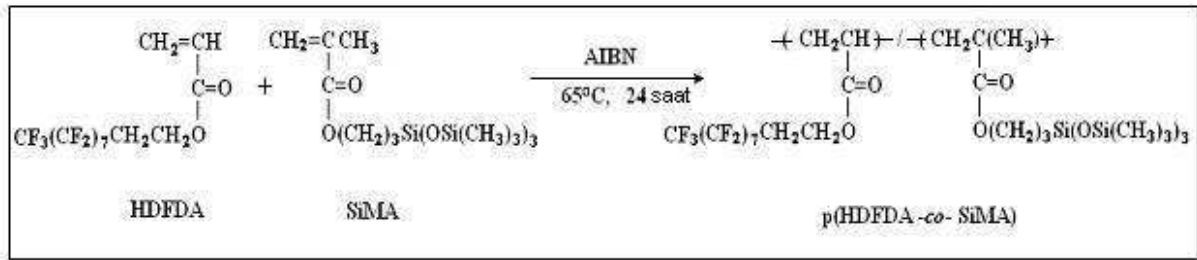
CO₂ (Habaş, % 99.99)

Tetrahidrofuran (J.T.Baker, % 99.8)

5.2 Deneylerde kullanılan surfaktanlar

5.2.1 p(HDFDA-co-SiMA) sentezi

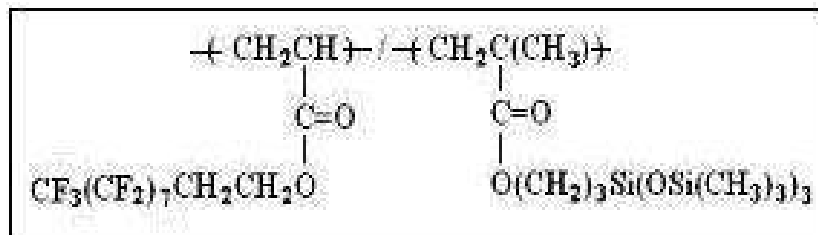
HDFDA ile SiMA ağırlıkça % 50 oranında reaksiyona tabi tutulmuştur. Başlatıcı olarak AIBN kullanılarak, reaksiyon $65 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de ve 24 saatte gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen surfaktan, 24 saat diklorometan ve 24 saat diklorometan+decafluoropentane (1:1) çözücü karışımı içinde polimere dönüşmeyen HDFDA ve SiMA komonomerleri çözünmüştür. Daha sonra surfaktan, metanol içinde çöktürülmüştür. Bu çözme-çöktürme işlemi 2 kez tekrarlanmıştır ve en son işlem olarak vakum etüvünde 24 saat bekletilerek scCO_2 ortamında kullanılmaya hazır hale gelmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 p(HDFDA-co-SiMA) sentezi (Baran vd., 2005b; Deniz vd., 2005)

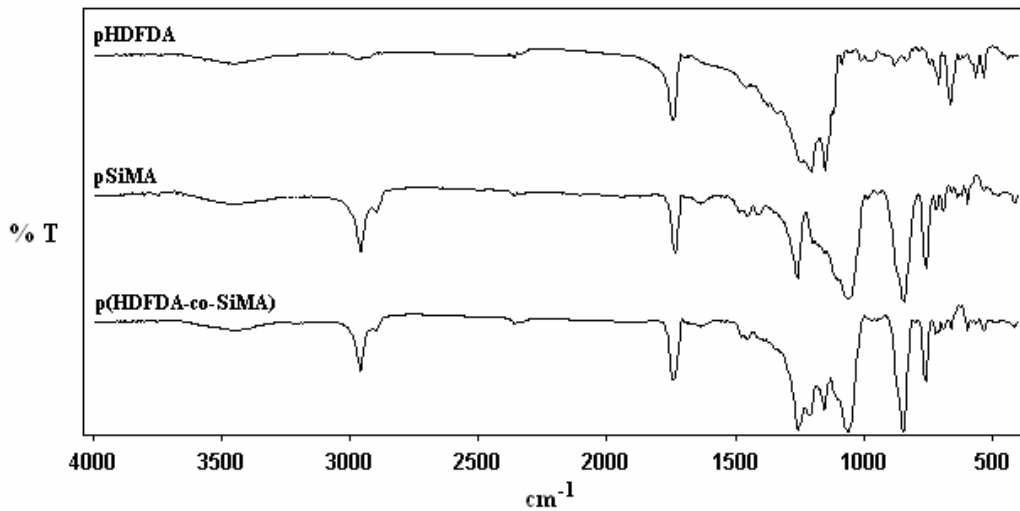
5.2.2 p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının özellikleri ve karakterizasyonu

Sentezlenen p(HDFDA-co-SiMA) tetrahidrofuran içinde çözünmediğinden ve fiziksel olarak yapışkan olduğundan molekül ağırlığı ölçülememiştir. Sentezlenen 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- heptadecafluorodecyl acrylate-co-3-methacryloyloxypropyltri (trimethyl-silyloxy) silane p(HDFDA-co-SiMA) surfaktan molekülünün yapısı Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Sentezlenen p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı % 52 HDFDA, % 48 SiMA içeriğine sahiptir.



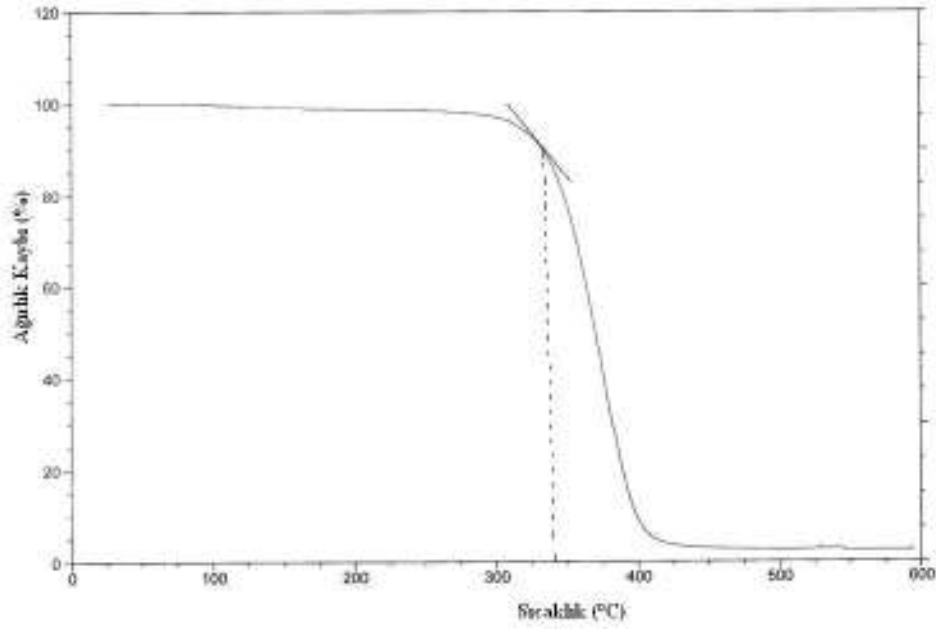
Şekil 5.2 Sentezlenen p(HDFDA-co-SiMA) molekülünün yapısı (Baran vd., 2005a,b; Deniz vd., 2005)

pHDFDA, pSiMA ve sentezlenen p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının FTIR spektrumu Şekil 5.3’de gösterilmiştir. pHDFDA homopolimerinin karakteristik piki 662, 1151 ve 1216 cm^{-1} (Simetrik ve asimetrik CF_2 gerilmesi) ve 1335, 1375 cm^{-1} ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ yapısındaki C-F gerilmesi) olarak tespit edilmiştir. 1106 cm^{-1} ’de Si-O-Si asimetrik gerilmiş titreşim bantları ve Si-CH₃ deformasyon bantları nedeniyle 844 ve 1256 cm^{-1} ’de pSiMA homopolimerinin pikleri belirlenmiştir. Buna ek olarak, Si-C titreşim gerilim bandı 759 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. p(HDFDA-co-SiMA) kopolimer yapısı içinde pSiMA homopolimerine ait olan 759, 848, 1256 ve 1106 cm^{-1} ’de görülen pikler ve pHDFDA homopolimerine ait olan 660, 1155 ve 1215 cm^{-1} ’de görülen pHDFDA ve pSiMA segmentlerinin karakteristik bantları, p(HDFDA-co-SiMA) kopolimerinde de görülmüştür. pSiMA homopolimeri ve kopolimerin FTIR spektrumunda 1640 cm^{-1} (SiO-H) veya 950, 887 cm^{-1} (Si-OH) civarında beklenen gerilimler tespit edilememiştir. Bu da, SiMA yapısında, siloksan birimlerinin hidrolizinin yer almadığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Bu surfaktan kullanılarak elde edilen polimerlerin IR spektrumları incelendiğinde p(HDFDA-co-SiMA)’nın polimer üzerinde fiziksel adsorbsiyon görevini gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Stirene ait karakteristik pikler 1601 ve 750 cm^{-1} ’de, metil metakrilat için karakteristik pikler de 900 cm^{-1} civarında görülmüştür. Polimerizasyon deneylerinde reaksiyon basıncının, polimerizasyon süresinin veya surfaktan derişiminin değiştirilmesinin, yapı üzerinde herhangi bir değişime etkisi olmamıştır (Bkz. Şekil Ek 1.1-1.12).



Şekil 5.3 pHDFDA, pSiMA ve p(HDFDA-co-SiMA) FTIR spektrumları (Deniz vd., 2005)

Kullanılan p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı 347°C’de bozunmaktadır. Sentezlenen kopolimerin 340°C’ye kadar kararlı bir yapıya sahip olduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 5.4).



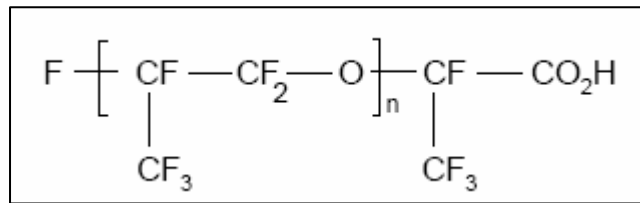
Şekil 5.4 p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının TGA eğrisi

5.2.3 Ticari surfaktanlar

Bu çalışmada, sentezlenen surfaktan ile karşılaştırma yapmak amacıyla yaklaşık olarak % 10 flor içerikli Clariant Nuva surfaktanları ile karboksilik asit sonlu perfluoropolieter yapısında yaklaşık % 85 flor içerikli Krytox 157FSL surfaktanı kullanılmıştır.

5.2.4 Ticari surfaktanların karakterizasyonu ve özellikleri

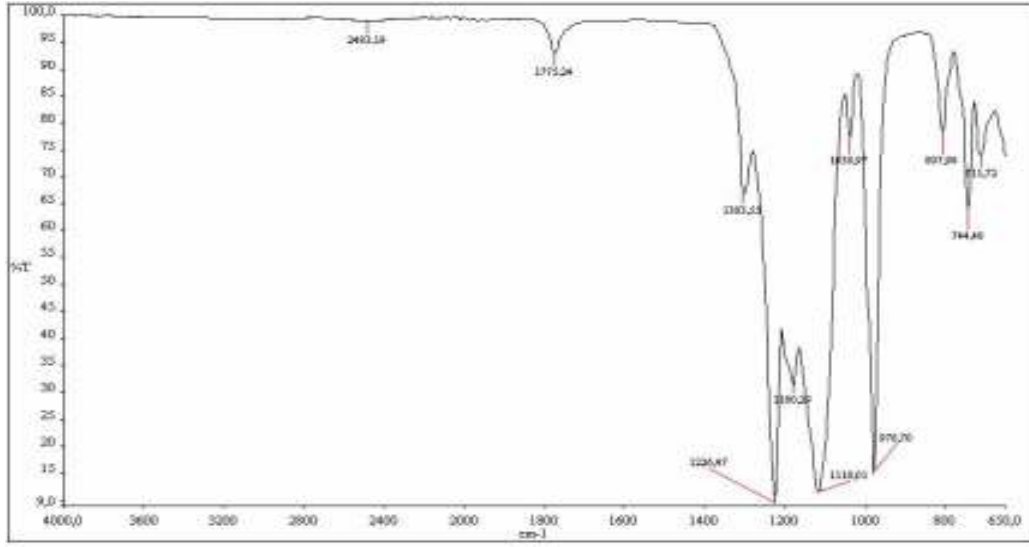
Karboksilik asit sonlu perfluoropolieter yapısındaki Krytox 157FSL surfaktanının kimyasal yapısı Şekil 5.5'te görülmektedir. Krytox 157FSL surfaktanının sayı ortalamalı molekül ağırlığı 2500 g/mol olarak bulunmuştur.



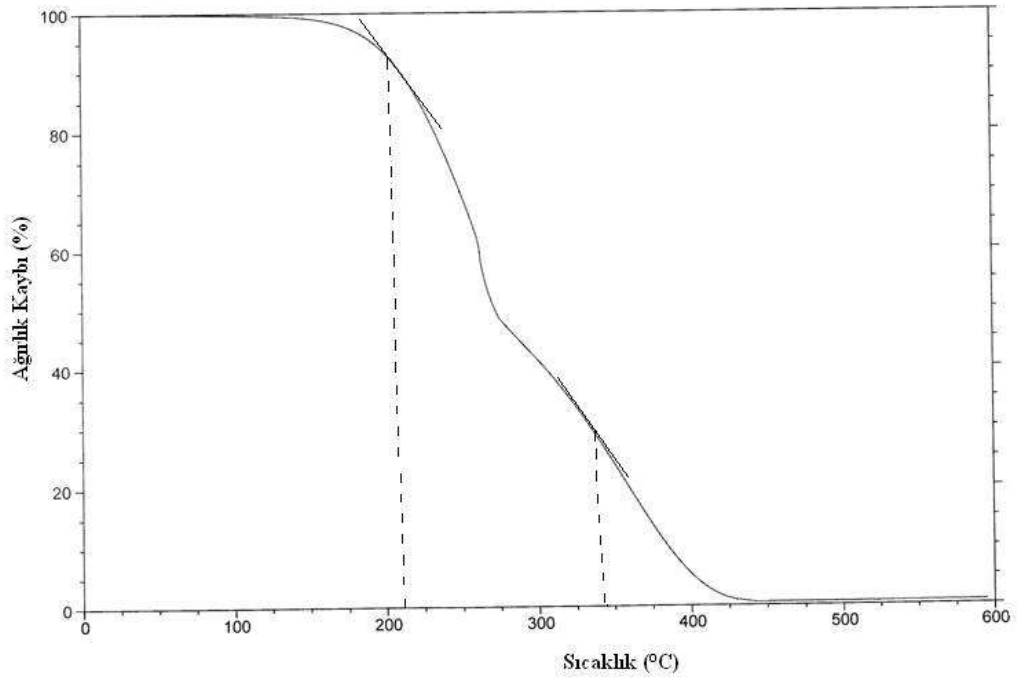
Şekil 5.5 Krytox 157FSL surfaktanının kimyasal yapısı (Baran vd., 2005a)

Krytox 157FSL surfaktanına ait karakteristik pikler; 1776 cm^{-1} ($-\text{COOH}$) ve 978 cm^{-1} (C-F) olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.6). Krytox 157FSL surfaktanının IR spektrumu, yapılan polimerizasyon deneylerinin IR spektrumları ile karşılaştırıldığında, surfaktanın orijinal IR

spektrumlarında meydana gelen örtüşmeden dolayı fiziksel adsorbsiyonun yanı sıra bu surfaktanın, polimerin yapısına katıldığı sonucuna varılmıştır (Bkz. Şekil Ek 1.13, 1.14).



Şekil 5.6 Krytox 157FSL ticari surfaktanının FTIR spektrumu



Şekil 5.7 Krytox 157FSL surfaktanının TGA eğrisi

Kullanılan Krytox 157FSL surfaktanı 205°C ve 324°C’de 2 ayrı bozunma göstermektedir (Şekil 5.7).

Ticari Clariant Nuva surfaktanlarının yapısı ve moleköl ağırlıkları gerek firmadan gerekse analiz yoluyla tespit edilememiştir. Yalnızca fiziksel özelliklerine dair bilgilere ulaşılmıştır (Çizelge 5.1, 5.2). Yaklaşık olarak % 10 civarı flor içeriğinin olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Yapı bilinmemesine karşın, bu ticari surfaktanların orijinal IR spektrumları çekilmiş, bunun yanı sıra bu surfaktanlar kullanılarak elde edilen polimerlerin IR spektrumları ile karşılaştırılarak bu surfaktanlar hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Clariant Nuva surfaktanlarının IR spektrumları, bu surfaktanları kullanarak elde edilen polimerlerin IR spektrumları ile karşılaştırıldığında, surfaktanın yapısında var olan O-H pikinin, elde edilen PMMA'nın IR spektrumunda daha az şiddetli olduğu bundan dolayı metil metakrilatın surfaktana göre daha baskın olduğu ve absorpsiyon olmadığı, bunun yanı sıra surfaktanın fiziksel adsorpsiyon görevi gördüğü gözlenmiştir (Bkz. Şekil Ek 1.15-1.18).

Çizelge 5.1 Clariant Nuva DT özellikleri (Clariant, 2007)

Kimyasal özelliği	Florokarbon bileşikler dispersiyonu
Görünümü	Sıvı, süt-beyaz dispersiyon
İyonik özelliği	Zayıf katyonik
pH (DIN 53 996)	% 3'lük çözeltisi yaklaşık 4.3 değerinde
Flaş noktası	100°C
Çözünürlük	Soğuk su ile her oranda karışabilir
Depolama	Tavsiye edilen şartlar altında (+5 °C ile + 40 °C arasında) en az 6 ay depolanabilir.
Diğer apre malzemeleri ile uyumluluğu	Çapraz bağlayıcı malzemeler, katalizörler, yumuşatıcılar ve diğer tekstil yardımcıları ile uyumludur. Önceden test yapılması tavsiye edilir.

Çizelge 5.2 Clariant Nuva HPC özellikleri (Clariant, 2007)

Görünümü	Sıvı, sütlü beyaz dispersiyon
Bileşimi	Bir florin bileşimi dispersiyonudur
İyonik özelliği	Zayıf katyonik
pH (% 5 olduğu gibi ; DIN 53 996)	4,0 civarı
Alev alma noktası (DIN 51 755)	>100°C
Çözünürlük	(soğuk) su ile her oranda karıştırılabilir
Diğer apre maddeleriyle uyumluluğu	çeşitli çapraz bağlayıcı, katalizör, yumuşatıcı maddelerle ve diğer tekstil yardımcı maddeleriyle uyumludur. Prensip olarak ön deneme yapılmalıdır
Depolanması	doğru depolandığında en az 6 ay saklanır (5°C ila 40°C arasında)

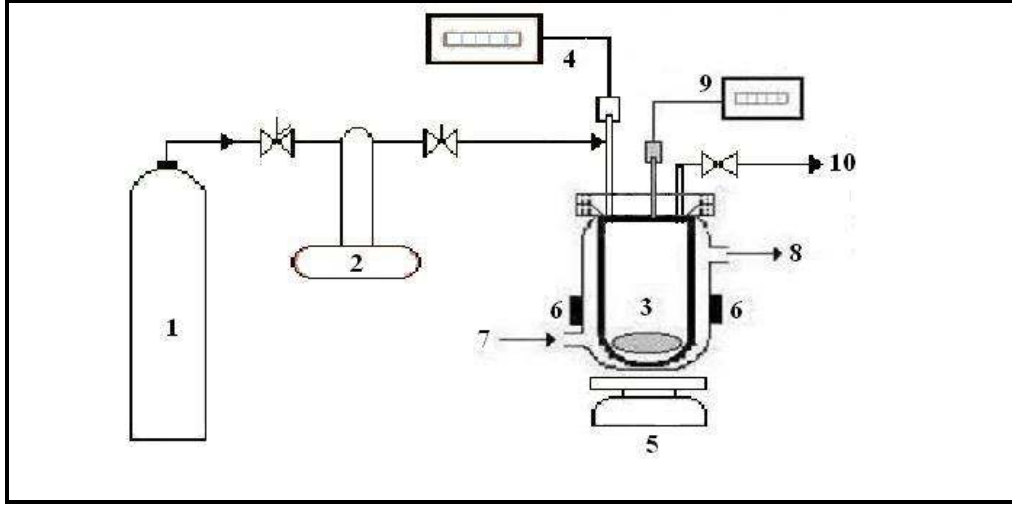
5.3 Bulutlanma Noktası (Cloud Point) deneylerinin yapılışı

Uygulanacak minimum basınçları belirlemek için 105 ml hacimli ve gözetleme pencereci paslanmaz çelikten yapılmış bir hücre (Şekil 5.8) içinde bulutlanma noktası deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin yapıldığı düzenek Şekil 5.9’da gösterilmiştir. Önce monomerlerin, ardından sentezlenen surfaktan (p(HDFDA-co-SiMA)) ve ticari surfaktanların (Clariant Nuva DT, Clariant Nuva HPC ve Krytox 157FSL) ayrı ayrı bulutlanma noktaları belirlenmiştir. Polimerizasyon karışımını yansıması amacıyla değişik monomer+surfaktan karışımları için de bulutlanma noktası deneyleri yapılmıştır. Monomer+surfaktan karışımları için reaktör hacminin ağırlıkça % 20’si kadar monomer, monomer hacminin %1-7’si kadar da surfaktan kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.8 Bulutlanma noktası deneylerinde kullanılan hücre ve ekipmanları

Bulutlanma noktası deneylerinin yapılışı şöyle açıklanabilir. Bulutlanma noktası belirlenecek madde hücreye konup hücre kapatılmıştır. Reaktör içindeki muhtemel O_2 ’nin uzaklaştırılması için hücre içinden bir miktar CO_2 gazı geçirilmiştir. Hücre sıcaklığı, PID (Oransal-Integral-Türevsel) kontrollü sirkülatör ile ısıtılan su banyosuyla $65 \pm 1^\circ C$ sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Karbondioksit ± 0.01 MPa hassasiyetle çalışan bir şırınga pompası (ISCO – 260D model) vasıtasıyla hücreye 5ml/dak hızla CO_2 gazı beslenerek 40 MPa basınca kadar gaz basılmıştır. Bu basınç değerine gelinceye kadar reaktör içinde meydana gelen değişimler, 60 MPa basınca dayanıklı safir cam ile gözlenmiştir. Ayrıca hücre içi basıncını hassas olarak gösteren dijital manometre kullanılmıştır.



Şekil 5.9 Bulutlanma noktası deney sistemi

- (1) CO₂ tüpü, (2) Şırınga pompası, (3) Bulutlanma noktası hücresi,
 (4) Dijital basınç göstergesi, (5) Manyetik karıştırıcı,
 (6) Gözetleme penceresi, (7) Isıtma suyu girişi,
 (8) Isıtma suyu çıkışı, (9) Dijital manometre, (10) Çıkış

5.4 Süperkritik CO₂ Ortamında Polimerizasyon Deneylerinin Yapılışı

scCO₂ ortamındaki polimerizasyon reaksiyonları, 40 ml hacimli paslanmaz çelikten imal edilmiş reaktör (Şekil 5.10) içinde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon deney düzeneği Şekil 5.11’de gösterilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, PID kontrollü sirkülatör ile ısıtılan su banyosuyla sabit tutulmuştur. Reaksiyon işlemini kolaylaştırmak amacıyla, reaktör içine konmadan önce stiren ve metil metakrilat monomeri içindeki hidrokinon, % 5 NaOH çözeltisiyle uzaklaştırılmıştır. Gerekli miktarda monomer, başlatıcı ve surfaktan reaktöre konduktan sonra, reaktör içindeki muhtemel O₂’nin uzaklaştırılması için hücre içinden bir miktar CO₂ gazı geçirilmiştir. Karbondioksit ± 0.01 MPa hassasiyetle çalışan bir şırınga pompası (ISCO – 260D model) vasıtasıyla hücreye beslenerek istenilen (maksimum 40 ± 0.5 MPa basınca kadar) basınçlara sıkıştırılmıştır. Ayrıca hücre içi basıncını hassas olarak gösteren dijital manometre kullanılmıştır. Hücre manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Polimerizasyon süresi bitiminde, reaktör buz banyosuna alınarak hızla soğutulmuştur. Buradaki amaç, hem reaksiyonu sonlandırmak hem de reaktör içindeki basıncın makul seviyelere inmesini sağlamaktır. Reaksiyon sonunda CO₂ uzaklaştırılmış ve ürün metanol içinde çöktürülmüştür. Monomer derişimi bütün deneylerde reaktör hacminin % 20’si olarak (%w/v) sabit tutulmuştur. Deneyler, farklı basınç, reaksiyon süreleri, başlatıcı ve surfaktan derişiminde

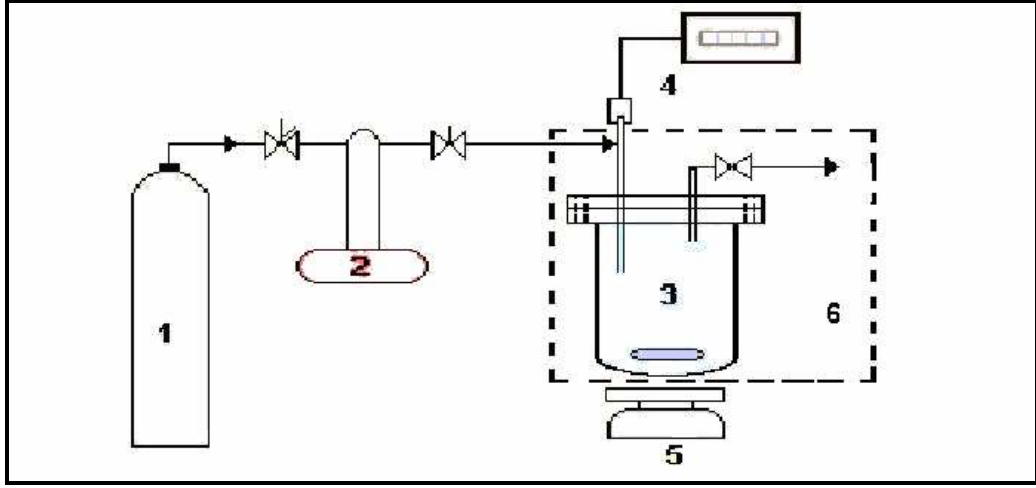
gerçekleştirilmiştir. Deneyler, $65 \pm 1^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Hem literatür (Yuvaraj vd., 2000a) doğrultusunda, hem de kullanılan AIBN başlatıcısının bozunma sıcaklığının biraz üstünde bir sıcaklık olduğundan bu sıcaklık tercih edilmiştir. Uygulanan çok yüksek sıcaklıklar, kullanılan reaktörde kaçaklara sebep olduğundan yüksek sıcaklıklarda çalışmanın dezavantajlı olduğu ortaya çıkmaktadır. Reaksiyon sonucu elde edilen polimerizasyon verimleri gravimetrik olarak hesaplanmıştır (5.1). Deneyler ikişer kez tekrarlanarak, tekrar deneylerinin ortalaması alındıktan sonra verimler hesaplanmıştır. Elde edilen polimer örneklerinin yapısal karakterizasyonu için IR spektrumları alınmış, TGA analizleri ile bozunma sıcaklıkları, DSC analizleri ile camsı geçiş sıcaklıkları tespit edilerek, molekül ağırlıklarının saptanması için GPC analizleri yapılmış ve morfolojilerinin belirlenmesi için de SEM fotoğrafları çekilmiştir.

$$\text{Verim (\%)} = \left\{ \frac{\text{Tartılan polimer (g)}}{[\text{Monomer (g)} + \text{Surfaktan (g)}]} \right\} \times 100$$

(5.1)



Şekil 5.10 Polimerizasyon deneylerinde kullanılan reaktör ve ekipmanları (su banyosu, resimde görülmemektedir)



Şekil 5.11 Polimerizasyon deney düzeneği

- (1) CO₂ tüpü, (2) Şırınga pompası, (3) Reaksiyon hücresi,
 (4) Dijital basınç göstergesi, (5) Manyetik karıştırıcı,
 (6) Sabit sıcaklık banyosu

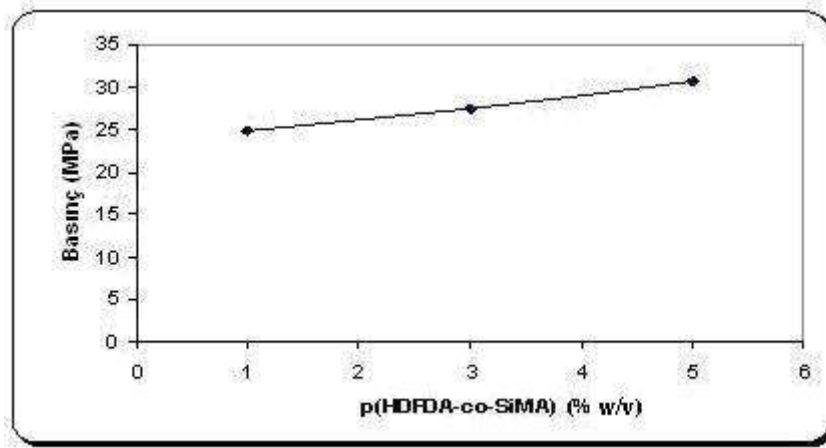
5.5 Süperkritik CO₂ Ortamında Kinetik Deneylerinin Yapılışı

Reaksiyon kinetiği çalışması için yapılan deneylerde polimerizasyon için kullanılan 40 ml'lik reaktör ve aynı ekipmanlar kullanılmıştır. Verimin % 10 olduğu değer altındaki reaksiyon sürelerinde çalışılarak, başlatıcı derişiminin polimerizasyon süresince değişmediği kabul edilmiştir. Öncelikle, stiren ve metil metakrilat monomeri içindeki hidrokinon, % 5 NaOH çözeltisiyle uzaklaştırılmıştır. Polimerizasyon deneylerinde yapıldığı gibi, reaktör kapatıldıktan sonra, reaktör içindeki oksijeni uzaklaştırmak için 15 dakika CO₂ gazı geçirilmiştir. Daha sonra reaktör, 9 ± 0.5 MPa basınca şırınga pompası vasıtasıyla basınçlandırılmış ve $65 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklığa daha önceden ısıtılmış olan su banyosunun içine yerleştirilmiştir. Sıcaklığın etkisi ile reaktör içindeki basınç, istenen basınçtan düşük kaldığı durumda, reaktör üzerine basınç ilavesi yapılarak çalışma basıncı sağlanmıştır. Polimerizasyon süresince manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda reaktör, buz banyosuna konarak soğutulmuş ve yavaşça CO₂ reaktörün çıkış vanasından uzaklaştırılmıştır. Bu esnada dışarıya polimer kaybı olabileceğinden, iz miktarda polimer taneciklerinin tutulması için metanol içine gaz boşaltma işlemi yapılmıştır. Reaktörün ölü bölgelerinde kalan polimerleri de alabilmek amacıyla diklorometan ile reaktör içi temizlenmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün, metanolde çöktürülmüş ve vakum altında 24 saat bekletilerek tartılmıştır. Ardından (5.1) denkleminin yardımıyla verim hesabı yapılmıştır.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

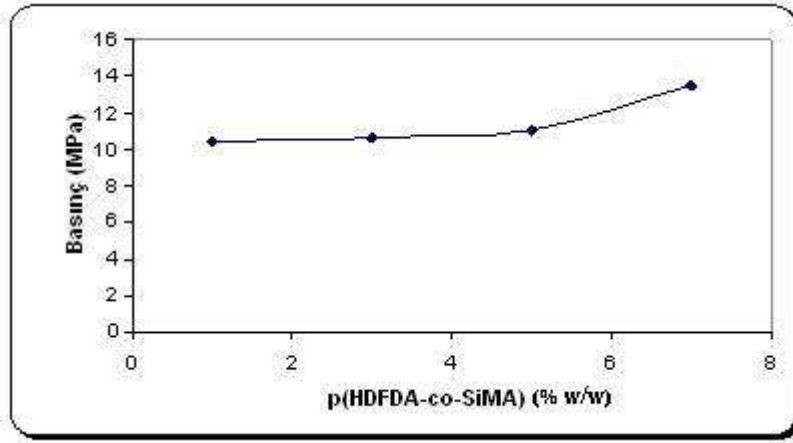
6.1 Bulutlanma Noktası Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

scCO₂ içinde surfaktan ve monomerlerin çözünürlüğünü tespit etmek için, safir gözleme penceresi olan 105 ml iç hacimli bir hücreye 1.05 g surfaktan konularak (% 1 w/v) ve 6 MPa basınca CO₂ ile basınçlandırılmıştır. Deneylerde, reaktör hacminin % 20'si kadar monomer; monomer miktarının %'si kadar da surfaktan kullanılmıştır. Hücre 65°C'ye ısıtıldıktan sonra manyetik karıştırıcıyla karıştırılırken CO₂ ilavesine devam edilmiştir. Surfaktanın tamamen çözünmesini sağlamak amacıyla hücre içi optik olarak gözlenmiştir ve tamamen saydam, tek faz oluşturma kadar CO₂ eklenerek basınç yavaş yavaş 40 MPa basınca yükseltilmiştir. Surfaktanın tamamen çözünmeye başladığı CO₂ basıncı bulutlanma noktası (Cloud Point) olarak tespit edilmiştir. Bunun sonucu olarak, farklı surfaktan derişimleri için en düşük çalışma basıncı değerleri belirlenmiştir.

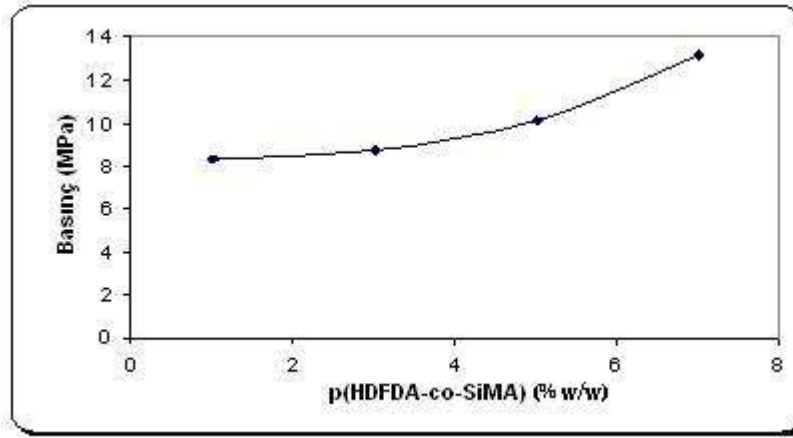


Şekil 6.1 Farklı p(HDFDA-co-SiMA) (w/v) derişimlerine bağılı olarak bulutlanma noktalarının değışimi

p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının scCO₂ ortamında % 1 derişimde, 65°C sabit sıcaklıkta ve 105 ml hacimli reaktör içinde cloud point basıncı 27.5 MPa olarak gözlenmiştir. Ayrıca p(HDFDA) için aynı koşullarda cloud point basıncı 24.9 MPa olarak tespit edilirken, p(SiMA) için 52 MPa basıncın altında gözlenememiştir (Şekil 6.1).

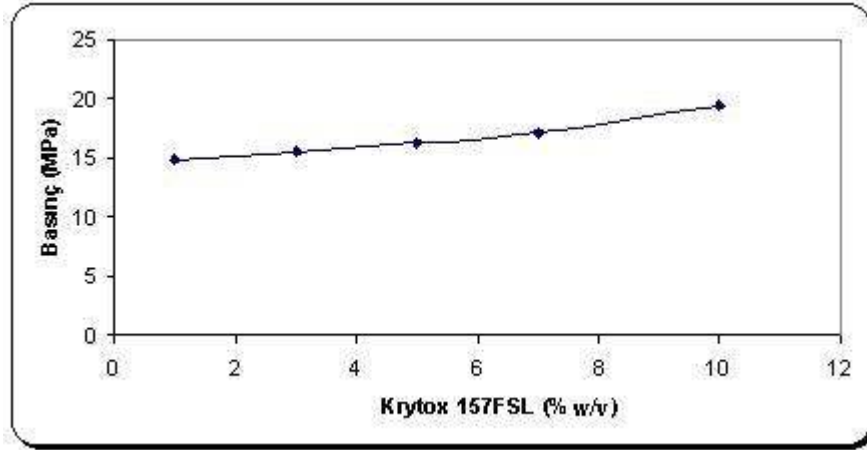


Şekil 6.2 MMA+p(HDFDA-co-SiMA) karışımının %1-7 w/w aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi

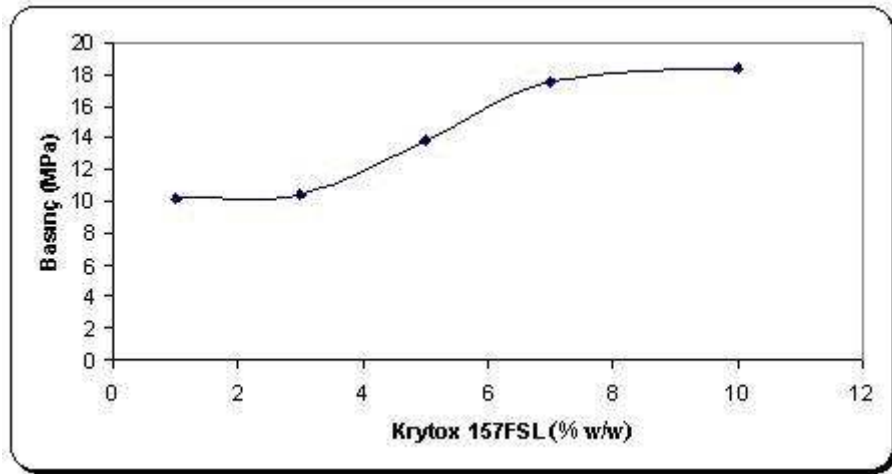


Şekil 6.3 St+p(HDFDA-co-SiMA) karışımı için %1-7 w/w aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi

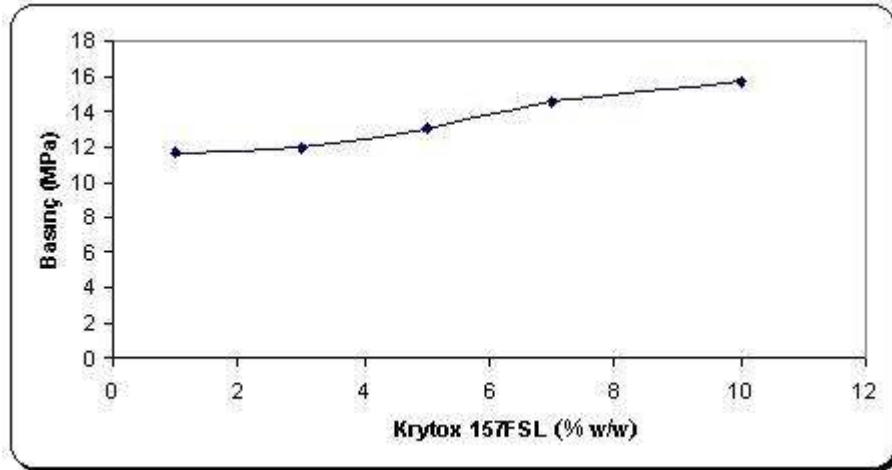
p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının, stiren / metil metakrilat + CO₂ içindeki çözünürlüğünün 15 MPa altında olduğu tespit edilmesinin sonucu olarak, basınç taraması yapılırken en düşük basınç değeri 15 MPa olarak seçilmiştir (Şekil 6.2, 6.3). Aynı koşullarda, St derişimi % 20'den % 10'a düşürüldüğü durumda bulutlanma noktası, 9.8 MPa'da; MMA derişimi % 10'a düşürüldüğünde 10.8 MPa'da gözlenmiştir.



(a)



(b)



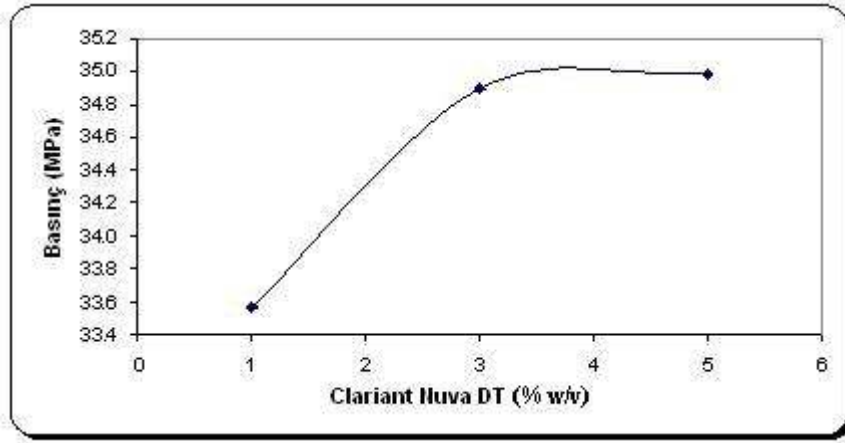
(c)

Şekil 6.4 (a) % 1-10 (w/v) aralığındaki Krytox 157FSL derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi, (b) MMA+Krytox 157FSL karışımı için % 1-10 (w/w) aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi, (c) St+Krytox 157FSL karışımı için % 1-10 (w/w) aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi

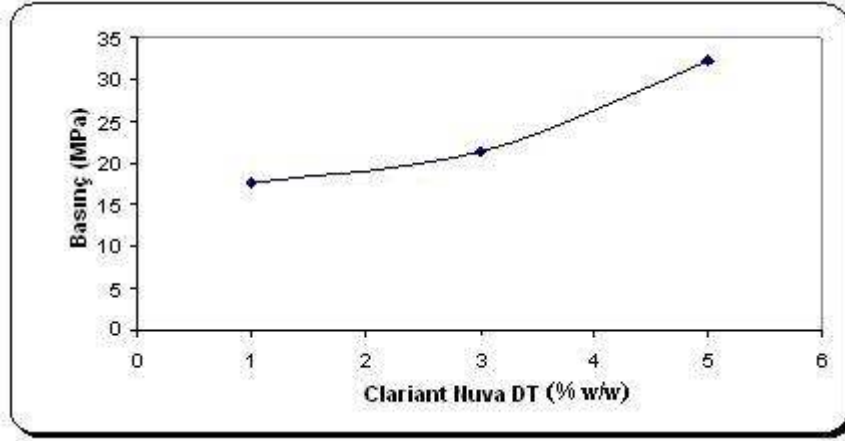
Krytox 157FSL surfaktanı, değişik derişimlerde alınarak CO₂ içinde çözüdüğü en düşük basınç değerleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak, Krytox 157FSL'nin % 1-10 derişiminde, 20 MPa basınç değerinin altında tam olarak çözüdüğü ortaya çıkmıştır. Literatürle (Casimiro vd., 2005) karşılaştırma yapıldığında CO₂ + Krytox 157FSL ikili sisteminin 65°C sıcaklıkta kritik basıncı yaklaşık olarak 15 MPa civarındadır. Buradan yola çıkarak, 15 MPa basınç değerinin üstünde çalışılmıştır. % 1-10 aralığında Krytox 157FSL surfaktanı kullanarak gerçekleştirilen ve MMA+Krytox 157FSL karışımı için yapılan deneylerde bulutlanma noktaları 10.2-18.4 MPa aralığında iken, St+ Krytox 157FSL karışımı için yapılan deneylerde bulutlanma noktaları 11.7-15.7 MPa aralığında tespit edilmiştir (Şekil 6.4). Yapılan bu deneyler, Krytox 157FSL surfaktanını kullanarak yapılan polimerizasyon deneylerine alt yapı oluşturmuştur.

Surfaktan kullanılmaksızın MMA (%20 v/v) + CO₂ karışımı için bulutlanma noktası, 65°C sıcaklık için 10.6 MPa olarak tespit edilmiştir. 80°C'de MMA+CO₂ için kopma noktası 12 MPa civarındadır (Uzun, 2005). Sıcaklık azaldıkça kopma noktası basıncı da düşer. Öyleyse elde edilen basınç değerinin de literatürle karşılaştırıldığında tutarlı olduğu ortaya çıkmaktadır. Surfaktan kullanılmaksızın St (% 20 v/v) + CO₂ karışımı için bulutlanma noktası, 17.6 MPa olarak tespit edilmiştir.

65°C sıcaklıkta Clariant Nuva DT (%5 w/w) + MMA karışımı için yapılan bulutlanma noktasının tespitinde, çözünmenin gerçekleştiği minimum basınç 32 MPa olarak belirlenmiştir. Bu durum çalışma basıncının seçilmesi esnasında bir ışıktır tutmaktadır (Şekil 6.5). Monomer derişimi % 10'a düşürüldüğünde 29 MPa basınçta bulutlanma noktası gözlenmiştir. Clariant Nuva HPC (% 5 w/w) + MMA (% 20 v/v) karışımı ise, 65°C'de 33.2 MPa basınçta çözünebilmektedir. Clariant Nuva HPC ticari surfaktanı (% 5 w/w) kullanılarak MMA derişimi % 10 v/v derişimde kullanıldığı durumda 32.5 MPa basınçta bulutlanma noktası gözlenmiştir. Sonuçta, Nuva HPC, Nuva DT'ye göre daha yüksek basınçta çözünmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.5 (a) Clariant Nuva DT+CO₂ karışımı için % 1-5 (w/v) aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi, (b) Clariant Nuva DT+MMA karışımı için % 1-5 (w/v) aralığındaki surfaktan derişimlerinde bulutlanma noktalarının değışimi

6.2 Süperkritik CO₂ Ortamında Yapılan Polimerizasyon Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

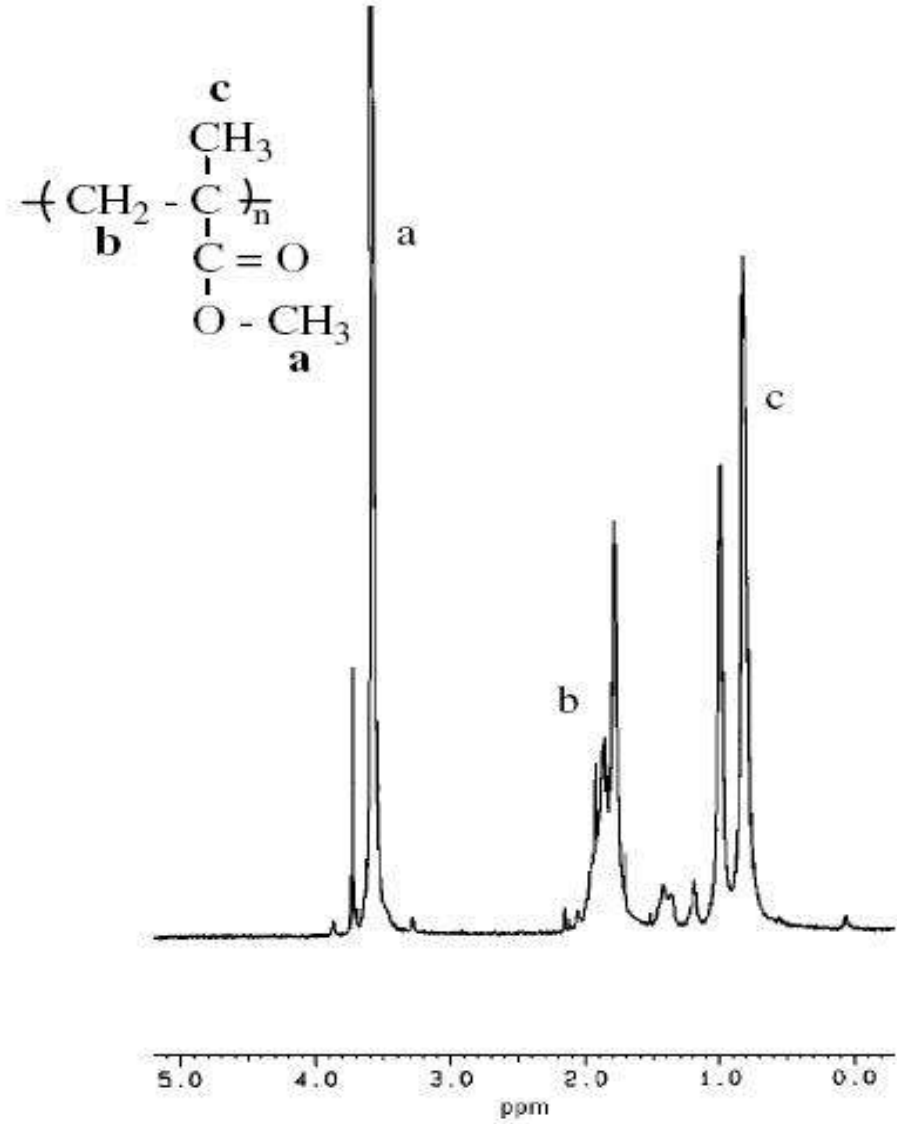
Bu çalışmada, 4 çeşit surfaktan kullanılarak polimerizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunlardan p(HDFDA-co-SiMA) sentezlenerek elde edilirken, Krytox 157FSL, Clariant Nuva DT ve Clariant Nuva HPC surfaktanları ticari surfaktan olarak kullanılmıştır. Metil metakrilat ile stiren monomerleri için reaksiyon veriminin, tanecik boyutu dağılımının ve moleköl ağırlığının, başlatıcı, surfaktan derişimi, basınç ve polimerizasyon süresiyle değışimi incelenerek, optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Gerek surfaktanların gerekse polimerizasyon reaksiyonlarının sonucu olarak elde edilen polimerlerin yapısını tayin

edebilmek açısından IR spektrumları alınmıştır. Bunun yanı sıra, camsı geçiş sıcaklıkları ile bozunma sıcaklıkları da tespit edilmiş ve polimerlerin molekül ağırlıkları, tanecik boyutu dağılımları ve morfolojileri incelenerek karşılaştırılmıştır.

6.2.1 Polimerizasyon deneyleri sonucu elde edilen polimerlerin karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar

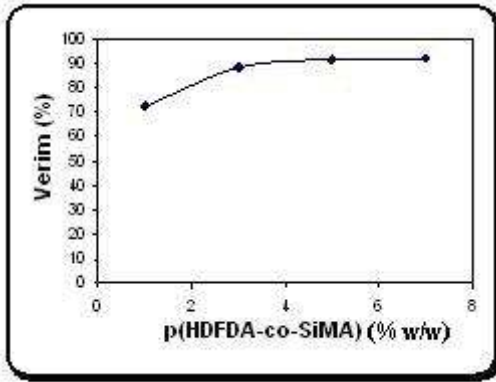
Camsı geçiş sıcaklıklarının tespiti için farklı surfaktanlar kullanılarak her deney grubundan optimum noktada olan deney sonuçlarının DSC analizi yapılmıştır. Sentezlenen p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 98°C dolaylarındadır fakat çok net olarak görülememiştir (Bkz. Şekil Ek 2.1). Bunun yanı sıra, bu surfaktanın kullanılması sonucu elde edilen polistirenin T_g 'si 113.42°C iken, elde edilen polimetil metakrilatın T_g 'si 105.59°C'dir. Literatürde [4], polistirenin T_g 'si 95 °C iken, polimetil metakrilatın T_g 'si 105°C olarak gösterilmektedir. Bu değerlere bakıldığında, deneyler sonucunda elde edilen T_g değerleri literatürden çok büyük farklılık göstermemektedir. Krytox 157FSL surfaktanı yapı itibariyle oldukça yoğun ve yapışkan bir ticari surfaktandır. Bu nedenle DSC cihazında ölçülememiştir. Fakat bu surfaktanı kullanarak elde edilen polimerlerin T_g değerleri tespit edilebilmiştir. Polistiren için bu değer 100.95°C iken polimetil metakrilat için ise 142.17°C olarak bulunmuştur. Clariant Nuva DT ve Clariant Nuva HPC surfaktanlarının kimyasal yapısı da cihazda tespiti uygun olmadığından, bu surfaktanları kullanarak elde edilen polimerlerin T_g değerleri, polistiren için 98°C civarında iken, polimetil metakrilat için bu değer 127-137°C aralığında değişmektedir (Bkz. Şekil Ek 2.2-2.9)

Elde edilen polimerlerin T_g değerleri, DSC cihazı ile belirlenmiştir. Yapı analizi için, IR spektrumları ve H-NMR spektroskopisi kullanılmış, polimerlerin bozunma sıcaklıklarının tespitinde TGA analizlerinden yararlanılmıştır. Molekül ağırlıkları, Gel Permeation Kromatografisinde (GPC), Agilent 1100 RI detektör ve Waters HR 5E, 4E, 3, 2 narrowbore kolon seti kullanılarak tespit edilmiştir. Taşıyıcı faz olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmış ve hızı 0.3 ml/dak alınmıştır. Polimer taneciklerinin morfolojisi de, Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM) belirlenmiştir.

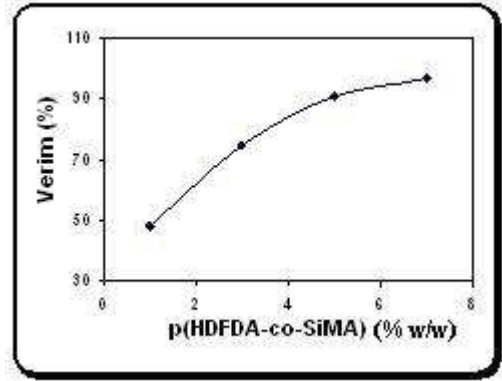


Şekil 6.6 Polimetil metakrilatın H-NMR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)) (Deniz vd., 2005)

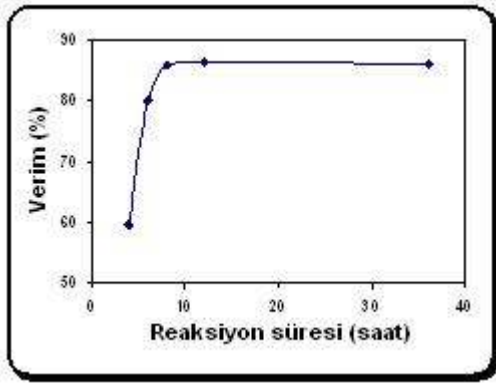
H-NMR spektrumunda PMMA için karakteristik pikler 3.57 ppm (3H, PMMA tekrarlanan birim içinde $-\text{COOCH}_3$), 1.78-2.11 ppm (2H, PMMA tekrarlanan birim içinde CH_2) ve 0.81-0.99 ppm (3H, PMMA tekrarlanan birim içinde $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COO}-$) olarak ortaya çıkmıştır. Sonuçta, sentezlenen surfaktanın yapısında ağırlıkça % 52 oranında p(HDFDA) bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.6).



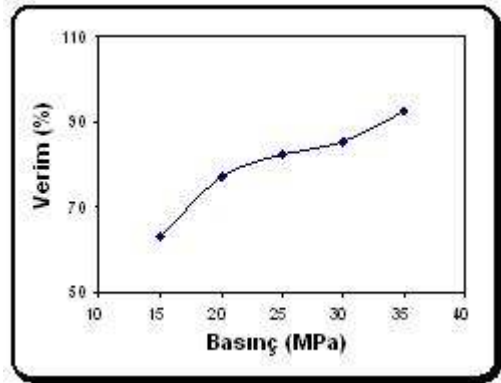
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.7 Metilmetakrilat monomeri için: (a) p(HDFDA-co-SiMA) derişimi ile % verim değişimi (35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat), (b) p(HDFDA-co-SiMA) derişimi ile % verim değişimi (35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 8 saat), (c) Polimerizasyon süresi ile % verim değişimi (35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)), (d) Reaksiyon basıncı ile % verim değişimi (65°C, % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 12 saat)

Süperkritik CO₂ ortamında yapılan metil metakrilatın polimerizasyon deneyleri içinde % 1 p(HDFDA-co-SiMA) kullanıldığı durumda, reaktör içinden stabil olmayan kolloidal bir ürün alınmasının yanı sıra verim düşük olmuştur. Derişim artışına bağlı olarak ise daha yüksek verimler elde edilmiş ve stabil dağılımlar sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda CO₂ gazı, reaktör çıkış vanasından uzaklaştırılarak kuru toz ürün alınmıştır. Surfaktan derişiminin arttığı durumda, tanecik çapı 7.1 µm'den 3.1 µm'e azalmıştır. PDI değeri ise 1.91 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, surfaktan derişiminin artışına bağlı olarak gerek verim gerekse moleköl ağırlık değerleri önemli ölçüde artış göstermektedir (Çizelge 6.1, Şekil 6.7 a,b)

Çizelge 6.1 p(HDFDA-*co*-SiMA) derişiminin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi
(Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 12 saat) (Deniz vd., 2005)

p(HDFDA- <i>co</i> -SiMA) (%)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	$\overline{d}_n$ (μm) ^c	PSD ^d	Görünüş ^e
1	72.4	17.1	3.07	---	---	Beyaz Katı
3	88.2	45.9	3.16	7.1	1.11	Beyaz Toz
5	91.4	72.5	2.42	2.9	1.13	Beyaz Toz
7	92.1	89.4	1.91	3.1	1.09	Beyaz Toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c $\overline{d}_n$ = Ortalama Tanecik Boyutu

^d PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^e Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

Polimerizasyon süresi 8 saat oluncaya kadar polimerizasyon verimi lineer bir artış göstermiştir. Verim ve molekül ağırlığının polimerizasyon süresine bağılı olarak artışının sebebi, jel etkisidir. Dispersiyon polimerizasyonları için pek çok organik çözücülerde % 20-80 verim aralığında jel etkisi meydana gelir. Bu jel etkisi polimerizasyon hızında da artışa neden olmuştur (DeSimone vd., 1994). Çizelge 6.2’de elde edilen ürünler (12 saat hariç), küresel olmayan beyaz katı şekilli parçacıklar halindedir. Reaksiyonun başlangıcında, süperkritik CO₂ ve MMA karışımı içinde surfaktanın çözüldüğü kabul edilmiştir. Çünkü MMA monomeri bir kosolvent gibi davranmaktadır. Buna ek olarak, MMA polimerizasyonunda, p(HDFDA-*co*-SiMA) surfaktanı kullanıldığı durumda, optimum polimerizasyon süresi 12 saat tespit edilmiştir (Şekil 6.7 c).

Polimetil metakrilat SEM görüntüleri, farklı surfaktanlarla yapılan deneylerle karşılaştırıldığında örneğin % 10 Monosil PCA surfaktanı ile, 34.5 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 5.5 saatte elde edilen polimer taneciklerinin çapı, surfaktan derişiminin artışına bağılı olarak azalmaktadır (Park ve Shim, 2003). Bu çalışmada uygulanan polimerizasyon süresi farklı olmasına karşın durum benzerdir.

12 saatlik bir polimerizasyon süresinde 15 MPa basınçta PMMA verimi % 63.1 olarak belirlenmiştir. Fakat tanecik çapı oldukça büyüktür ($\overline{d}_n$ =9.4 μm). Bu basınçta p(HDFDA-*co*-SiMA), scCO₂ ortamında çözünmediği için yüksek verim sağlanamamış ve oluşan parçacıklar homojen dağılamamıştır (Çizelge 6.3).

Çizelge 6.2 Polimerizasyon süresinin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C) (Deniz vd., 2005)

Süre (saat)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	$\overline{d}_n$ (µm) ^c	PSD ^d	Görünüş ^e
4	63.2	51.2	2.84	---	---	Beyaz Katı
6	84.8	44.9	2.41	---	---	Beyaz Katı
8	91.0	67.1	2.33	---	---	Beyaz Katı
12	91.4	72.5	2.42	2.9	1.13	Beyaz Toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c $\overline{d}_n$ = Ortalama Tanecik Boyutu

^d PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^e Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

Basınç 20 MPa'dan 25 MPa'a arttırılınca bu basınç artışına bağlı olarak polimerizasyon verimi artarken tanecik çapı 5.8 µm değerinden 4.5 µm değerine azalmıştır. Basınç artışına bağlı olarak verimin artması literatürle karşılaştırıldığında tutarlı bir sonuç vermektedir (Mueller vd., 2005a). 25 MPa'dan daha yüksek basınçlarda daha küçük tanecik çapında ürünler elde edilerek daha yüksek verim sağlanmıştır. Basıncın 15 MPa'dan 35 MPa'a artışına bağlı olarak parçacık çapı 9.4 µm'den 2.9 µm'e düşmüştür (Çizelge 6.3, Şekil 6.7 d).

Çizelge 6.3 Basıncın metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 65°C, 12 saat) (Deniz vd., 2005)

Basınç (MPa)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	$\overline{d}_n$ (µm) ^c	PSD ^d	Görünüş ^e
15	63.1	27.5	3.39	9.4	2.13	Beyaz Toz
20	77.3	103.8	2.35	5.8	1.35	Beyaz Toz
25	82.3	92.3	3.22	4.5	1.08	Beyaz Toz
30	85.5	55.3	2.75	2.8	1.03	Beyaz Toz
35	91.4	72.5	2.42	2.9	1.13	Beyaz Toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c $\overline{d}_n$ = Ortalama Tanecik Boyutu

^d PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^e Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

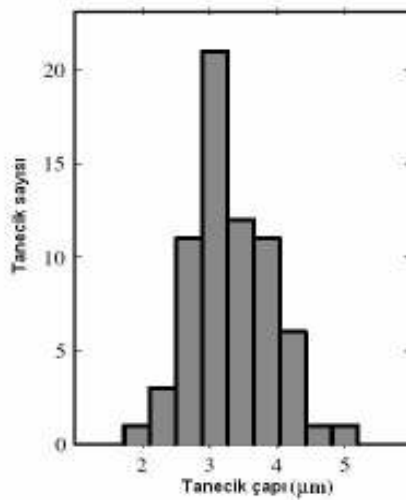
Sonuç olarak yüksek verime sahip, kuru, beyaz, mikron boyutunda ürün elde edilmiştir. p(HDFDA-co-SiMA) derişimi, polimerizasyon süresi ve reaksiyon basıncı artışına bağlı olarak PMMA verimi ve molekül ağırlığı artış göstermiştir. p(HDFDA-co-SiMA) derişiminin % 1'den % 7'ye arttırılması ile dar bir tanecik dağılımına sahip ayrık PMMA tanecikleri elde edilmesi yanında daha küçük tanecik çapı ($\bar{d}_n = 3.1 \mu\text{m}$) elde edilmiştir (Şekil 6.8; Çizelge 6.1-6.3).

$$\bar{d}_n = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N} \quad (6.1)$$

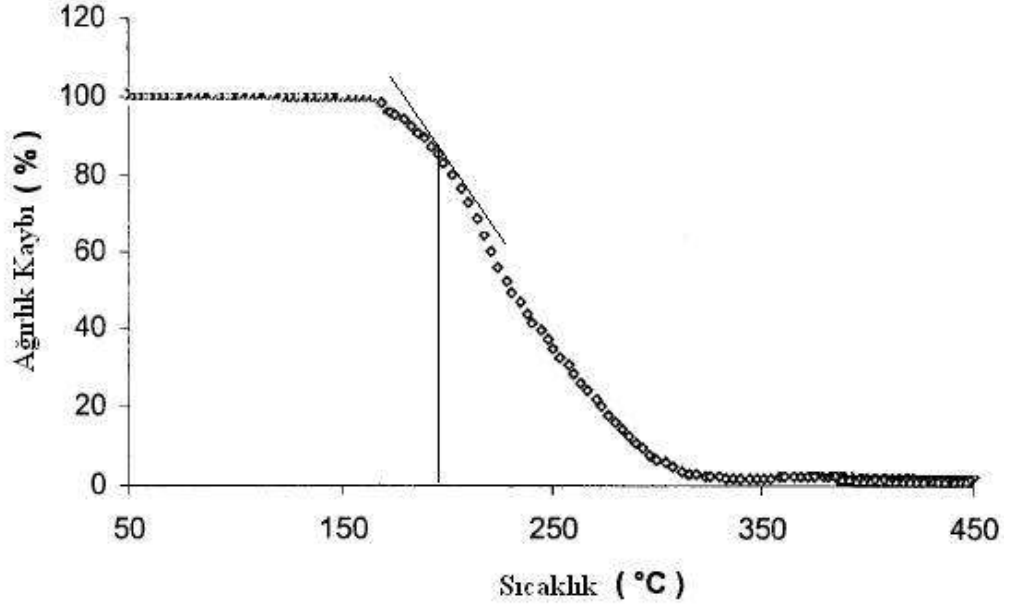
$$\bar{d}_w = \frac{\sum_{i=1}^N d_i^4}{\sum_{i=1}^N d_i^3} \quad (6.2)$$

(6.1) ve (6.2) formüllerinde d_i , i taneciğinin çapını, N ise SEM görüntülerinden ölçülen toplam tanecik sayısını ifade etmektedir. $\bar{d}_n$, sayı ortalamalı; $\bar{d}_w$, ağırlık ortalamalı tanecik çaplarını göstermektedir. Buradan $\bar{d}_w / \bar{d}_n$ (6.3); Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi (PSD)'yi vermektedir (DeSimone vd., 1994; Galia vd., 2004; Deniz vd., 2005; Baran vd., 2005a).

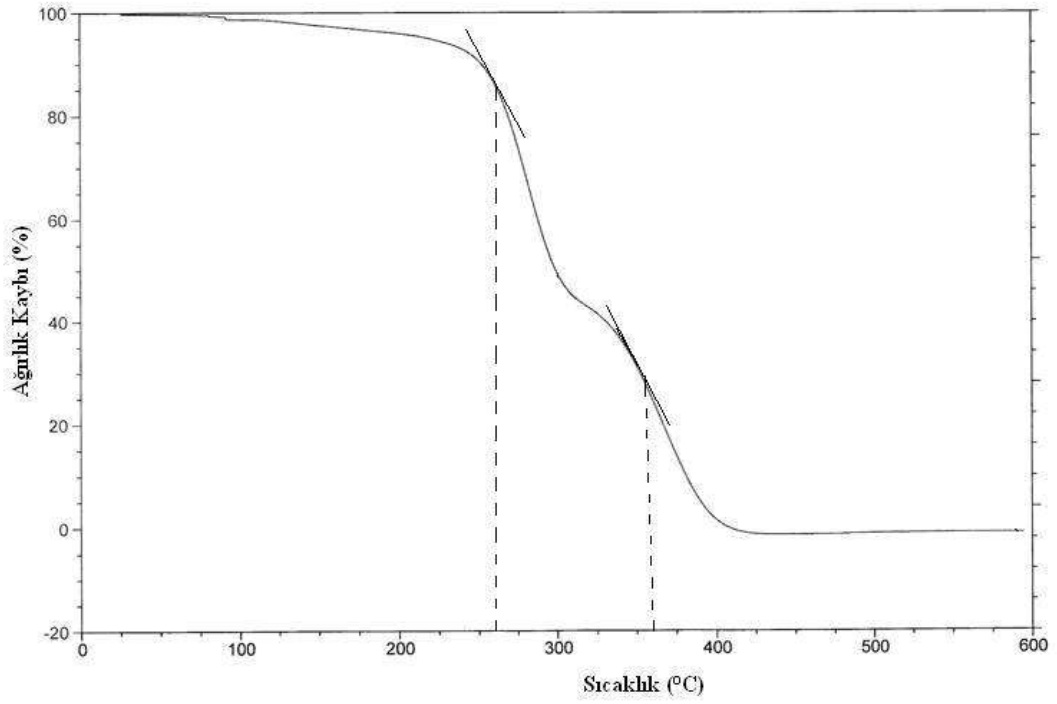
$$\text{PSD} = \bar{d}_w / \bar{d}_n \quad (6.3)$$



Şekil 6.8 p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının % 7 (w/w) oranı için elde edilen PMMA'nın tanecik büyüklük dağılım histogramı (Baran vd., 2005a).



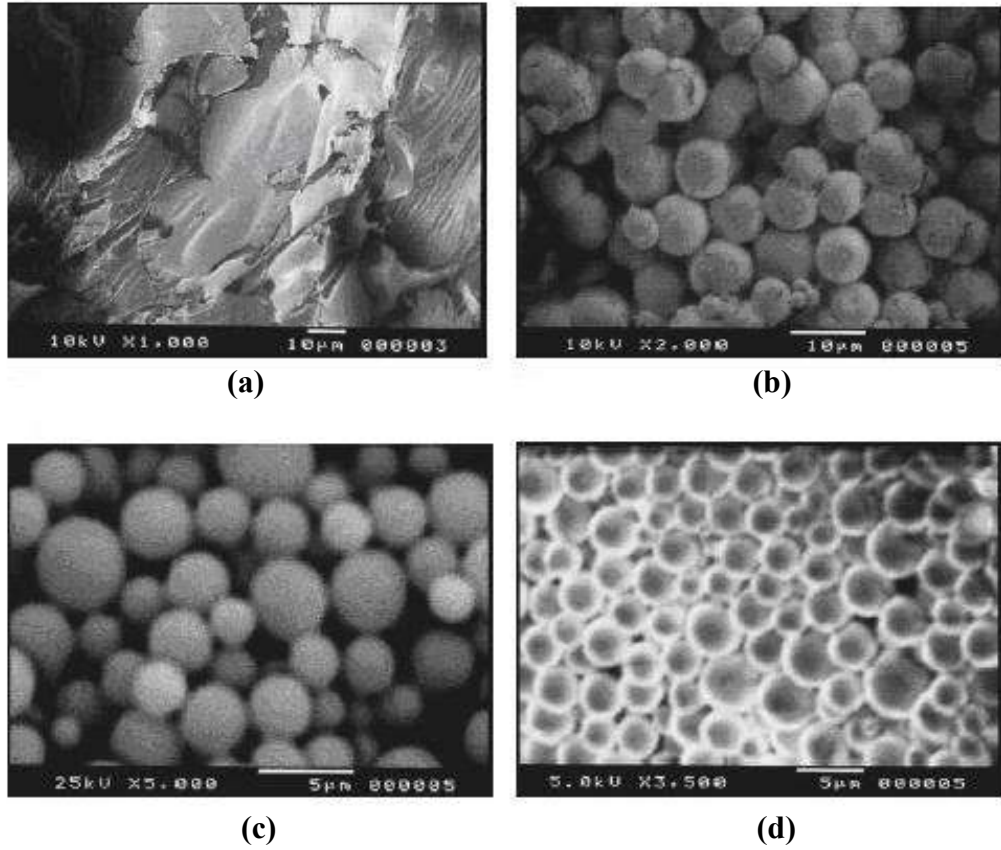
Şekil 6.9 Polimetil metakrilatın TGA eğrisi (Su ve Wilkie, 2003)



Şekil 6.10 Polimetil metakrilatın TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), % 1 AIBN)

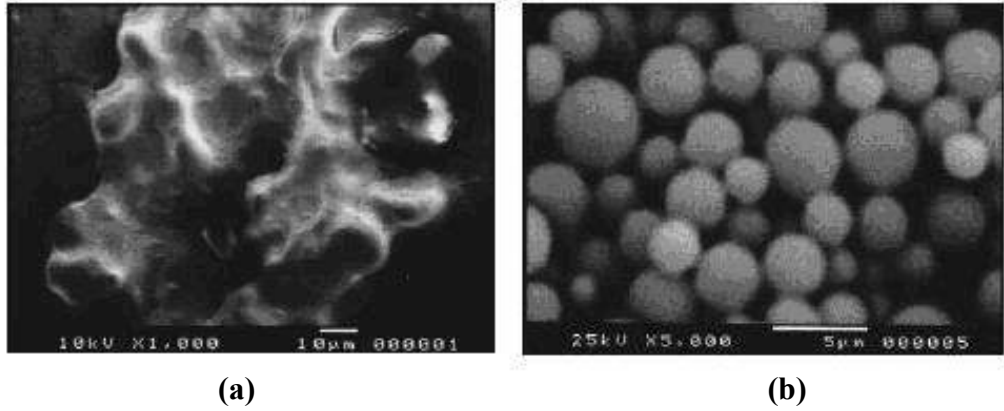
PMMA polimerinin bozunma sıcaklığı 200°C'dir (Şekil 6.9) (Su ve Wilkie, 2003). Şekil 5.4'te görüldüğü üzere kullanılan p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı 347°C'de bozunmakta ve 340°C'ye kadar kararlı bir yapıya sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu değerlerden yola

çıkarak Şekil 6.9 incelendiğinde polimerin yapısında fiziksel olarak var olan surfaktanın bozunma sıcaklığı 367°C'e kaymıştır. Yüzde ağırlık kaybı 392°C'ye kadar devam etmiştir. Surfaktan kullanılarak elde edilen PMMA'nın literatürde verilen polimerden daha yüksek bozunma sıcaklığına (267°C) sahip olduğu için daha dayanıklı bir polimer olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 6.10).



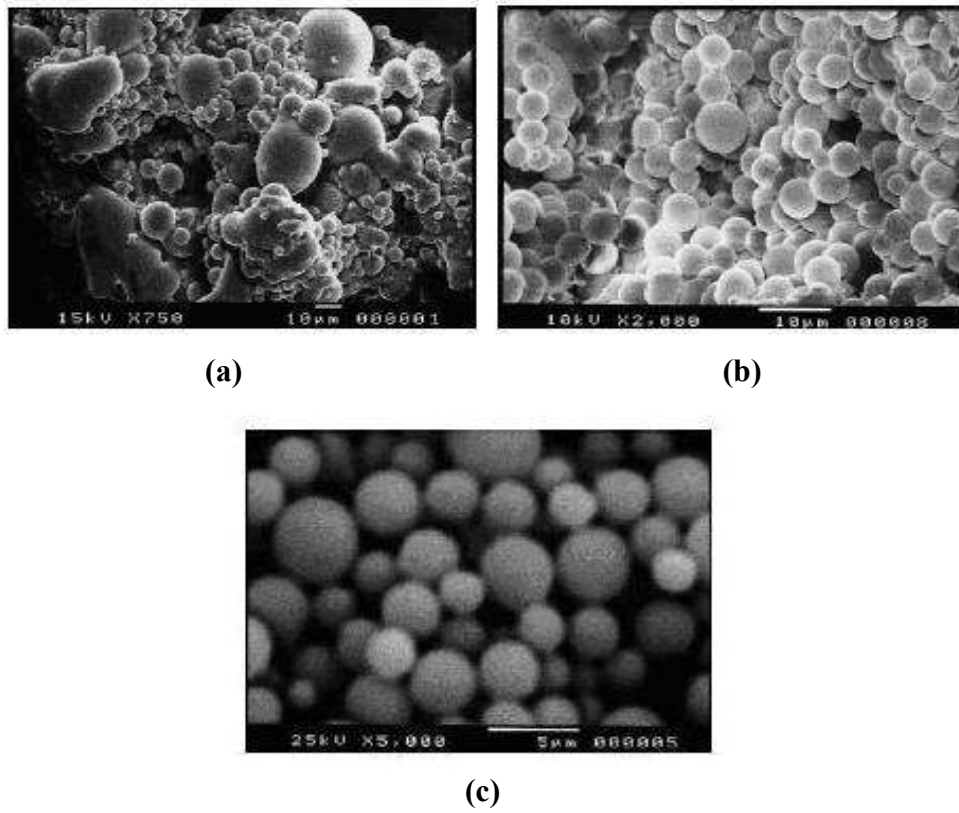
Şekil 6.11 Polimetil metakrilatın değişik p(HDFDA-co-SiMA) derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 1, (b) % 3, (c) % 5, (d) % 7 (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 12 saat) (Deniz vd., 2005)

Dispersiyon polimerizasyonunda homojen bir dağılım ve toz şeklinde ürün elde edebilmek için polimerik surfaktanların kullanımı daha etkili olmaktadır. Surfaktan, ürün yüzeyini kaplayarak fiziksel adsorbsiyon ile polimerik parçacık oluşumunu kolaylaştırır ve oluşan parçacıkların kümeleşmesini önler. Oluşan tanecikler dar bir tanecik dağılımına sahip olup küreseldir. % 1 p(HDFDA-co-SiMA) kullanıldığı durumda küresel PMMA parçacıkları elde edilemeyip geniş kitleler halinde dağılım görölmüştür. Surfaktan derişimi % 3 olduğu durumda PMMA parçacıklarının kümeleştiği fakat parçacık yüzeyini kaplayacak ölçüde bir sterik stabilizer rolünü üstlenmediği görölmüştür. % 5 ve % 7 derişimlerde ise surfaktan parçacık yüzeyini kaplayarak homojen bir küresel dağılım sağlanmıştır (Şekil 6.11).



Şekil 6.12 Polimetil metakrilatın 2 değişik polimerizasyon süresi için SEM görüntüleri (a) 8 saat, (b) 12 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C) (Deniz vd., 2005)

Polimerizasyon süresinin artışına bağlı olarak morfolojide önemli ölçüde farklılık görülmektedir. 8 saatlik polimerizasyon süresinde ayırık parçacıklar halinde ürün görüntülenmiştir. Bunun yanı sıra 12 saatlik polimerizasyon süresinde mikron boyutunda küresel PMMA parçacıkları elde edilmiştir (Şekil 6.12).



Şekil 6.13 Polimetil metakrilatın değişik basınçlar için SEM görüntüleri (a) 15 MPa, (b) 25 MPa, (c) 35 MPa (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 65°C, 12 saat) (Deniz vd., 2005)

Polimerizasyon basıncının etkisi, Şekil 6.13’de net olarak görülmektedir. Basınç 15 MPa olduğu durumda homojen bir parçacık dağılımı gözlenmemiştir. Çünkü bu basınçta p(HDFDA-co-SiMA), CO₂ içinde çözünmemektedir. Dolayısıyla yüksek verimlere de ulaşılamamıştır. Polimerizasyon basıncı 25 MPa değerine ulaştığında daha küçük parçacık çapına sahip kürecikler elde edilmiştir (Şekil 6.13).

Çizelge 6.4 p(HDFDA-co-SiMA) derişiminin stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat) (Baran vd., 2005a)

p(HDFDA-co-SiMA) (%)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	$\overline{d}_n$ (μm) ^c	PSD ^d	Görünüş ^e
0	51.73	21.2	6.581	---	---	Yapışkan katı
1	68.88	26.7	3.027	4.23	1.267	Beyaz Toz
2.5	80.33	38.1	2.553	6.64	1.547	Beyaz Toz
5	90.57	42.8	3.131	3.94	1.264	Beyaz Toz
7.5	92.20	44.4	2.132	3.85	1.321	Beyaz Toz
10	98.08	44.1	2.611	2.37	1.237	Beyaz Toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c $\overline{d}_n$ = Ortalama Tanecik Boyutu

^d PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

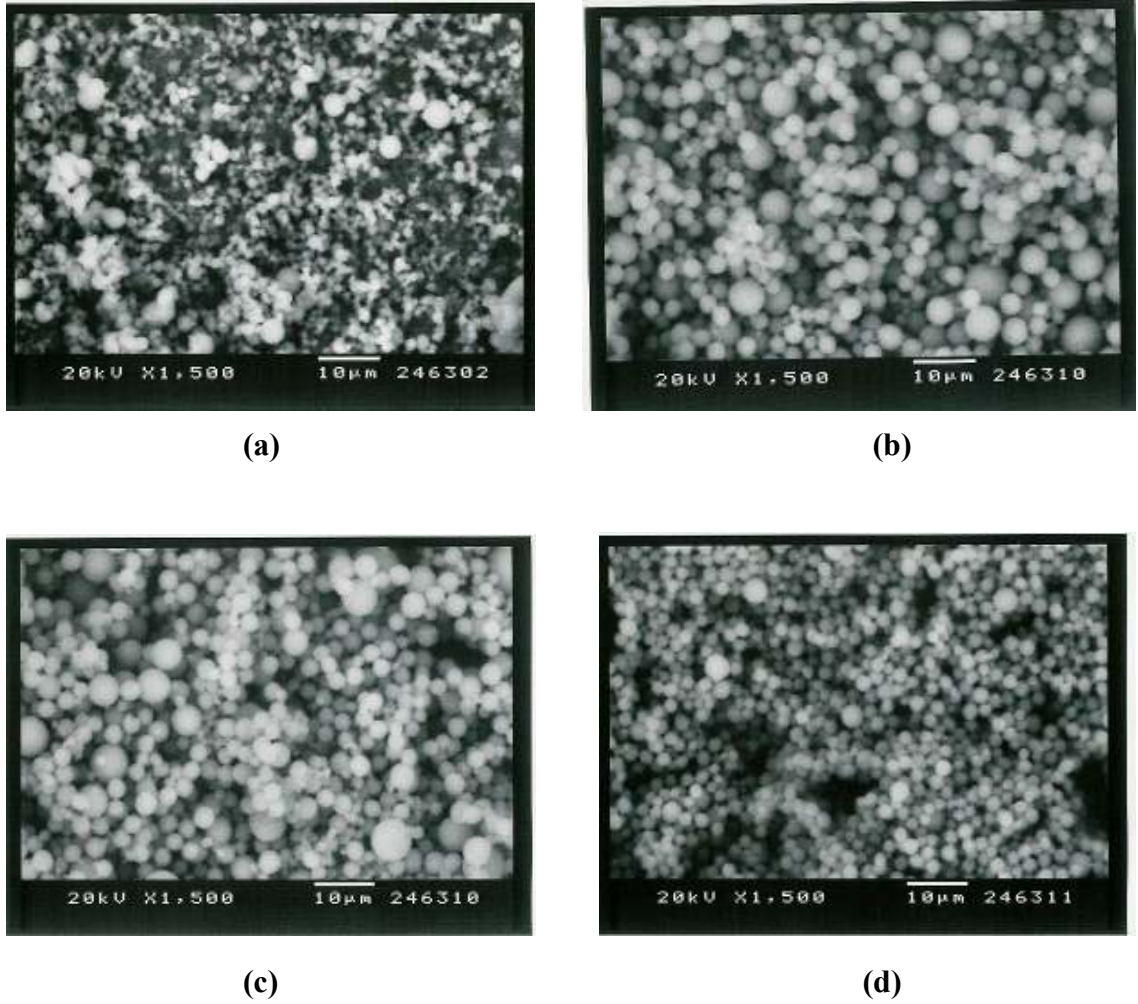
^e Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

Çizelge 6.4’de görüldüğü gibi, sayı ortalamalı tanecik çapı, surfaktan derişimiyle değişmektedir. p(HDFDA-co-SiMA) derişimi % 1’den 2.5’a arttığında tanecik boyutu artmasına rağmen, derişimi % 2.5’tan 10’a arttığında tanecik çapı 6.64 μm ’den 2.37 μm ’ye düşmüştür (Şekil 6.14).

Yüksek miktarda surfaktan kullanıldığında, oligomer yapısındaki polistiren taneciklerinin diğer taneciklerle bir araya gelmeden önce hızlı bir şekilde surfaktanı adsorbladığı düşünülmektedir. Dolayısıyla, daha fazla surfaktan içeren kararlı çekirdek sayısında bir artma meydana gelir ve bunun sonucu olarak daha küçük tanecikler elde edilir (DeSimone vd., 1994).

Stiren polimerizasyonunda surfaktan kullanılmadığı durumda reaktör dibinde ürün sıvı olarak alınmış ve verim oldukça düşük çıkmıştır. Bunun aksine surfaktan kullanımının sonucu olarak daha yüksek verimler elde edilirken, molekül ağırlığı da surfaktan derişiminin artışına bağlı

olarak artmıştır. CO₂'nin reaktörden uzaklaştırılması sonucu olarak reaktör dibinde ürün toz olarak alınmıştır. Sonuç olarak elde edilen ürün, küresel yapıda olup dar bir tanecik boyut dağılımına sahiptir.

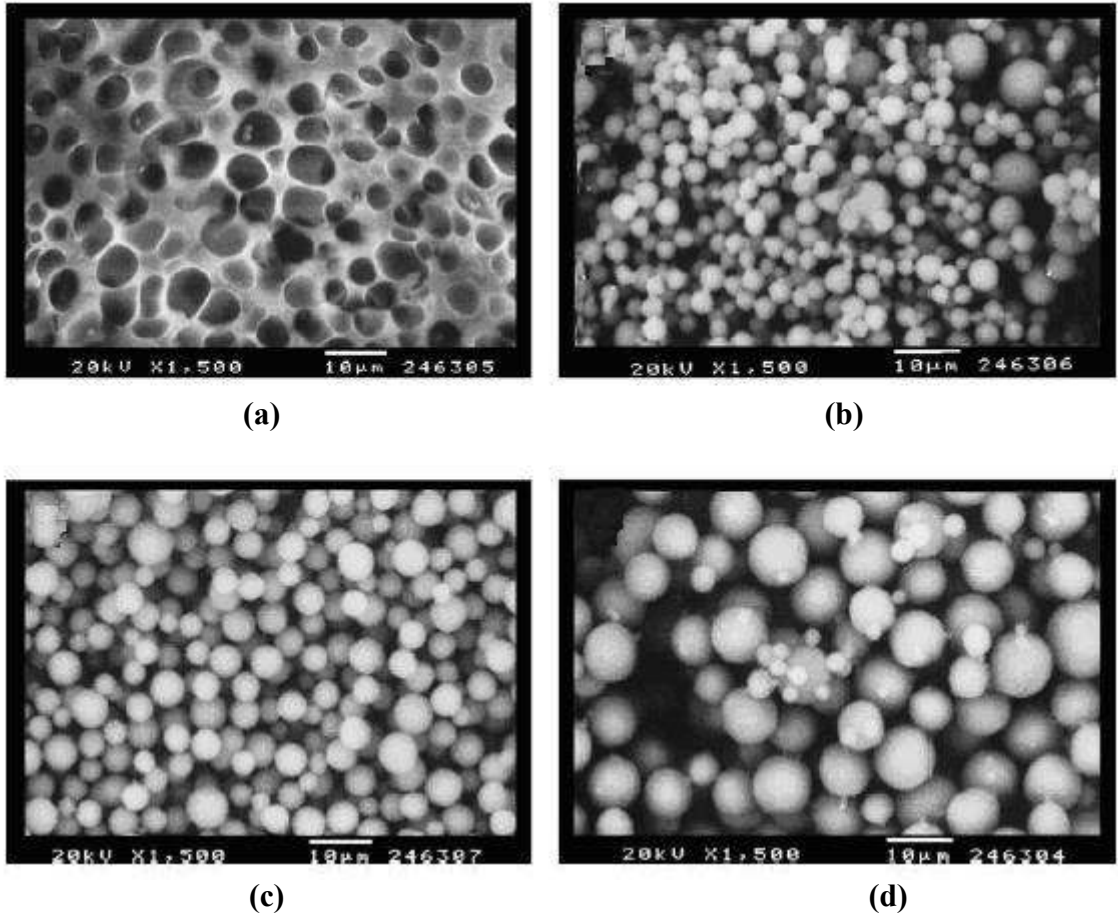


Şekil 6.14 Polistirenin değişik p(HDFDA-co-SiMA) derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 0, (b) % 1, (c) % 7.5, (d) % 10 (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat) (Baran vd., 2005a)

p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı varlığında polimerizasyon süresinin, stiren polimerizasyonuna olan etkisi Çizelge 6.5'de görölmektedir. Polimerizasyon süresi 36 saatten 48 saate çıkarıldığında molekül ağırlığında bir azalma görölmesine karşın, 12-36 saat aralığında polimerizasyon süresi artışına bağılı olarak verim ve molekül ağırlığında bir artış görölmektedir. Bu durum jelleşme etkisiyle açıklanabilir ve birçok organik çözücöde gerçekleştirilen dispersiyon polimerizasyonunda % 20-80 dönüşüm oranı arasında jelleşme etkisi meydana gelir (DeSimone vd., 1994). Tanecikler oluşur oluşmaz, polimerizasyon öncelikle tanecikleri çevreleyen monomerlerde gerçekleşir. Oldukça viskoz tanecikler

arasında gerçekleşen polimerizasyon, polimer molekül ağırlığında ve polimerizasyon veriminde bir artışa neden olan jelleşme etkisiyle sonuçlanır. Jelleşme etkisi nispeten sonlanma hızının gecikmesinden meydana gelir ve monomer difüzyonu engellenir. Bununla beraber, scCO_2 ortamında gerçekleştirilen polimerizasyonda, büyüyen polimer taneciğine monomerin difüzyon hızı arttığı için bir avantaj sağlanır. Böylece verimli bir şekilde büyüme hızı elde edilmiş olur (Baran vd., 2005a).

Çizelge 6.5’de 12 saatlik polimerizasyon süresinde dönüşüm oranının düşük olduğu görülmekte ve yüksek oranda reaksiyona girmemiş monomer olmasından dolayı küresel polistiren tanecikleri elde edilememiştir (Şekil 6.15 a). Sabit surfaktan derişiminde, polimerizasyon süresi 24 saatten 48 saate arttırıldığında, polistiren tanecik çapının $3.68 \mu\text{m}$ ’den $7.11 \mu\text{m}$ ’ye arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.15 b-d).



Şekil 6.15 Polistirenin değişik polimerizasyon süreleri için SEM görüntüleri (a) 12 saat, (b) 24 saat, (c) 36 saat, (d) 48 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN; % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C) (Baran vd., 2005a)

Çizelge 6.5 Polimerizasyon süresinin stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C) (Baran vd., 2005a)

Süre (saat)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	$\overline{d}_n$ (µm) ^c	PSD ^d	Görünüş ^e
12	32.80	10.4	3.169	---	---	Yapışkan katı
24	76.35	25.3	3.254	3.68	1.399	Beyaz Toz
36	90.57	42.8	3.131	3.94	1.264	Beyaz Toz
48	95.81	38.9	3.080	7.11	1.280	Beyaz Toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c $\overline{d}_n$ = Ortalama Tanecik Boyutu

^d PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^e Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

Aynı şekilde basıncın artırılması, verimi artırırken fiziksel olarak beyaz toz ürün oluşumunu artırarak morfolojiyi etkilemiştir. 15 MPa basınçta herhangi bir tanecik oluşumu gözlenmemiş ve % 46.25 verim sağlanmıştır. Stiren-CO₂ ikili karışımının kritik basıncı 65°C’de 12 MPa’dır. Bu nedenle 15 MPa basınçta stabilize olmayan bir polimer eldesi ve yüksek olmayan verimlerin çıkması olağandır. Bu basınçta p(HDFDA-co-SiMA), CO₂ içinde çözünmez ve oluşan polistiren tanecikleri homojen dağılamaz. 25-35 MPa basınç aralığında ise verim oldukça yüksektir. Fakat herhangi bir değişim göstermemiştir (Çizelge 6.6).

Çizelge 6.6 Basıncın stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 65°C, 36 saat) (Baran vd., 2005a)

Basınc (MPa)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	$\overline{d}_n$ (µm) ^c	PSD ^d	Görünüş ^e
15	46.25	10.8	3.346	---	---	Yapışkan katı
25	90.30	38.4	2.516	4.63	1.123	Beyaz Toz
30	94.18	34.0	2.724	4.84	1.617	Beyaz Toz
35	90.57	42.8	3.131	3.94	1.264	Beyaz Toz

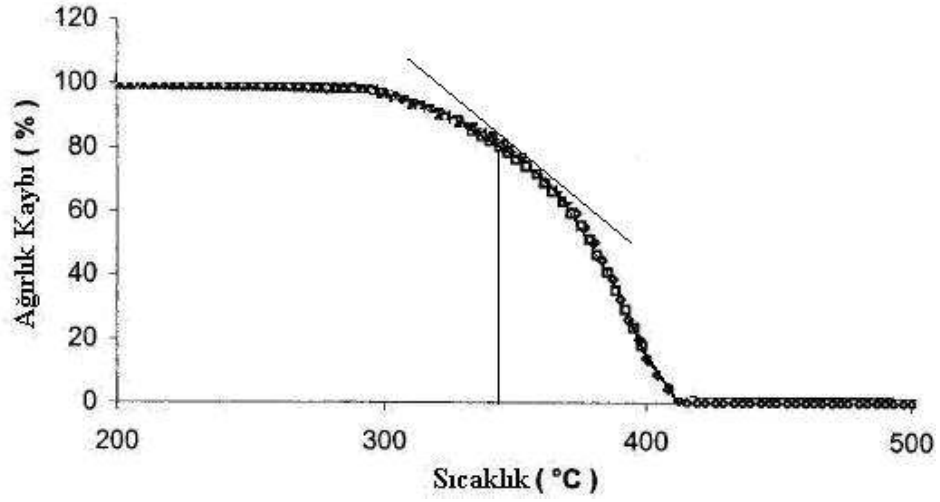
^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

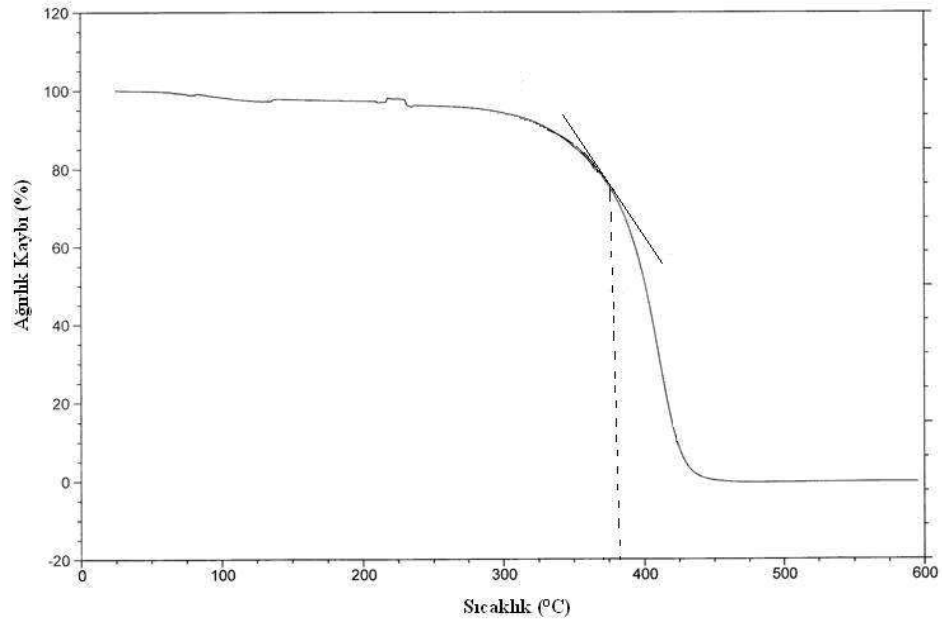
^c $\overline{d}_n$ = Ortalama Tanecik Boyutu

^d PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^e Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü



Şekil 6.16 Polistirenin TGA eğrisi (Su ve Wilkie, 2003)



Şekil 6.17 Polistirenin TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), % 1 AIBN)

PS polimerinin bozunma sıcaklığı 350°C'dir (Şekil 6.16) (Su ve Wilkie, 2003). Kullanılan p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı 347°C'de bozunmakta olduğu Şekil 5.4'te net olarak görülmektedir. p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı ile PS'nin bozunma sıcaklıkları birbirine yakın olduğu için, elde edilen polimerin bozunma sıcaklığı, tek bir sıcaklıkta (384°C) gözlenmiştir. Yüzde ağırlık kaybı 425°C'de sonlanmıştır (Şekil 6.17).

Stiren polimerizasyonunda Krytox 157FSL derişiminin artışına bağı olarak verim ve molekül ağırlığı değışimleri Çizelge 6.7’de verilmiştir. Surfaktan kullanılmadığı durumda polimer, çökerek reaktör dibine yapışmıştır. Surfaktan derişiminin artışına bağı olarak verim değerleri de önemli ölçüde artış göstermiştir. Fakat stabilize olmamış polistiren ürünü ile karşılaşmıştır. Reaksiyon sonucunda, surfaktan derişimi % 0-10 aralığında olduğu zaman fiziksel olarak yapışkan bir katı elde edilmiştir.

Çizelge 6.7 Krytox 157FSL derişiminin stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 5 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat) (Baran vd., 2005a)

Krytox 157FSL (%)	Verim (%)	$\overline{M}_n$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	Görünüş ^c
0	34.53	3290	1.332	Yapışkan katı
1	49.17	3290	1.581	Yapışkan katı
5	49.20	2700	1.633	Yapışkan katı
10	51.06	2750	1.614	Yapışkan katı
15	71.66	3200	1.636	Beyaz Toz
20	72.86	3290	1.584	Beyaz Toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

Başlatıcı derişiminin artışı, verimi arttırırken molekül ağırlığının azalmasına neden olmuştur. Fakat reaktör içinde homojen dağılmış polistiren ürünü ile karşılaşmamıştır (Çizelge 6.8). Başlatıcı derişimi arttıkça, molekül ağırlığının azalmasının sebebi, serbest radikallerin sayısının artmasındandır. Buna bağı olarak, tanecik büyüklüğü de artar. Serbest radikal sayısındaki artışın yanı sıra çöken oligomerik zincirlerin derişimi de artar (Kyoung vd., 2008).

Çizelge 6.8 AIBN derişiminin stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 10 Krytox 157FSL, 35 MPa, 65°C, 36 saat) (Baran vd., 2005a)

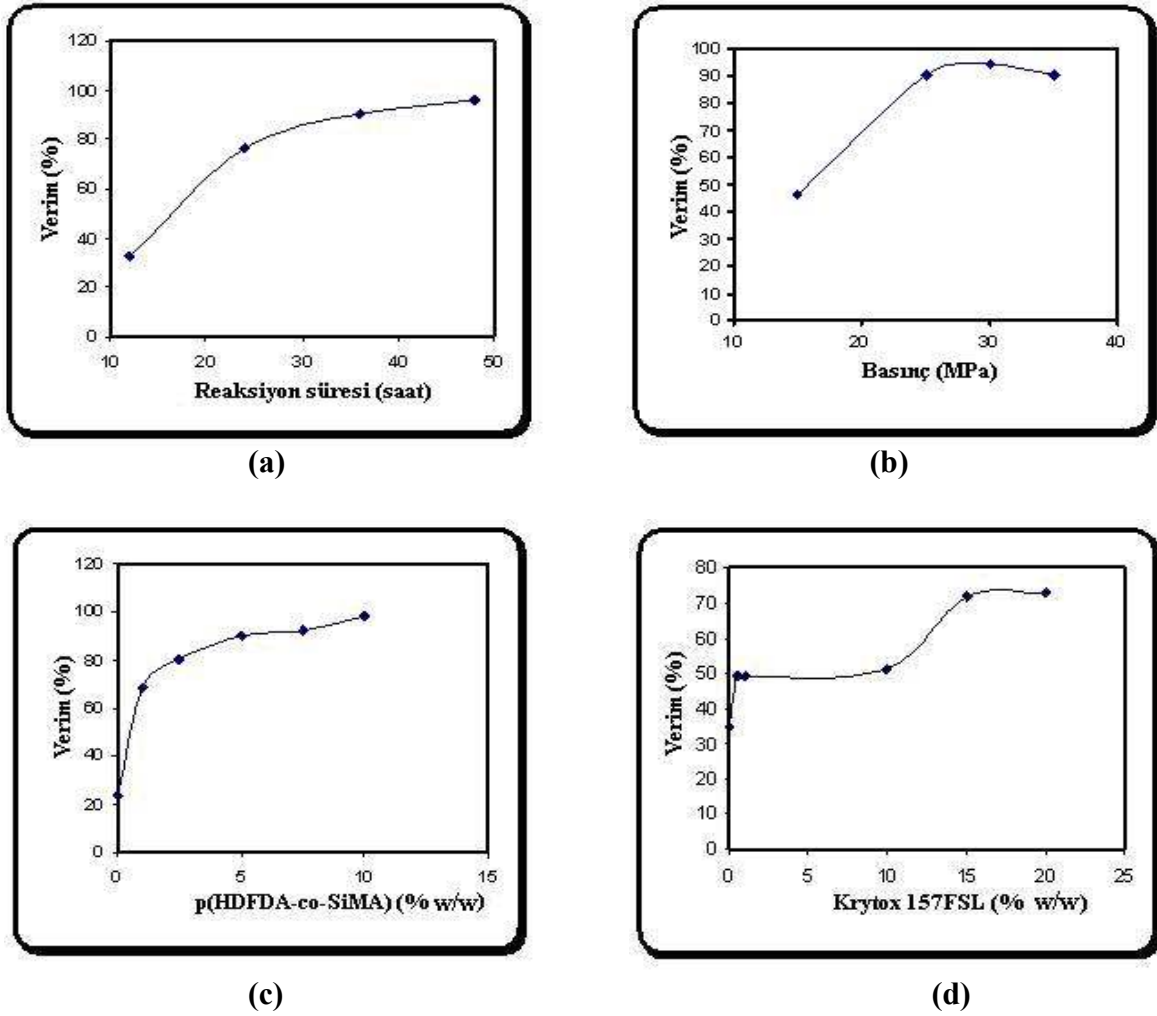
AIBN (%)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	Görünüş ^c
1	40.54	11.9	3.446	Yapışkan katı
5	51.06	2.8	1.614	Yapışkan katı
10	69.41	2.4	2.137	Yapışkan katı
15	71.41	1.6	1.551	Beyaz Toz
20	80.88	1.4	1.664	Beyaz Toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

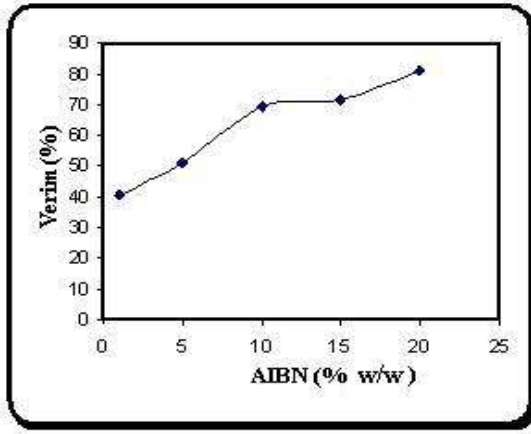
^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

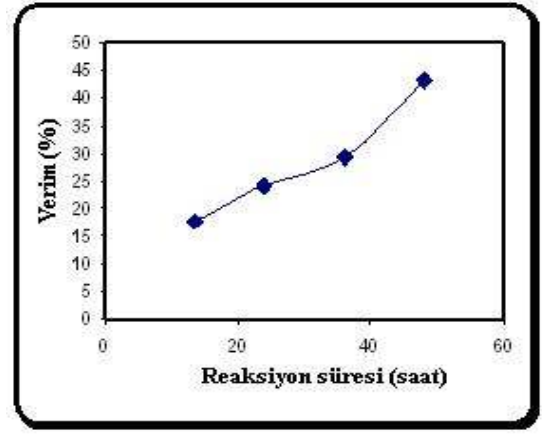
Şekil 6.18 ve Şekil 6.19’de polistiren için verimin; polimerizasyon süresi, basınç, surfaktan derişimi ve AIBN derişimi gibi parametrelerin değişimine bağlı olarak değişimi görölmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde 15 MPa deneyinde geniş kitleler halinde dağılım söz konusu iken, küre oluşumu 20 MPa basınç uygulaması ile başlamıştır. Homojen olarak küre oluşumu için p(HDFDA-co-SiMA) derişimi de en az % 5 olmak durumundadır (Şekil 6.20, 6.21). AIBN derişimi % 5 olduğu durumda % 1 Krytox 157FSL oranında surfaktan kullanımı ile küresel yapı elde edilmeye başlamıştır (Şekil 6.22).



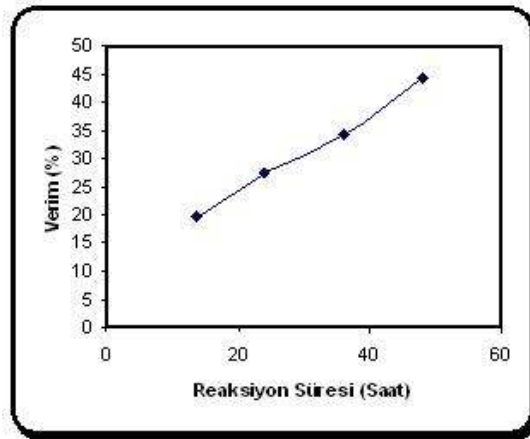
Şekil 6.18 Stirenle yapılan deneylerde verimin; polimerizasyon süresi, basınç, p(HDFDA-co-SiMA) derişimi ve Krytox 157FSL derişimi ile değişimi (a) 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), (b) 65°C, 36 saat, % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), (c) 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, (surfaktan: p(HDFDA-co-SiMA)) (d) 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, (surfaktan: Krytox 157FSL)



(a)

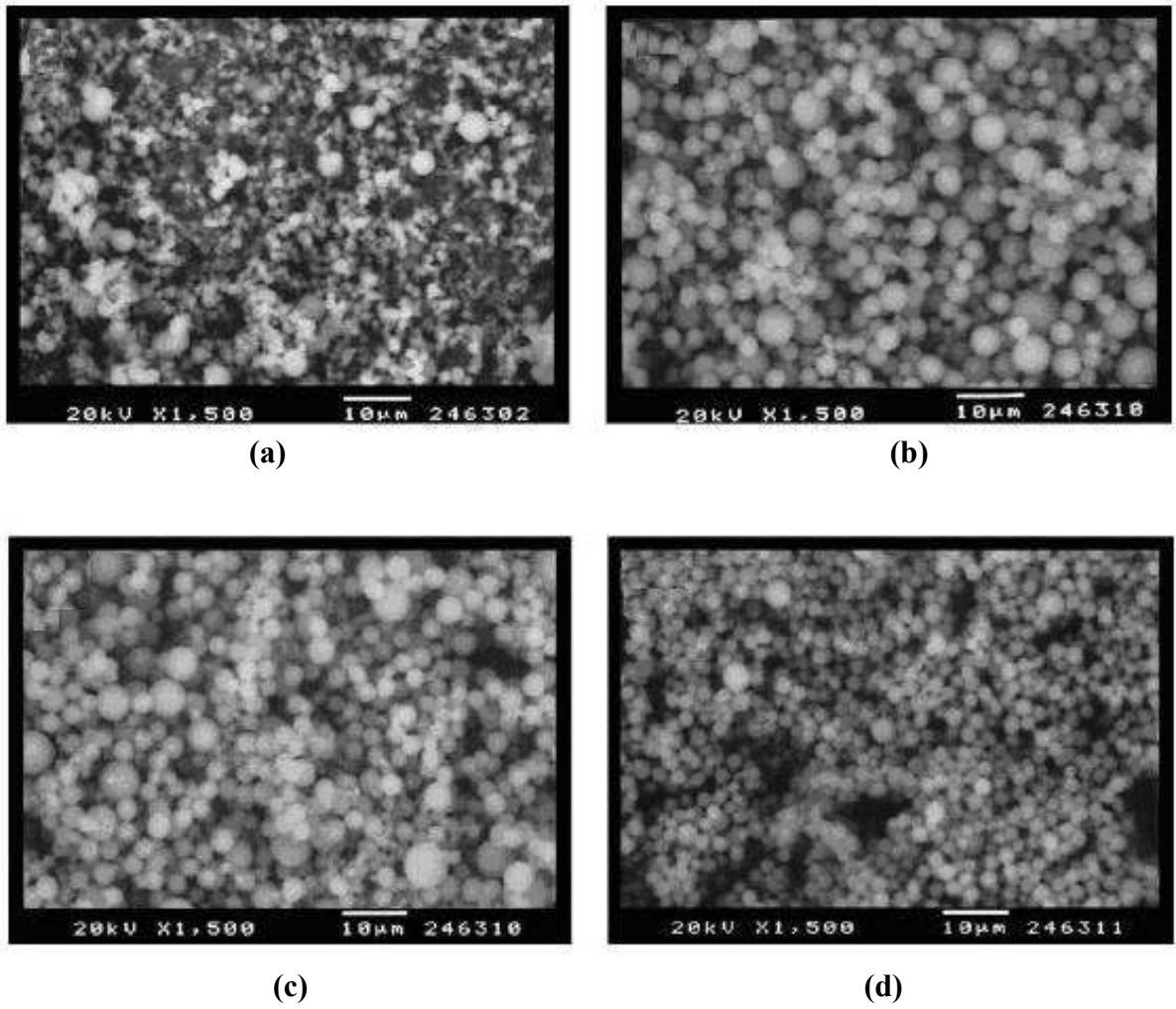


(b)



(c)

Şekil 6.19 Stirenle yapılan deneylerde verimin; başlatıcı derişimi ve polimerizasyon süresiyle (farklı basınçlarda) değişimi (a) 35 MPa, 65°C, 36 saat, % 10 Krytox 157FSL, (b) 40 MPa, 65°C, % 1 AIBN, % 10 Krytox 157FSL, (c) 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, % 10 Krytox 157FSL



Şekil 6.20 Polistirenin değişik p(HDFDA-co-SiMA) derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 0, (b) % 1, (c) % 7.5, (d) % 10 (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, % 1 AIBN, 65°C, 36 saat) (Baran vd., 2005a)

Şekil 6.20’da farklı p(HDFDA-co-SiMA) derişimlerde polistiren SEM görüntüleri görülmektedir. Surfaktan derişimi artışına bağılı olarak tanecik çapı küçülmektedir. Surfaktan ortamda olmadığı durumda toz ürün elde etmek mümkün olamazken, SEM görüntülerinde de tanecikler birbirine yapışık halde görülmüştür. Buna bağılı olarak verim de bu deney koşulunda düşük çıkmıştır (Şekil 6.20).

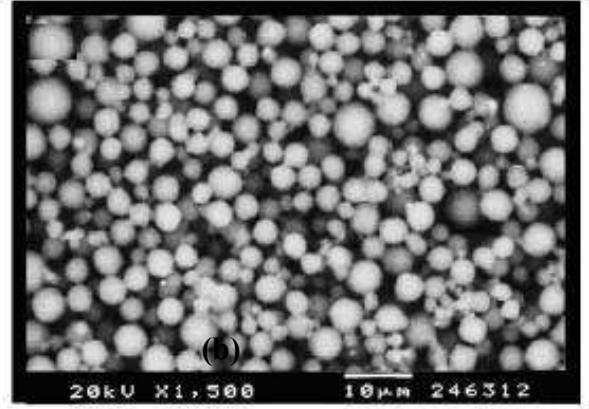
p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı kullanılarak yapılan polimerizasyon deneylerinde reaksiyon basıncının artışına bağılı olarak küresel bir yapı oluşumu artmıştır (Şekil 6.21).

Krytox 157FSL varlığında akrilat içeren monomerlerin polimerizasyonunda düşük derişimlerde kullanıldığı durumda dahi yüksek verim ve yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler başarılı bir şekilde elde edilmiştir (Christian vd., 2000a). Bu nedenle polimetil metakrilat ile Krytox 157FSL varlığında literatürde elde edilen deney sonuçları, polistiren ile

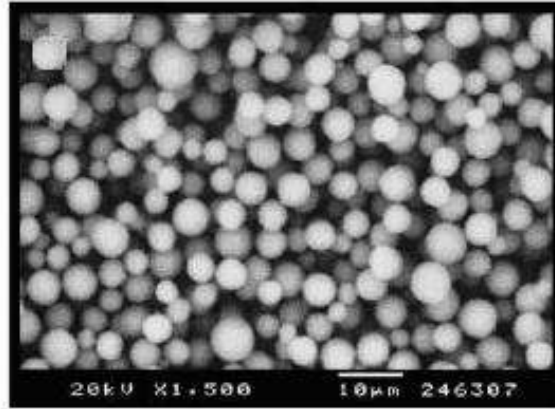
kıyaslandığında daha başarılıdır (Christian vd., 2000b). $scCO_2$ ortamında Krytox 157 FSL'in karboksil grubunun stirenin polimerizasyonunda yeterli sterik stabilizasyonu sağlayamaması nedeniyle yüksek molekül ağırlıklı polistiren elde edilemediği sonucuna varılmıştır.



(a)

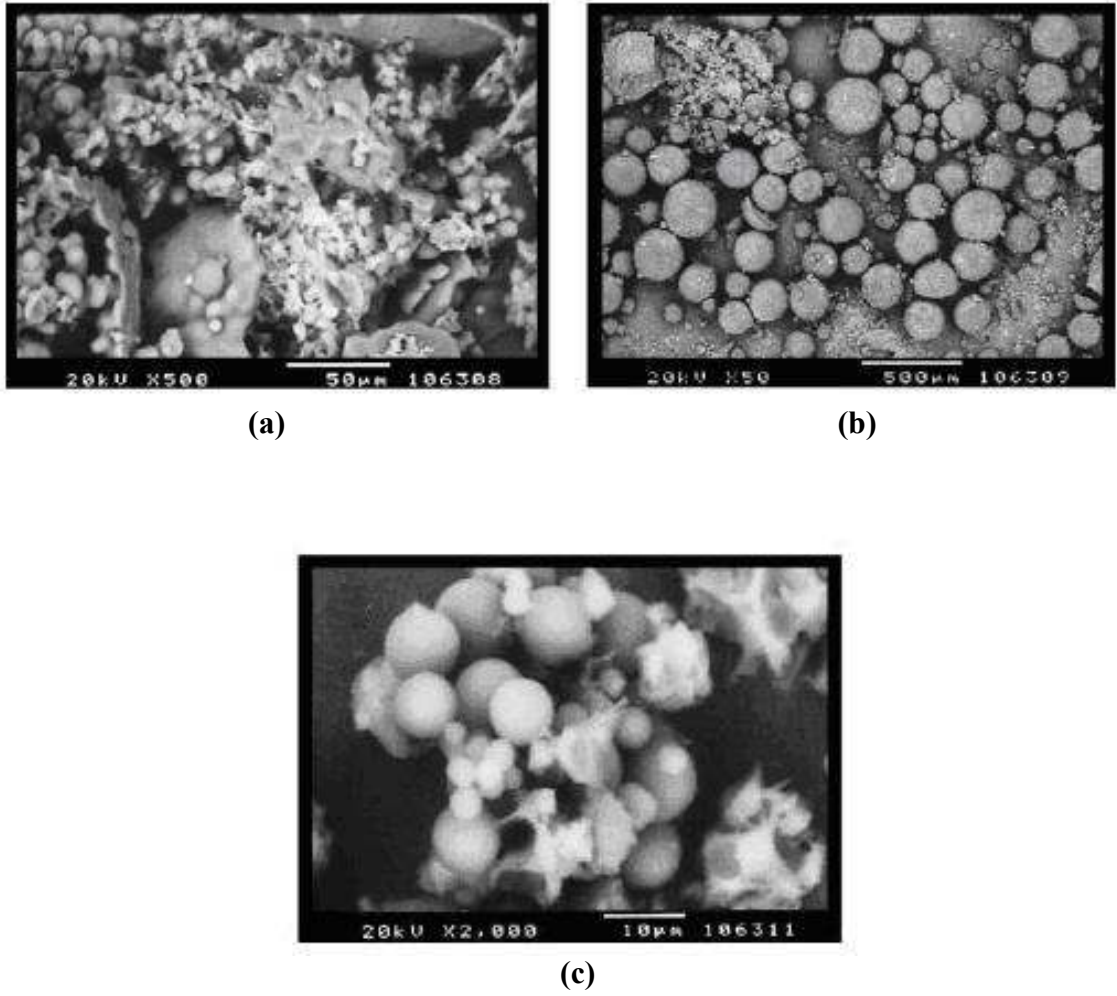


(b)



(c)

Şekil 6.21 Polistirenin değişik basınçlar için SEM görüntüleri (a) 15 MPa, (b) 25 MPa, (c) 35 MPa (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 65°C, 36 saat) (Baran vd., 2005a)



Şekil 6.22 Polistirenin değişik Krytox 157FSL derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 0, (b) % 1, (c) % 15 Krytox 157FSL (Polimerizasyon koşulları: % 5 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat) (Baran vd., 2005a)

AIBN oranı % 5'te sabit tutularak farklı Krytox 157FSL derişimlerinde yapılan PS deneylerinin sonucunda surfaktan kullanılmadığı durumda yeni yeni küresel oluşumlar gözlenirken, Krytox 157FSL % 15 derişimde kullanıldığı durumda da surfaktan oluşan kürelerin üzerini yer yer kaplayarak homojen bir dağılımın oluşumuna engel olmuştur (Şekil 6.22).

Yapılan deneylere ek olarak Krytox 157FSL surfaktanı pahalı bir surfaktan olduğundan, % 1 derişiminde de deneyler yapılmış, % 10 derişimi ile karşılaştırılmış; parametrelerin değiştirilmesiyle, verim, molekül ağırlığı ve morfolojilerinde meydana gelen derişimler incelenmiştir. % 1 derişiminde Krytox 157FSL surfaktanı, MMA ile kullanıldığı durumda verim grafikleri dikkate alınarak polimerizasyon için optimum polimerizasyon süresi 36 saat olarak belirlenmiştir. Bu sürede oluşan küresel yapı, yüzeyi surfaktanla kaplandığından SEM

görüntülerinden net olarak tespit edilememiştir.

Reaksiyon basıncının artışına bağlı olarak verimin azaldığı gözlenirken, surfaktan derişiminin artışına bağlı olarak verim artış göstermiştir. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları, PDI değerleri ve morfolojik olarak yapıları Çizelge 6.9-6.11, Şekil 6.23-6.28’de verilmiştir.

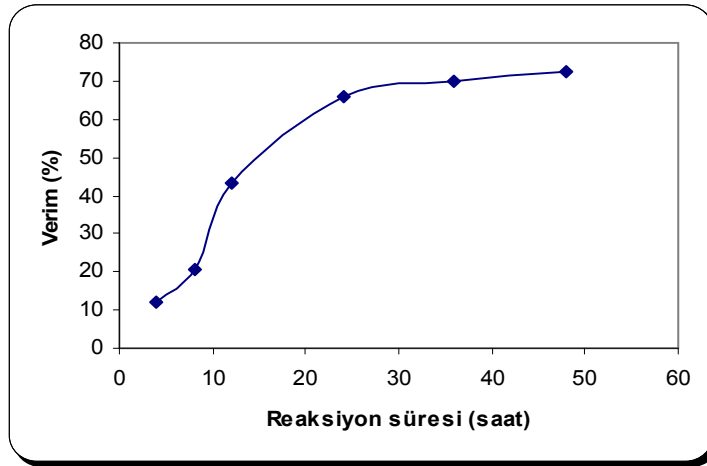
Çizelge 6.9 Polimerizasyon süresinin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi
(Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 1 Krytox 157FSL, 35 MPa, 65°C)

Süre (saat)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	Görünüş ^c
4	11.97	13.8	1.72	Yapışkan katı
8	20.63	11.6	2.07	Yapışkan katı
12	43.27	8.6	2.78	Yapışkan katı
24	66.05	6.4	2.08	Yapışkan katı
36	69.80	30.6	2.78	Yapışkan katı
48	72.45	12.7	1.88	Yapışkan katı

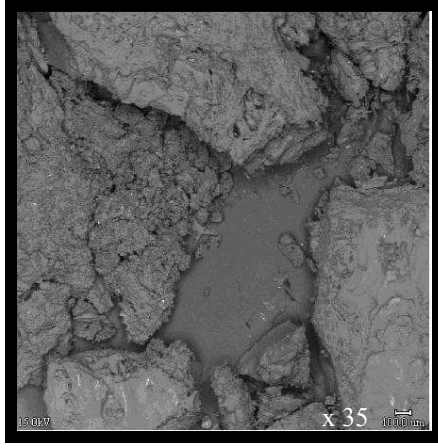
^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

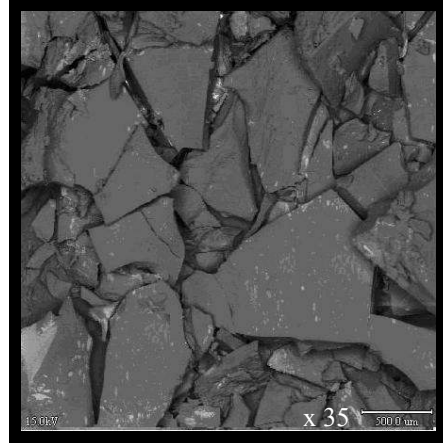
^c Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü



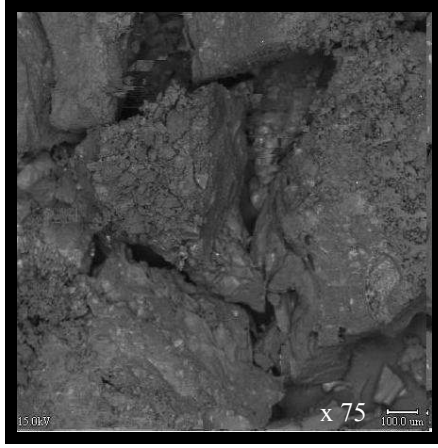
Şekil 6.23 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin polimerizasyon süresine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, %1 Krytox 157FSL, % 1 AIBN)



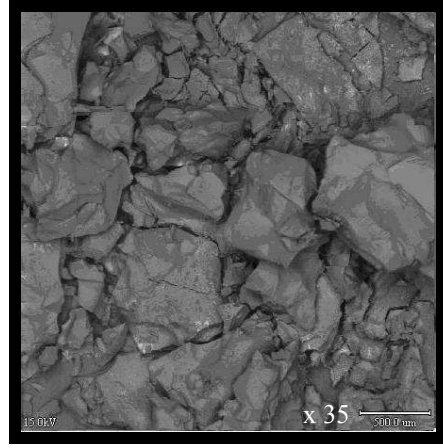
(a)



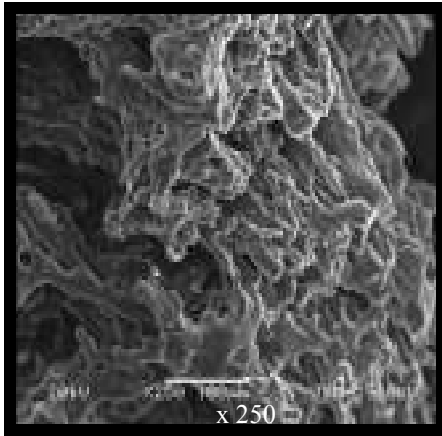
(b)



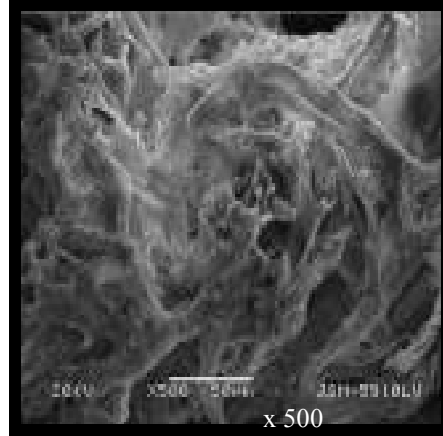
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 6.24 Polimetil metakrilatın değişik polimerizasyon sürelerinde SEM görüntüleri (a) 4 saat, (b) 8 saat, (c) 12 saat, (d) 24 saat, (e) 36 saat, (f) 48 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 Krytox 157FSL, % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa)

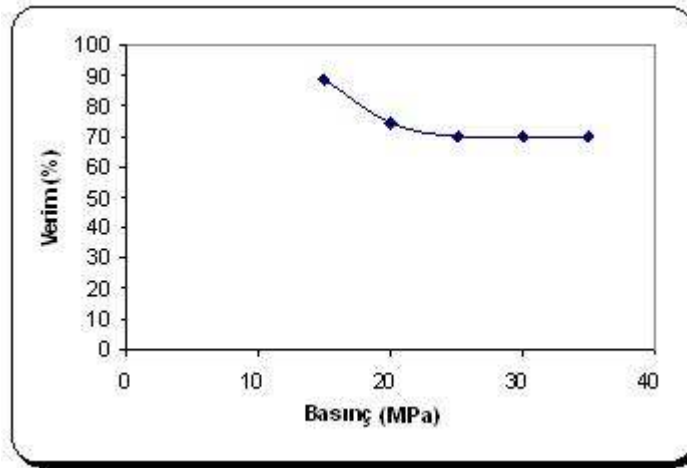
Çizelge 6.10 Reaksiyon basıncının metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 1 Krytox 157FSL, 65°C)

Basınç (MPa)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}(\text{g/mol})^a$	PDI ^{a,b}	Görünüş ^c
15	88.78	6.6	3.47	Yapışkan katı
20	74.18	13.4	3.26	Yapışkan katı
25	69.92	7.9	2.33	Yapışkan katı
30	69.91	10.3	1.81	Yapışkan katı
35	69.80	30.6	2.78	Yapışkan katı

^a GPC ile tespit edilmiştir.

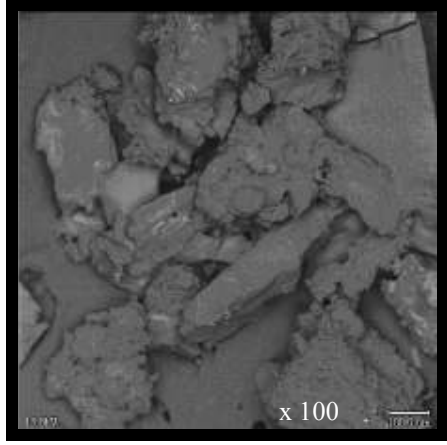
^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

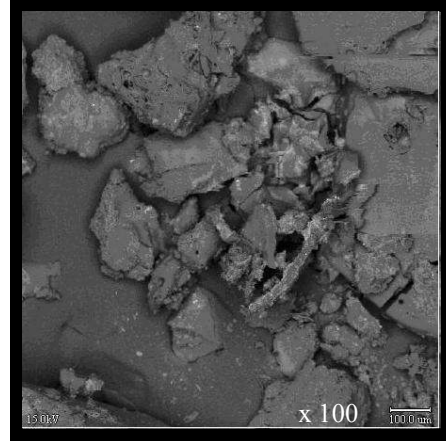


Şekil 6.25 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin reaksiyon basıncına bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 65°C, %1 Krytox 157FSL, % 1 AIBN, 36 saat)

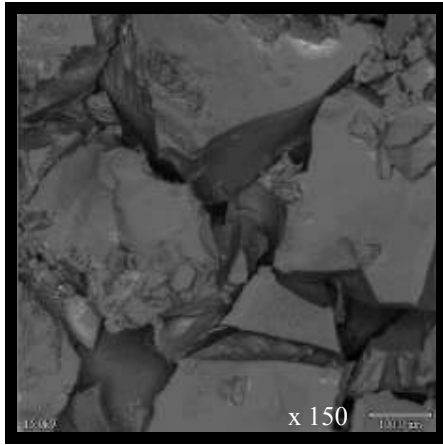
Reaksiyon basıncının artışı verimin azalmasına neden olmuştur. Molekül ağırlığında dalgalanmalar görülmüş ve en yüksek molekül ağırlığı 35 MPa basınçta elde edilmiştir. 25 MPa değerine kadar basınç verim üzerinde azaltıcı bir görev üstlenirken 25 MPa'dan sonra basıncın verim üzerinde etkisi olmamıştır (Çizelge 6.10, Şekil 6.25). Reaksiyon sonucu reaktörden alınan ürün sert olarak reaktör dibine yapışmıştır. Bunun sebebi, surfaktan derişiminin çok düşük olmasıdır. Morfolojik olarak küresel bir yapı elde edilememiş, geniş kitleler halinde dağılım görülmüştür (Şekil 6.26).



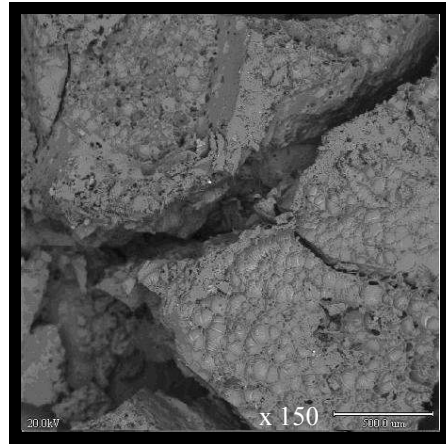
(a)



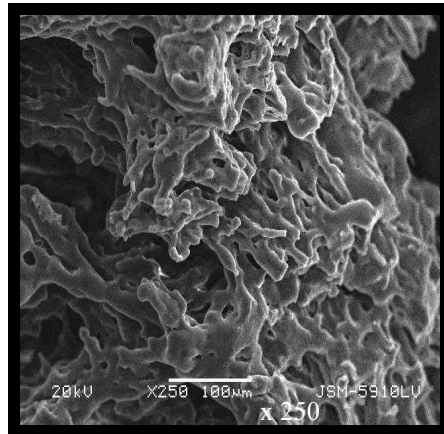
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 6.26 Polimetil metakrilatın değişik basınçlar için SEM görüntüleri (a) 15 MPa, (b) 20 MPa, (c) 25 MPa, (d) 30 MPa, (e) 35 MPa (Polimerizasyon koşulları: 65°C, %1 Krytox 157FSL, % 1 AIBN, 36 saat)

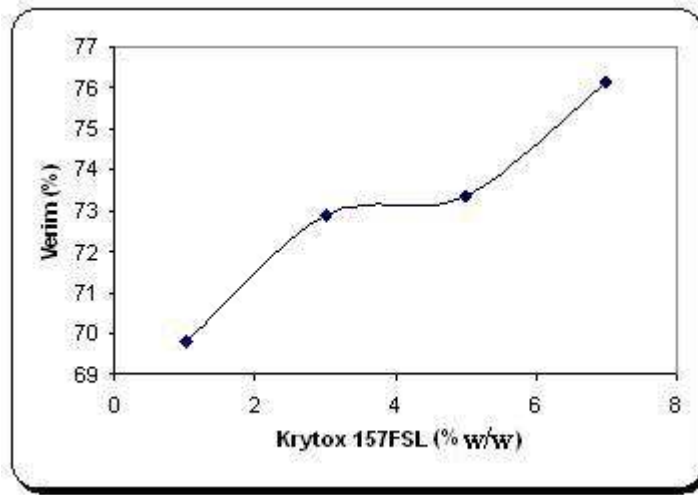
Çizelge 6.11 Krytox 157FSL derişiminin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi
(Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat)

Krytox 157FSL (%)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}(\text{g/mol})^a$	PDI ^{a,b}	Görünüş ^c
1	69.80	30.6	2.78	Yapışkan katı
3	72.89	14.3	2.81	Yapışkan katı
5	73.36	14.2	1.95	Yapışkan katı
7	76.16	19.7	2.36	Yapışkan katı

^a GPC ile tespit edilmiştir.

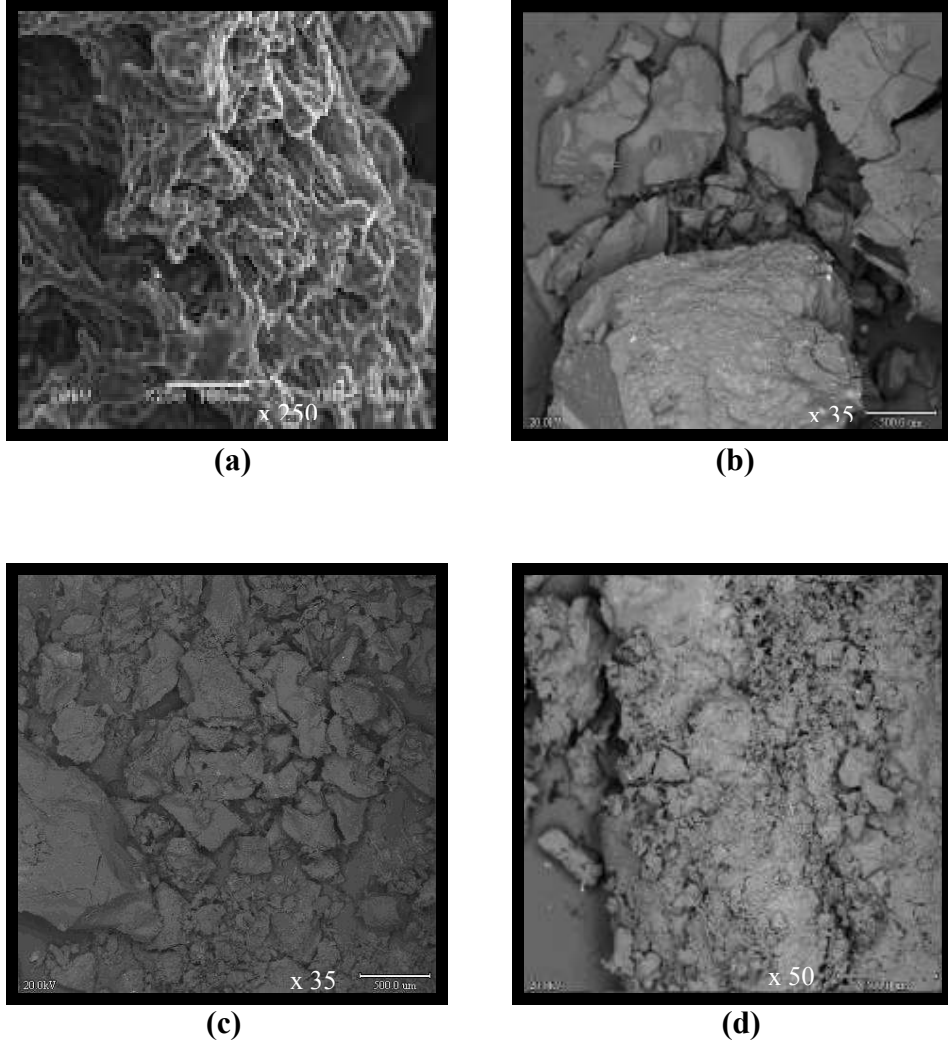
^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

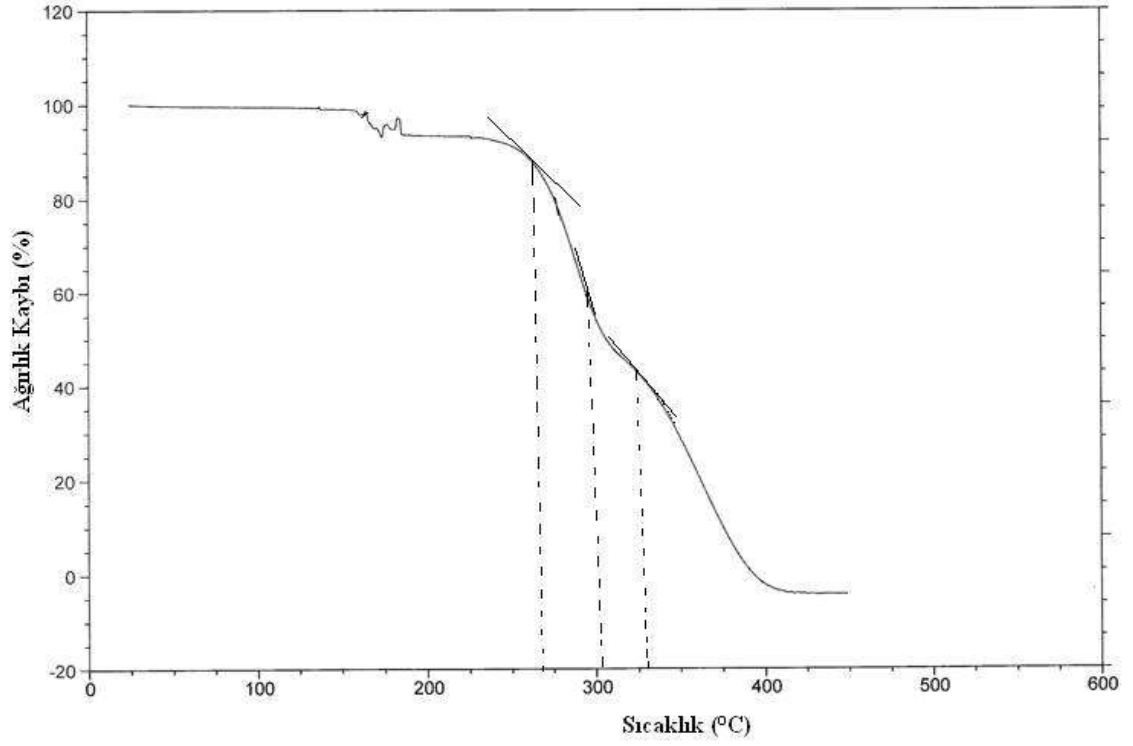


Şekil 6.27 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin Krytox 157FSL derişimine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat)

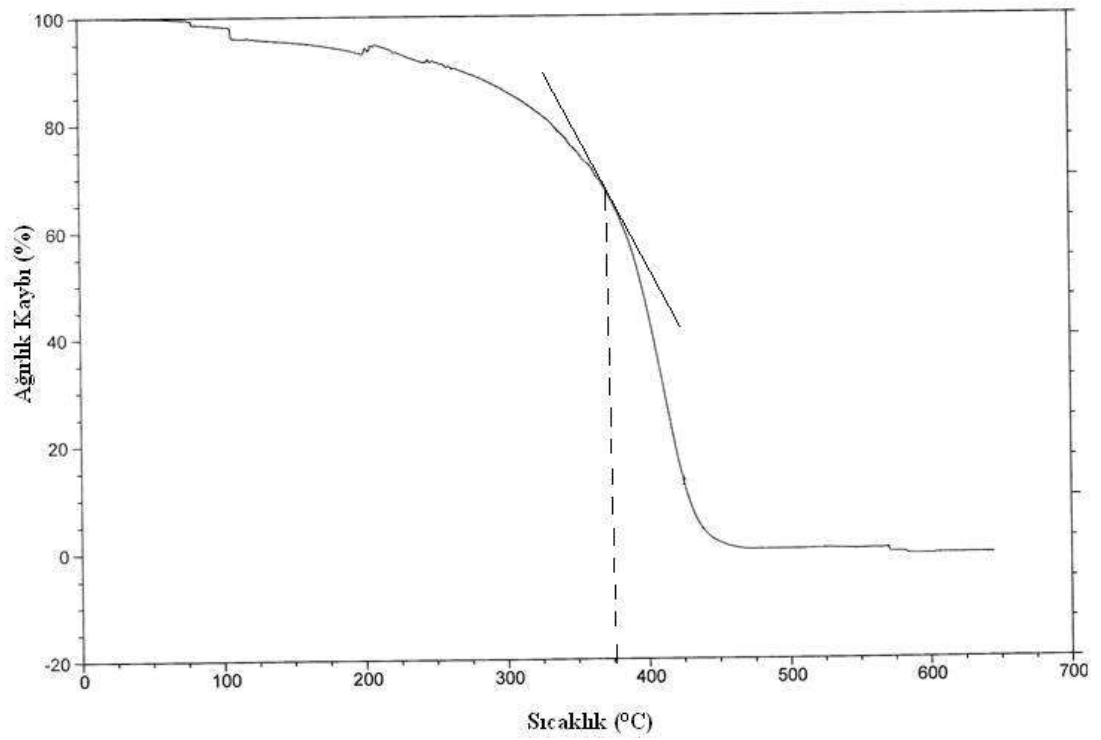
Metil metakrilat polimerizasyonunda Krytox 157FSL derişiminin artışına bağlı olarak verim de artmıştır. En yüksek molekül ağırlığı % 1 derişiminde elde edilirken, % 3 ve % 5 derişimlerde molekül ağırlığı değişmemiştir. % 7 derişiminde tekrar artış göstermiştir. Bunun yanı sıra tanecik dağılımı, geniş bir dağılım seyretmiştir (Çizelge 6.11, Şekil 6.27). Krytox 157FSL derişimi, % 10 değerinin altında olduğunda morfolojik olarak küresel bir yapı elde edilememiştir. SEM görüntülerinde, surfaktanın polimer yüzeyini kaplayarak yapışkan bir ürün elde edilmesine yol açtığı gözlenmiştir (Şekil 6.27).



Şekil 6.28 Polimetil metakrilatın değişik Krytox 157FSL derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 1, (b) % 3, (c) % 5, (d) % 7 (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 36 saat)



Şekil 6.29 Polimetil metakrilatın TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 10 Krytox 157FSL, % 1 AIBN)



Şekil 6.30 Polistirenin TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 10 Krytox 157FSL, % 1 AIBN)

PMMA polimerinin bozunma sıcaklığı 200°C (Şekil 6.9) ve PS polimerinin bozunma sıcaklığı 350°C'dir (Şekil 6.16) (Su ve Wilkie, 2003). Kullanılan Krytox 157FSL surfaktanı 205°C ve 324°C'de 2 ayrı bozunma göstermektedir (Şekil 5.7). Bu değerlerden yola çıkarak bu surfaktan kullanılarak elde edilen PMMA'nın TGA eğrisinde 271, 302 ve 339°C'de 3 ayrı bozunma tespit edilmiştir ve sonlanma 393°C'ye kadar devam etmiştir (Şekil 6.29). Elde edilen PS ise 375°C'de bozunarak tek bir bozunma değeri göstermektedir ve bozunma 433°C'de sonlanmaktadır (Şekil 6.30).

Clariant Nuva surfaktanlara dair sadece kimyasal özelliği, görünümü, iyonik özelliği vb. özellikler bulunabilmiştir. Clariant Nuva DT ve Clariant Nuva HPC florlu surfaktanların stiren ile gerçekleştirilen polimerizasyon deneylerinde verim sonuçları çok düşük olduğundan metil metakrilat monomerinin homojen fazda dispersiyon polimerizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Polimerizasyon süresi artışına bağlı olarak verim de artış göstermiştir. Clariant Nuva DT kullanıldığı durumda optimum polimerizasyon süresi 24 saat olarak tespit edilmiştir (Çizelge 6.12).

Clariant Nuva DT ve Clariant Nuva HPC surfaktanları için optimum derişim, p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı ile mukayese yapabilmek için % 5 olarak kullanılmıştır.

Çizelge 6.12 Polimerizasyon süresinin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi
(Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 Clariant Nuva DT, 35 MPa, 65°C)

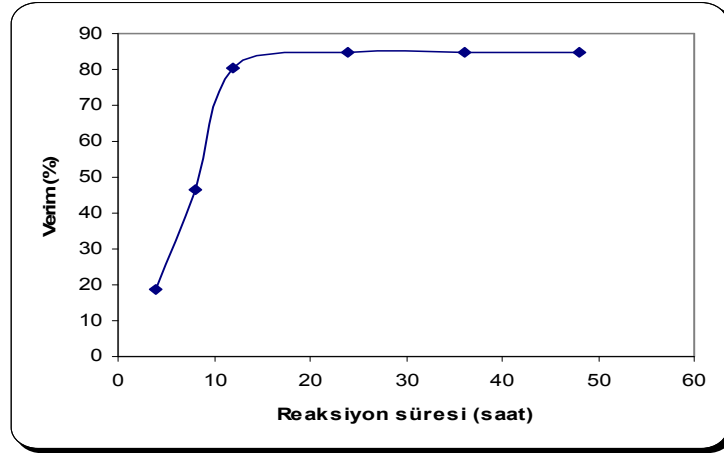
Süre (Saat)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}(\text{g/mol})^a$	PDI ^{a,b}	PSD ^c	Görünüş ^d
4	18.75	13.6	2.57	--	Beyaz katı
8	46.35	20.7	2.39	--	Beyaz katı
12	80.46	29.4	2.75	1.375	Beyaz toz
24	84.57	21.8	3.21	1.064	Beyaz toz
36	84.58	34.7	2.63	1.242	Beyaz toz
48	84.60	29.9	2.50	1.139	Beyaz toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^d Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü



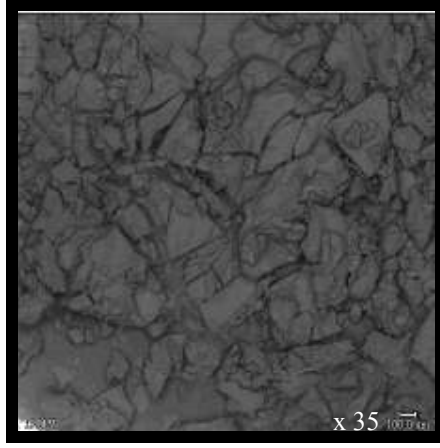
Şekil 6.31 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin polimerizasyon süresine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, %5 Clariant Nuva DT, % 1 AIBN)

Polimerizasyon süresi artışına bağlı olarak verim de artış göstermiştir. 24 saatlik reaksiyondan sonra verimde önemli bir artış görülmemiştir. Tanecik dağılım indeksi ise 2.50-3.21 değerleri arasındadır (Çizelge 6.12, Şekil 6.31).

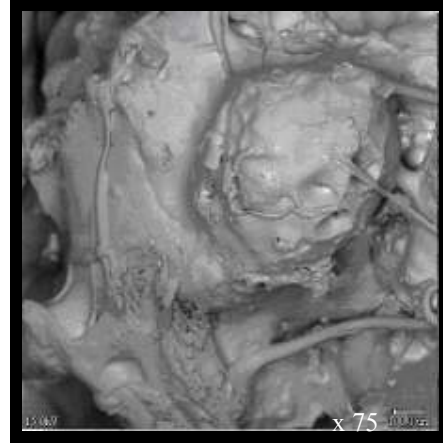
Polimerizasyon deneyleri tamamlandıktan sonra elde edilen sonuçlar, yapılan kinetik çalışma ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, yaklaşık olarak 4 saatlik reaksiyona kadar süre artışına bağlı olarak molekül ağırlığı değişmemektedir. Hatta düşük sürelerde elde edilen molekül ağırlıkları, yüksek sürelerle kıyaslandığında daha yüksektir. Bu durum, ortamda monomer derişiminin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Morfolojik olarak elde edilen polimer incelendiğinde, 4 saatlik reaksiyonda tabaka halinde dağılım görülürken, 8 saatlik reaksiyonda surfaktan küresel yapının üzerini kaplamıştır. En homojen küresel dağılım, 24 saatte gerçekleşmiştir (Şekil 6.32).

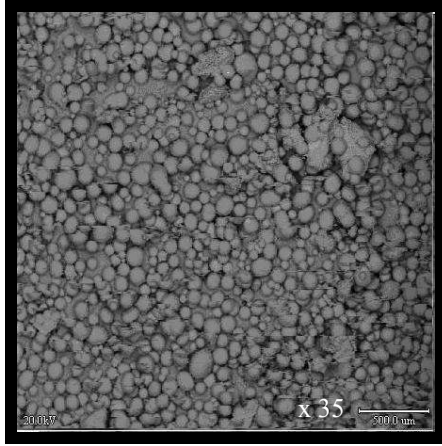
p(HDFDA-co-SiMA) ile yapılan reaksiyon taraması deneylerinde daha yüksek verim ve molekül ağırlıkları elde edilmiştir. Bu nedenle, flor içerikli ticari surfaktan yerine, sentezlenen silikon içerikli floroakrilat yapısındaki surfaktanı kullanmak daha avantajlıdır.



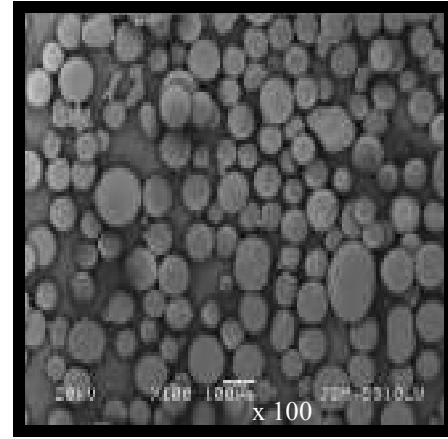
(a)



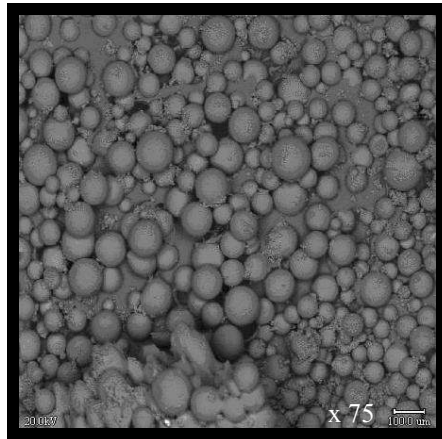
(b)



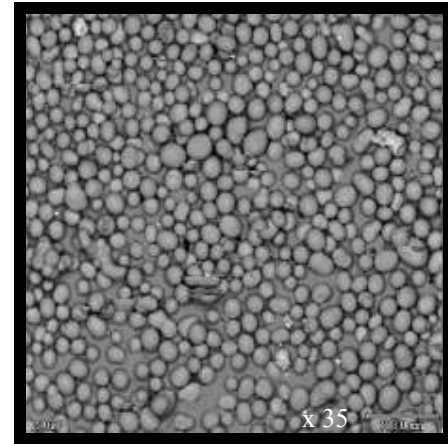
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 6.32 Polimetil metakrilatın değişik polimerizasyon sürelerinde SEM görüntüleri (a) 4 saat, (b) 8 saat, (c) 12 saat, (d) 24 saat, (e) 36 saat, (f) 48 saat (Polimerizasyon koşulları: % 5 Clariant Nuva DT, % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 24 saat)

Çizelge 6.13 Reaksiyon basıncının metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 Clariant Nuva DT, 65°C, 24 saat)

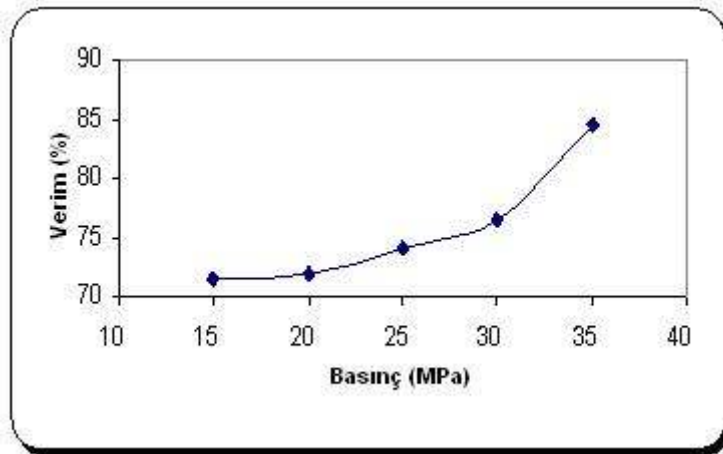
Basınç (MPa)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}(\text{g/mol})^a$	PDI ^{a,b}	PSD ^c	Görünüş ^d
15	71.45	95.6	1.66	--	Beyaz katı
20	71.89	72.6	1.56	--	Beyaz katı
25	74.23	31.3	2.59	--	Beyaz katı
30	76.52	30.1	2.91	--	Beyaz katı
35	84.57	21.8	3.21	1.064	Beyaz toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

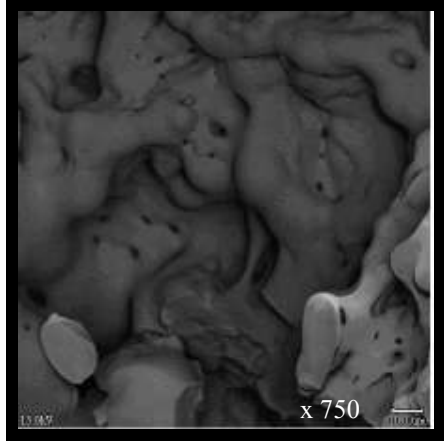
^c PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^d Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

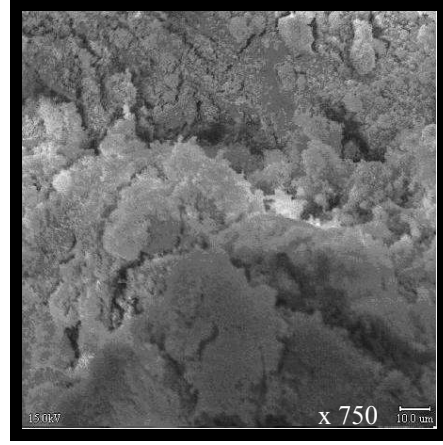


Şekil 6.33 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin reaksiyon basıncına bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 65°C, %5 Clariant Nuva DT, % 1 AIBN, 24 saat)

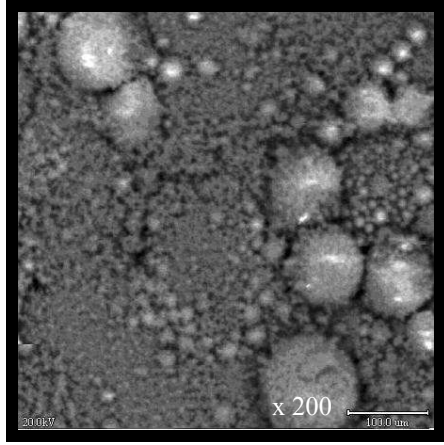
Reaksiyon basıncının artışına bağlı olarak verim de artış gösterirken, molekül ağırlığı azalmıştır. Tanecik dağılım indeksi ise 1.56-3.21 arasındadır. Sadece 35 MPa reaksiyon basıncında, ürün beyaz toz şeklinde elde edilebilmiştir (Çizelge 6.13, Şekil 6.33). Küresel yapı, 35 MPa basınçta elde edilmiş olup tanecik dağılımı homojene yakındır (Şekil 6.34).



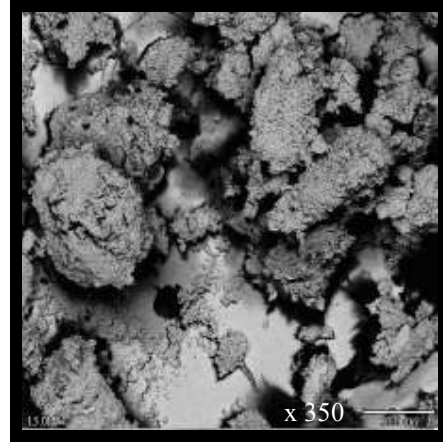
(a)



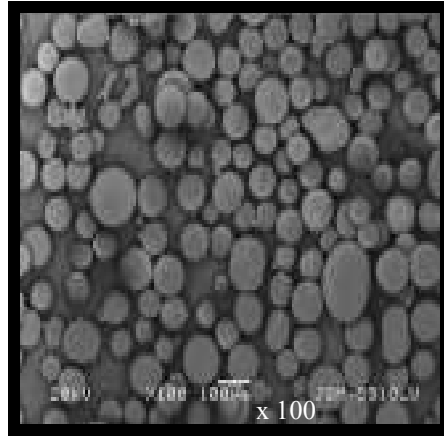
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 6.34 Polimetil metakrilatın değişik basınçlar için SEM görüntüleri (a) 15 MPa, (b) 20 MPa, (c) 25 MPa, (d) 30 MPa, (e) 35 MPa (Polimerizasyon koşulları: % 5 Clariant Nuva DT, % 1 AIBN, 65°C, 24 saat)

Çizelge 6.14 Clariant Nuva DT derişiminin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi
(Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 24 saat)

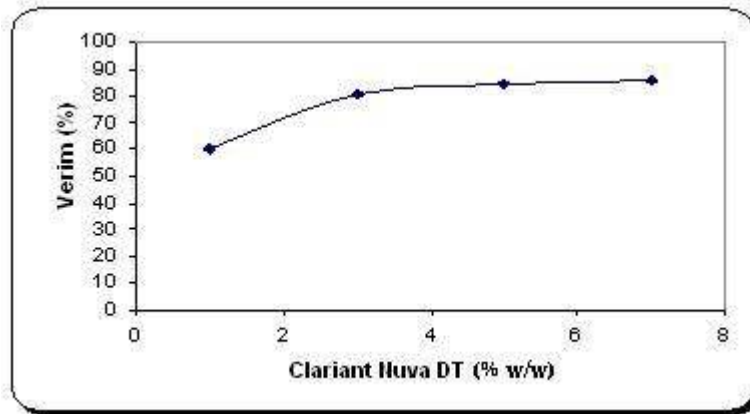
Clariant Nuva DT (%)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	PSD ^c	Görünüş ^d
1	60.19	10.2	2.27	--	Beyaz katı
3	80.52	19.9	3.28	--	Beyaz katı-toz
5	84.57	21.8	3.21	1.064	Beyaz toz
7	85.75	25.4	3.02	1.052	Beyaz toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

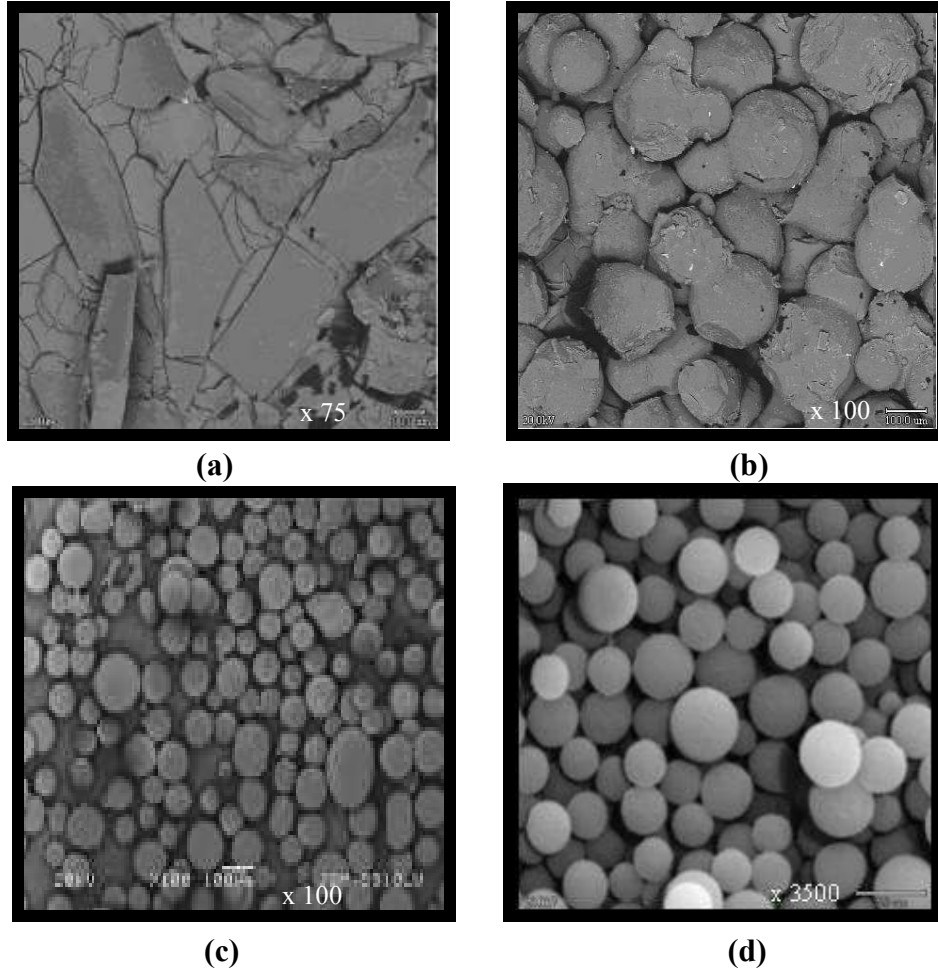
^c PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^d Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü



Şekil 6.35 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin Clariant Nuva DT derişimine bağı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat)

Clariant Nuva DT derişimi arttıkça verim artış gösterirken molekül ağırlığı değerleri çok büyük olmamakla birlikte artış göstermektedir. Tanecik dağılım indeksi 2.27-3.28 arasındadır (Çizelge 6.14, Şekil 6.35). Küre şekilli polimer oluşumu % 3 derişimden sonra elde edilmiştir. Kullanılan diğ er surfaktanlarla karşılaştırma yapabilmek amacıyla % 5 derişim üzerine yoğunlaştırılmıştır (Şekil 6.36).



Şekil 6.36 Polimetil metakrilatın değişik Clariant Nuva DT derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 1, (b) % 3, (c) % 5, (d) % 7 (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 24 saat)

Çizelge 6.15 Polimerizasyon süresinin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 Clariant Nuva HPC, 35 MPa, 65°C)

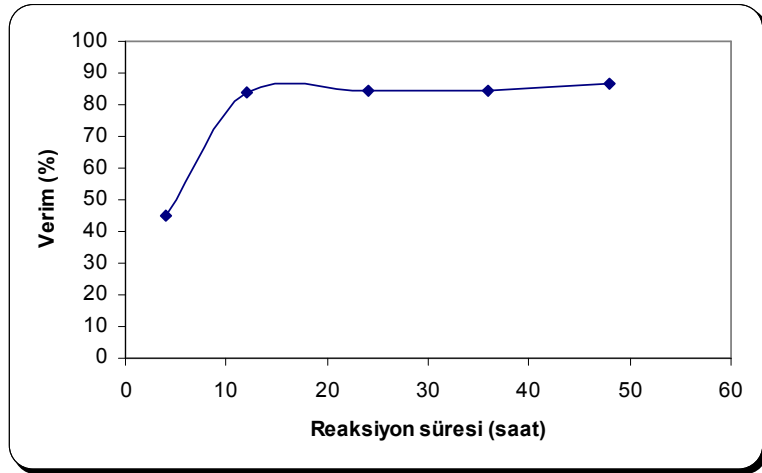
Süre (saat)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}(\text{g/mol})^a$	PDI ^{a,b}	PSD ^c	Görünüş ^d
4	45.14	16.6	3.10	--	Beyaz katı
12	83.64	21.9	2.17	--	Beyaz katı
24	84.27	28.9	2.06	1.082	Beyaz toz
36	84.61	37.6	2.42	1.154	Beyaz toz
48	86.45	53.6	2.60	--	Beyaz toz+katı

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^d Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü



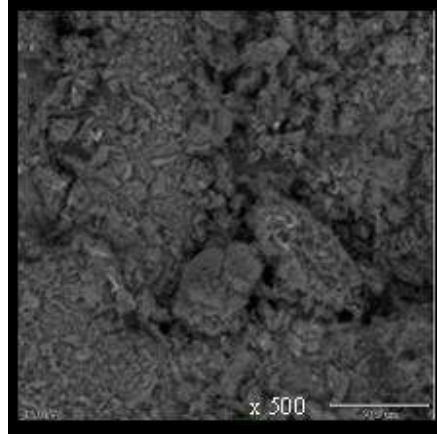
Şekil 6.37 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin polimerizasyon süresine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, %5 Clariant Nuva HPC, % 1 AIBN)

Metil metakrilat polimerizasyonunda polimerizasyon süresinin artışına bağlı olarak verim ve molekül ağırlığı değerleri de artmaktadır. Bunun yanında optimum polimerizasyon süresi 24 saat olarak alınmıştır.

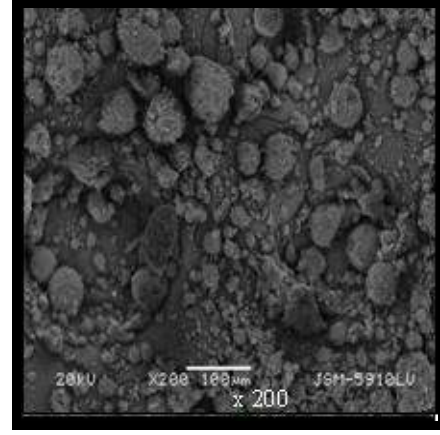
Tanecik boyutu dağılımı, sadece beyaz toz şeklinde elde edilen polimerlerde hesaplanabilmektedir. Tanecik dağılım indeksi ise 2.06-3.10 arasında değerler almaktadır (Çizelge 6.15, Şekil 6.37).

Clariant Nuva DT surfaktanı kullanılarak elde edilen polimerlerin analiz sonuçları, Clariant Nuva HPC varlığında yapılan deney sonuçları ile karşılaştırıldığında, Clariant Nuva DT surfaktanı kullanılarak elde edilen verim ve molekül ağırlığı değerleri, Clariant Nuva HPC surfaktanı kullanılarak elde edilen değerlere göre daha düşük olmasına karşın, Clariant Nuva DT varlığında üretilen polimerlerin morfolojisi daha düzgün ve daha küresel bir yapıdadır. Tanecik boyutu dağılımları arasında ise büyük bir farklılık yoktur.

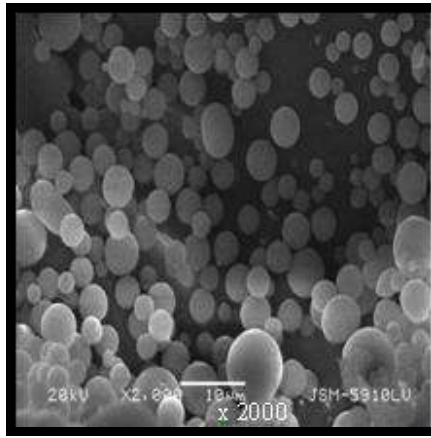
4 ve 12 saatlik reaksiyon sürelerinde elde edilen polimerlerin SEM görüntülerinde küre oluşumu az iken yer yer küresel olmayan görüntüler arasında elde edilmiştir. Reaktör içinden alınan ürün beyaz renkte fakat katı haldedir. Bu nedenle tanecik boyutu dağılımı hesaplanamıştır. En homojen küresel yapı 24 saatte tespit edilmiştir (Şekil 6.38).



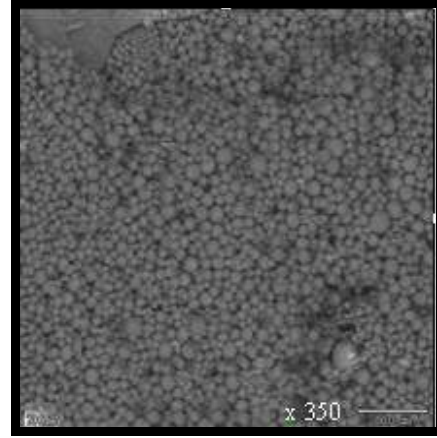
(a)



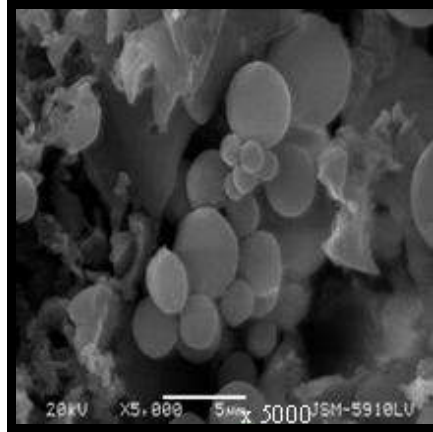
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 6.38 Polimetil metakrilatın değişik polimerizasyon süreleri için SEM görüntüleri (a) 4 saat, (b) 12 saat, (c) 24 saat, (d) 36 saat, (e) 48 saat (Polimerizasyon koşulları: % 5 Clariant Nuva HPC, % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa)

Çizelge 6.16 Reaksiyon basıncının metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 5 Clariant Nuva HPC, 65°C, 24 saat)

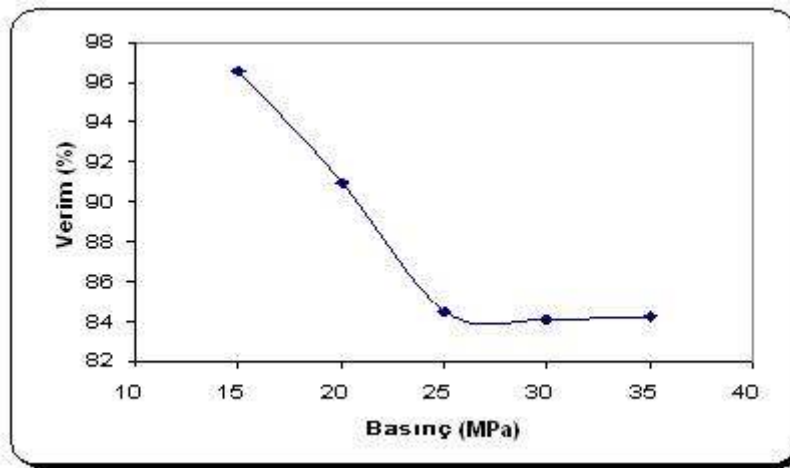
Basınç (MPa)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3} \text{ (g/mol)}^a$	PDI ^{a,b}	PSD ^c	Görünüş ^d
15	96.54	75.0	2.68	--	Beyaz katı
20	90.98	66.8	2.87	--	Beyaz katı
25	84.52	66.0	2.51	1.162	Beyaz toz
30	84.08	58.2	2.39	1.187	Beyaz toz
35	84.27	28.9	2.06	1.082	Beyaz toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

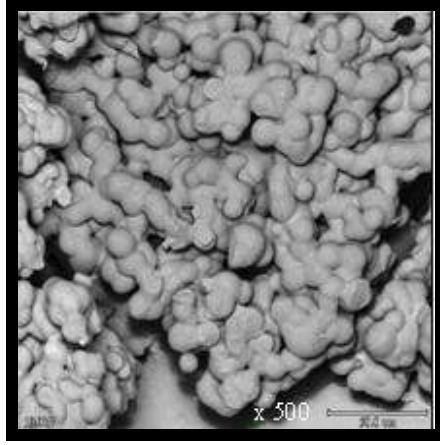
^c PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^d Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

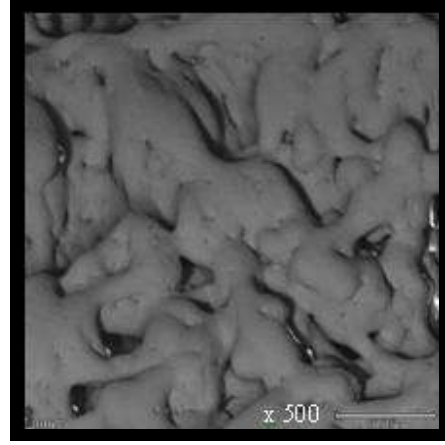


Şekil 6.39 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin polimerizasyon basıncına bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 65°C, %5 Clariant Nuva HPC, % 1 AIBN, 24 saat)

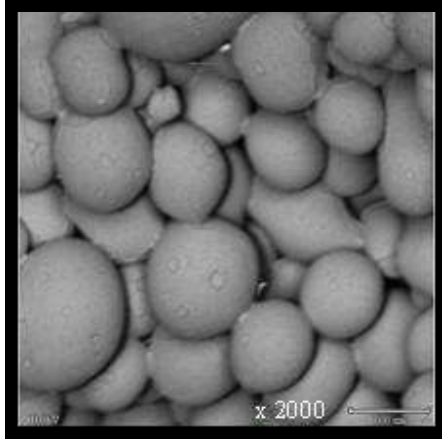
Clariant Nuva HPC ile yapılan deneylerde reaksiyon basıncı verimi azaltma yönünde bir etki göstermiştir. Molekül ağırlığı da buna bağlı olarak azalmıştır (Çizelge 6.16, Şekil 6.39). 15 ve 20 MPa deneylerinde oluşan küresel yapının üzerini surfaktan kaplamıştır. 25 MPa basınçtan sonra küresel oluşumlar söz konusu olmuştur (Şekil 6.40).



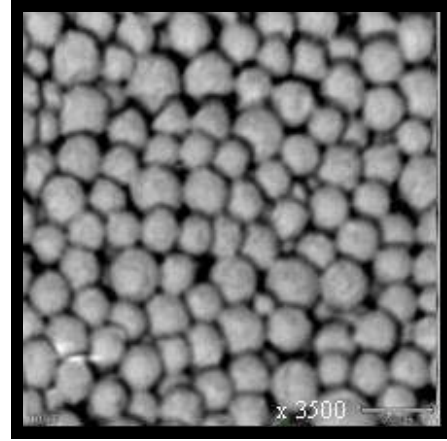
(a)



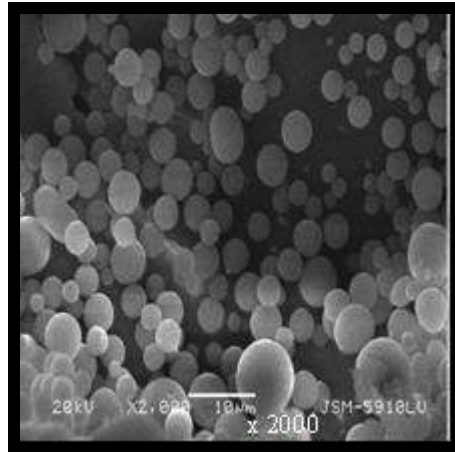
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 6.40 Polimetil metakrilatın değişik basınçlar için SEM görüntüleri (a) 15 MPa, (b) 20 MPa, (c) 25 MPa, (d) 30 MPa, (e) 35 MPa (Polimerizasyon koşulları: % 5 Clariant Nuva HPC, % 1 AIBN, 65°C, 24 saat)

Çizelge 6.17 Clariant Nuva HPC derişiminin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi
(Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 24 saat)

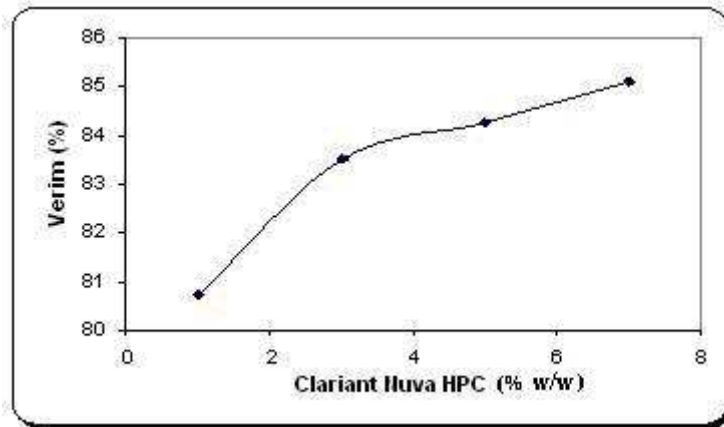
Clariant Nuva HPC (%)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3} (\text{g/mol})^a$	PDI ^{a,b}	PSD ^c	Görünüş ^d
1	80.71	38.4	3.04	1.216	Beyaz toz
3	83.52	37.6	3.14	1.183	Beyaz toz
5	84.27	28.9	2.06	1.082	Beyaz toz
7	85.10	50.8	2.34	1.487	Beyaz toz

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

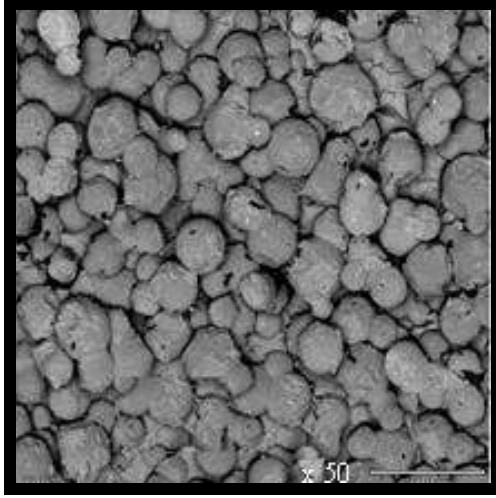
^c PSD=Tanecik Boyutu Dağılımının Dispersite İndeksi: $\overline{d}_w / \overline{d}_n$

^d Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

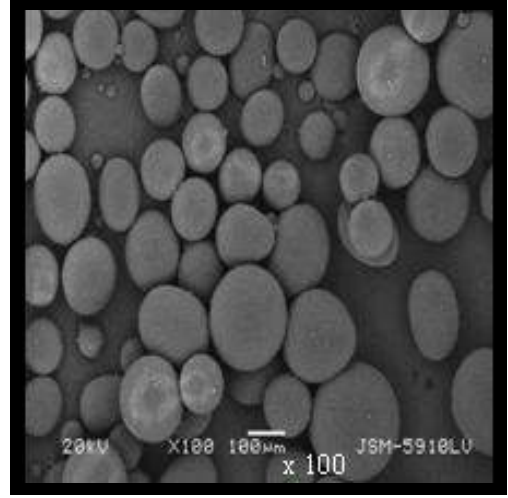


Şekil 6.41 Metil metakrilat polimerizasyonunda verimin Clariant Nuva HPC derişimine bağı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat)

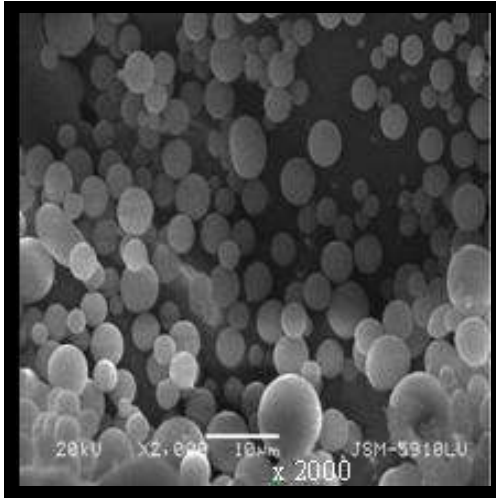
Clariant Nuva HPC derişimi arttıkça verim de artmıştır. Fakat molekül ağırlığı değerlerinde dalgalanma söz konusudur. En yüksek molekül ağırlığı % 7 derişimde elde edilmiştir. % 1-7 derişimlerde elde edilen polimerler beyaz toz şeklinde elde edilmiştir (Çizelge 6.17, Şekil 6.41). Diğer SEM görüntülerinden farklı olarak % 7 derişimde irili ufaklı küreler meydana gelmiştir (Şekil 6.42).



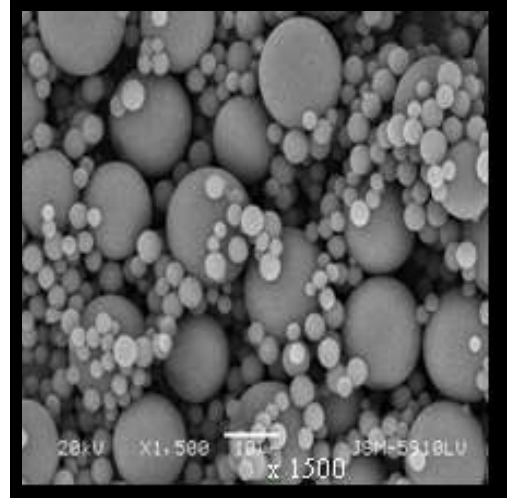
(a)



(b)

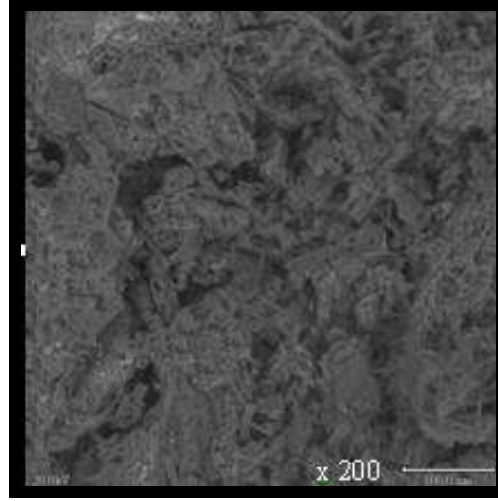


(c)



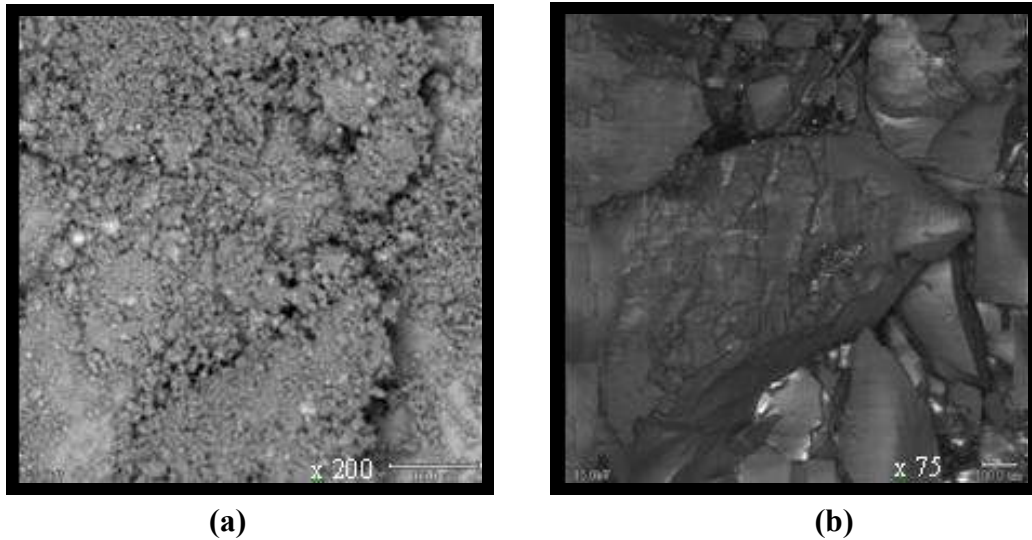
(d)

Şekil 6.42 Polimetil metakrilatın değişik Clariant Nuva HPC derişimleri için SEM görüntüleri (a) % 1, (b) % 3, (c) % 5, (d) % 7 (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 24 saat)

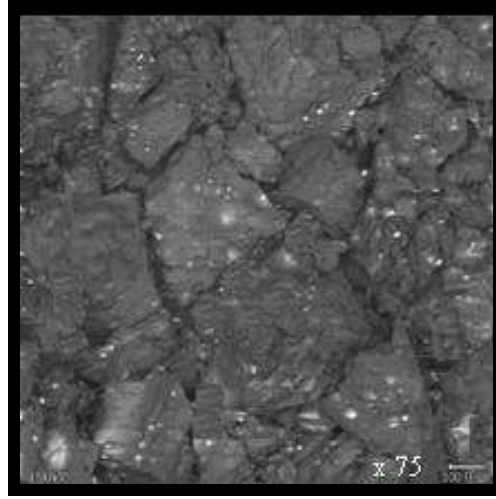


Şekil 6.43 Polistiren SEM görüntüsü (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 24 saat, % 20 Clariant Nuva DT)

Clariant Nuva DT ve Clariant Nuva HPC surfaktanı kullanılarak gerçekleştirilen stiren polimerizasyonunda, verimler % 40'ın altındadır. Bu nedenle öncelikle surfaktan derişimi artırılarak, daha sonra polimerizasyon süresi arttırılarak denemeler yapılmıştır. Gerek verim değerleri (% 40'ın altında), gerekse SEM görüntüleri incelendiğinde verimde bir artış ve küresel bir yapı elde etmek mümkün olmamıştır. Bu açıdan Clariant Nuva DT ve Clariant Nuva HPC surfaktanı sadece metil metakrilat polimerizasyonunda kullanılmıştır (Şekil 6.43-6.45).



Şekil 6.44 Polistirenin 2 değişik polimerizasyon süresi için SEM görüntüleri (a) 4 saat, (b) 24 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, % 5 Clariant Nuva DT)



Şekil 6.45 Polistiren SEM görüntüsü (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, 24 saat, % 5 Clariant Nuva HPC)

Clariant Nuva DT ve Clariant Nuva HPC ticari surfaktanlarının kimyasal formüllerinin bilinmemesine karşın, gerek bu surfaktanların gerekse bu surfaktanlar varlığında elde edilen polimerlerin TGA analizleri yapılarak yalnızca bozunma sıcaklıkları tespit edilebilmiştir. Surfaktanın yapısında bozunan maddelerin bozunma sıcaklıkları ile PMMA'nın bozunma sıcaklıkları birbirine çok yakın olduğu için, surfaktan varlığında elde edilen polimerin TGA eğrisinde bir örtüşme söz konusudur. Clariant Nuva DT kullanılarak elde edilen PMMA'nın bozunma sıcaklığı 264, 299 ve 358°C olmak üzere 3 farklı bozunma göstermiş ve 399°C'ye kadar bozunma devam etmiştir. Clariant Nuva HPC kullanılarak elde edilen PMMA'nın bozunma sıcaklığı 259 ve 353°C olmak üzere 2 farklı bozunma göstermiş ve bozunma 402°C'ye kadar sürmüştür (Bkz. Şekil Ek 3.1-3.4).

% 5 derişimde p(HDFDA-co-SiMA) varlığında yapılan stiren polimerizasyonu deneylerine ek olarak karşılaştırma yapmak amacıyla % 1 derişimde p(HDFDA-co-SiMA) kullanılarak 24, 36, 48 saat deneyleri yapılmıştır. Polimerizasyon süresinin artması ile verimde küçük bir artış görülürken, molekül ağırlığında derişim olmamıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen polimer ürün, yapışkan katı şeklindedir. Verimde büyük bir artışın olmaması, derişim etkisinin önemli olduğunu göstermektedir. Böylelikle % 1 Krytox 157FSL deneyleri ile de karşılaştırma imkanı oluşmuştur. % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 36 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA) koşullarında elde edilen verim $\approx$ % 80 iken, aynı koşullarda p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı % 1 derişimde kullanıldığı zaman, verim $\approx$ % 20'ye düşmektedir. Aynı koşullarda, % 1 Krytox 157FSL kullanıldığı durumda da verim değeri $\approx$ % 50 olmaktadır (Çizelge 6.18).

Çizelge 6.18 Polimerizasyon süresinin stiren polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 1 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C)

Süre (saat)	Verim (%)	$\overline{M}_n$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	Görünüş ^c
24	16.14	8250	1.39	Yapışkan katı
36	20.91	6160	1.46	Yapışkan katı
48	26.83	6794	1.57	Yapışkan katı

^a GPC ile tespit edilmiştir.

^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

Stiren polimerizasyonuna benzer olarak % 5 derişimde p(HDFDA-co-SiMA) varlığında yapılan metil metakrilat polimerizasyonu deneylerine ek olarak karşılaştırma yapmak amacıyla % 1 derişimde p(HDFDA-co-SiMA) kullanılarak 12, 24, 36 saat deneyleri yapılmıştır. % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, 12 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA) koşullarında elde edilen verim $\approx$ % 90 iken, aynı koşullarda p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı % 1 derişimde kullanıldığı zaman, verim $\approx$ % 67'ye düşmektedir. Aynı koşullarda, % 1 Krytox 157FSL kullanıldığı durumda da verim değeri $\approx$ % 43 olmaktadır (Çizelge 6.19).

Çizelge 6.19 Polimerizasyon süresinin metil metakrilat polimerizasyonuna etkisi (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, % 1 p(HDFDA-co-SiMA), 35 MPa, 65°C)

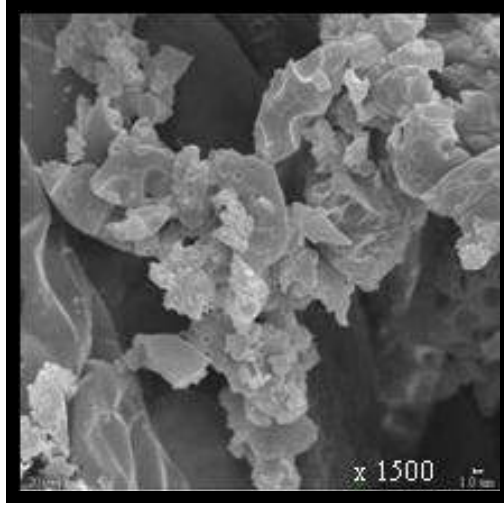
Süre (saat)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	PDI ^{a,b}	Görünüş ^c
12	67.27	71.3	2.52	Yapışkan katı
24	77.71	121.0	2.92	Yapışkan katı
36	80.68	138.0	1.29	Yapışkan katı

^a GPC ile tespit edilmiştir.

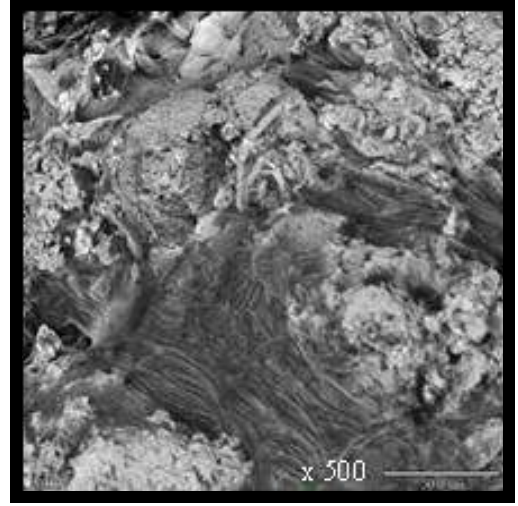
^b PDI = Polidispersite İndeksi: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

^c Reaktör içinden gazın boşaltılması sonucu polimerin görünüşü

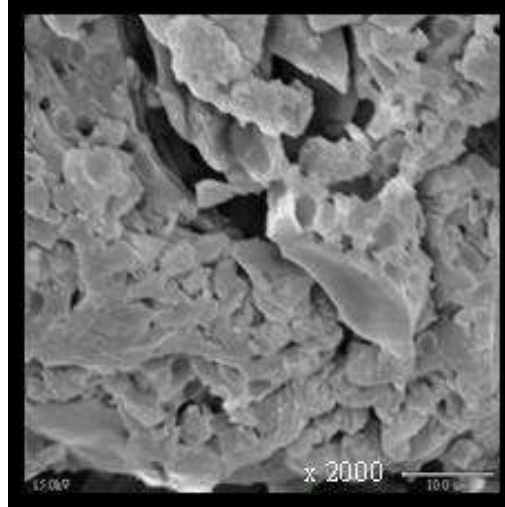
Karşılaştırma amacıyla % 5 oranında kullanılan surfaktan oranı %1'e azaltılarak stiren ve metil metakrilat polimerizasyonu sonuçları değerlendirilmiştir. % 1 surfaktan kullanıldığı durumda polimetil metakrilat için 48 saatlik polimerizasyon süresinden sonra, polistiren için 12 saatten sonra küre oluşumu başlamıştır. Metil metakrilat polimerizasyonunda 24 saatlik reaksiyonda surfaktan, oluşan küre taneciklerinin üzerini kaplamıştır. 36 saatte ise yer yer kitle ve küre oluşumları daha net olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.46, 6.47).



(a)

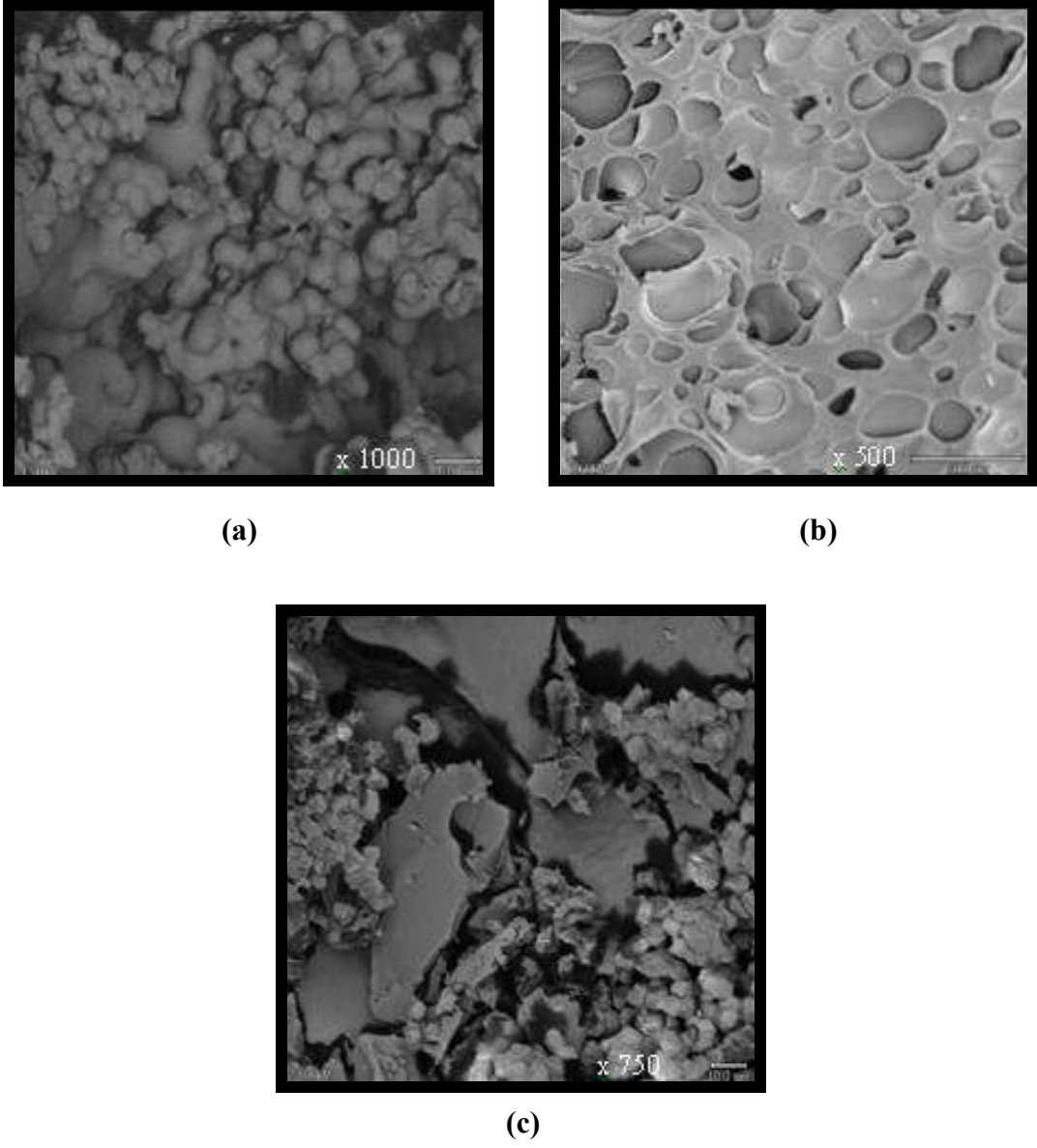


(b)



(c)

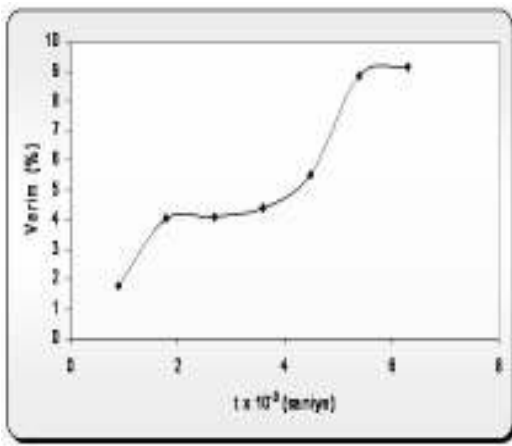
Şekil 6.46 Polistirenin değişik polimerizasyon süreleri için SEM görüntüleri (a) 24 saat, (b) 36 saat, (c) 48 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, % 1 p(HDFDA-co-SiMA))



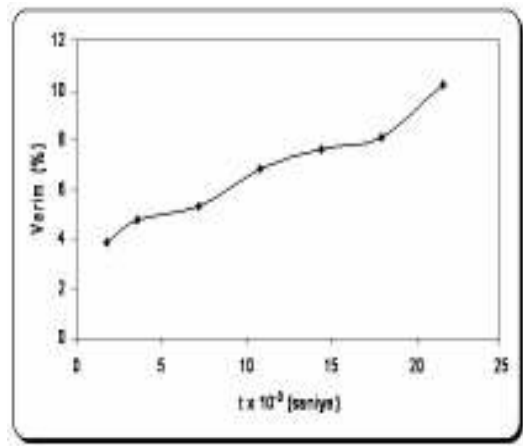
Şekil 6.47 Polimetil metakrilatın değişik polimerizasyon süreleri için SEM görüntüleri (a) 12 saat, (b) 24 saat, (c) 36 saat (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 65°C, 35 MPa, % 1 p(HDFDA-co-SiMA))

6.3 Süperkritik CO₂ Ortamında Yapılan Kinetik Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanı varlığında metil metakrilat ve stiren monomerlerinin, scCO₂ ortamında, homojen fazda dispersiyon polimerizasyonlarının kinetiği incelenmiştir. Kinetik çalışma kapsamında, metil metakrilat için 15-105 dakika reaksiyon süresi aralığında, stiren için 30-360 dakika aralığında çalışılmıştır. Verimin %10 olduğu değerin altındaki reaksiyon sürelerinde çalışılarak, başlatıcı derişiminin reaksiyon süresince değişmediği kabul edilmiştir (Şekil 6.48). Buna bağlı olarak her bir monomer için reaksiyon derecesi, hız sabiti ve reaksiyon denklemi bulunmuştur. Bu reaksiyon çalışmasının sonucunda elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları tespit edilerek morfolojileri incelenmiştir.



(a)



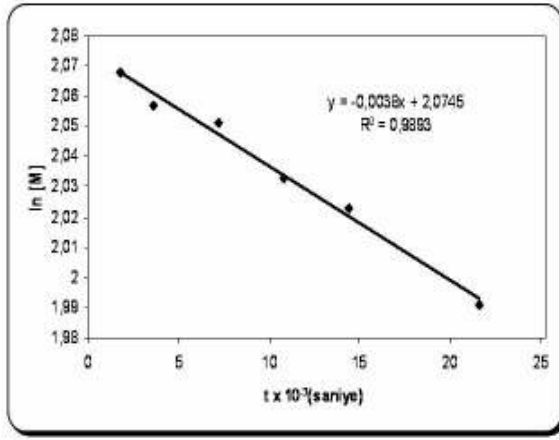
(b)

Şekil 6.48 Reaksiyon süresinin verime etkisi (a) Polimetil metakrilat, (b) Polistiren (Baran Acaralı ve Dinçer, 2007)

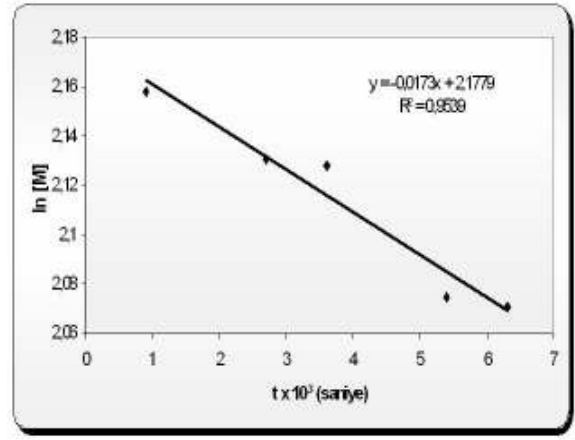
Kinetik deneylerinde (6.4) ve (6.5) denklemleriyle verilen hız denklemleri aşağıda kullanılmıştır. Bu denklemlerde, R_p =polimerizasyon hızını (mol/l.sn); k =hız sabitini; $[M]$ =monomer derişimini (mol/l); $[M]_0$ =monomerin başlangıç derişimini (mol/l); $[I]$ =Başlatıcı derişimini (mol/l); $[I]_0$ =başlatıcının başlangıçtaki derişimini (mol/l) ve t =zamanı (sn) ifade etmektedir.

$$R_p = k[M][I]^{1/2} \quad (6.4)$$

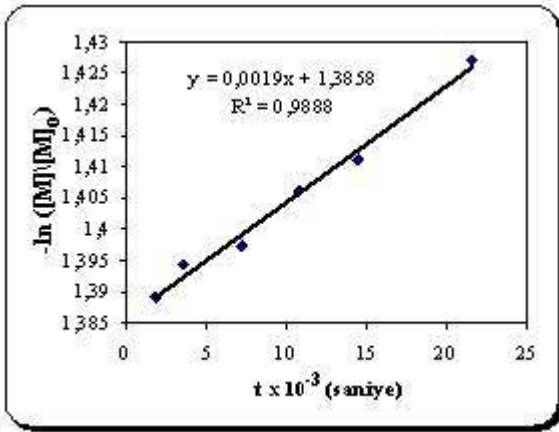
$$-\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = k[I]_0^{(1/2)}t \quad (6.5)$$



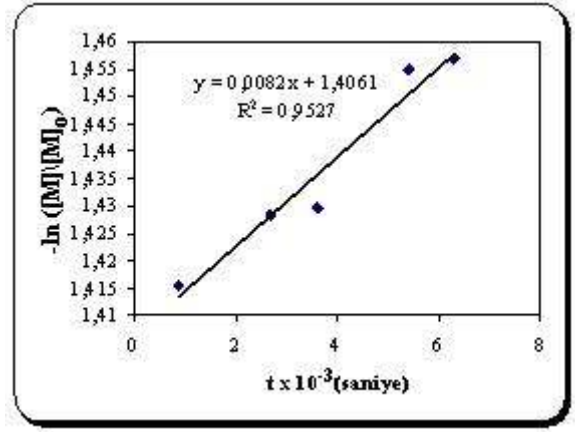
(a)



(b)



(a)



(b)

Şekil 6.49 Logaritmik olarak (a) Stiren, (b) Metil metakrilat derişiminin zamanla değişimi (Baran Acaralı ve Dinçer, 2007)

Hız denklemlerinden yararlanarak her iki monomer için hız sabitleri (k) bulunmuştur. Bu değerler, metil metakrilat için $k=4.307 \times 10^{-4}$, stiren için ise $k=1.077 \times 10^{-4}$ 'dir (Şekil 6.49). Bu değerler, metil metakrilat polimerizasyonunun stiren polimerizasyonuna oranla yaklaşık 4 kat hızlı olduğunu göstermektedir. Stiren ile yapılan polimerizasyon deneylerinde optimum reaksiyon süresi 36 saat bulunurken, metil metakrilat için 12 saat olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla optimum reaksiyon süresi, metil metakrilatta 3 kat daha düşüktür. Sonuç olarak, hız sabitleriyle optimum reaksiyon süreleri arasında belli bir uyum vardır.

Kinetik deneylerinde hız sabitlerinden sonra, polimerizasyon hızları hesaplanmıştır (Hazer, 1978). Diğer aşamada sayı ortalamalı molekül ağırlığının tekrarlanan monomer biriminin molekül ağırlığına oranı ile polimerizasyon derecesi bulunmuştur. Bu verilerden yararlanarak her iki monomer için ayrı ayrı monomere zincir transfer sabitleri hesaplanarak, metil metakrilat için bu değer 0.0023 bulunurken, stiren için 0.0136 elde edilmiştir. Literatür (Baysal, 1981) ile karşılaştırıldığında elde edilen sonuçlar, süperkritik CO₂ ortamında monomere zincir transferinin, yığın polimerizasyonuna göre 100 kat daha büyük olduğudur.

$$R_p = \left[\left(\frac{x}{t} \right) \times \left(\frac{d}{M_0} \right) \right] \times 1000 \quad (6.6)$$

(6.6) denkleminde, x = dönüşüm (%), t = zaman (saniye), d = yoğunluk (g/ml) ifadelerini temsil etmektedir.

$$\bar{P}_n = \bar{M}_n / M_0 \quad (6.7)$$

(6.7) denkleminde $\bar{M}_n$ = sayı ortalamalı molekül ağırlığını (g/mol), M_0 = tekrarlanan monomer biriminin molekül ağırlığını (g/mol), $\bar{P}_n$ = Polimerizasyon derecesini ifade etmektedir.

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_{tr,m} + (A \times R_p) / [M]^2 \quad (6.8)$$

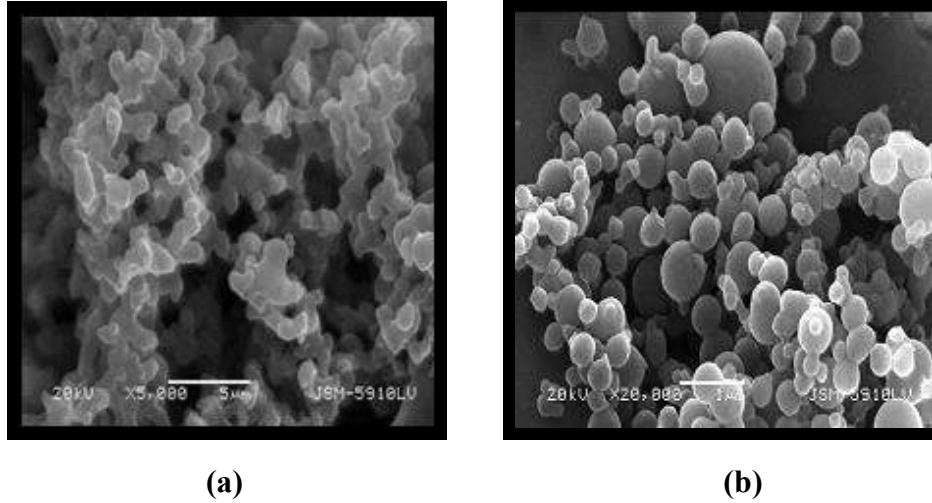
(6.8) denkleminde, $C_{tr,m}$ = monomere zincir transfer sabiti, A = sabit, R_p = polimerizasyon hızı (mol/l.t.sn), [M] = monomer derişimi (mol/l) olarak verilmiştir.

Polimetil metakrilat için polimerizasyon derecesi ($\bar{P}_n$), 149.40-179.62 aralığında değişmekte iken, polistiren için 61.70-73.99 aralığında değişmektedir.

Şekil 6.50’de reaksiyon kinetiği çalışmasında yapılan en yüksek verim değerlerinin elde edildiği polimerlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Küresel polimer tanecik oluşumunun başladığı görülmektedir.

Polimerizasyon süresine bağlı olarak verim değerleri de % olarak artış göstermiştir. Bu reaksiyon çalışmasında verimin % 10 olduğu değerlerin altında çalışılmıştır. Polimerizasyon

süresinin artışı, molekül ağırlığı üzerine etkili olmamıştır. Ortalama olarak molekül ağırlığı polimetil metakrilat için 16000 civarında iken, polistiren için 6500 dolaylarındadır. Reaktör dibinden alınan polimer sıvı şeklindedir. Bu nedenle verim de düşük olmuştur (Çizelge 6.20).



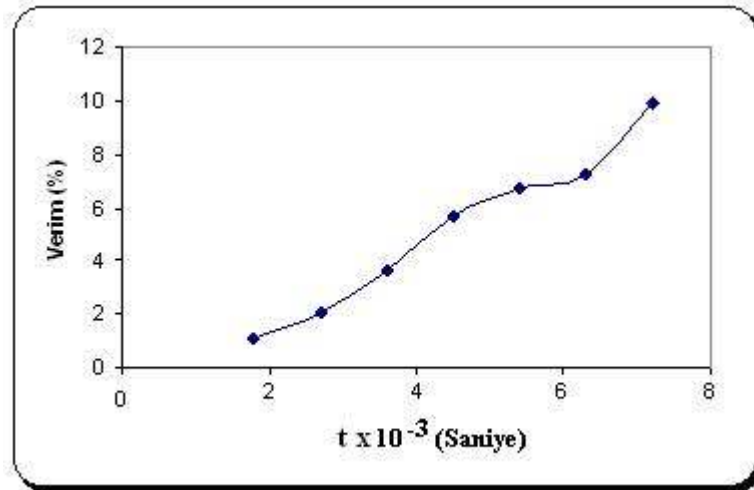
Şekil 6.50 (a) Polimetil metakrilatın SEM görüntüsü (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 2 saat), (b) Polistiren SEM görüntüsü (Polimerizasyon koşulları: % 1 AIBN, 35 MPa, 65°C, % 5 p(HDFDA-co-SiMA), 6 saat) (Baran Acaralı ve Dinçer, 2007)

Clariant Nuva DT surfaktanı kullanılarak elde edilen polimetil metakrilat için polimerizasyon derecesi, 220.73-282.94 aralığında değişmektedir. Molekül ağırlığı ortalama olarak 25 000 g/mol civarındadır. Reaksiyon süresinin artmasına bağlı olarak molekül ağırlığı önemli ölçüde değişmemiştir. Fakat, reaksiyon süresinin düşük olmasından kaynaklı olarak elde edilen ürün sert katı şeklinde olmuştur (Çizelge 6.20).

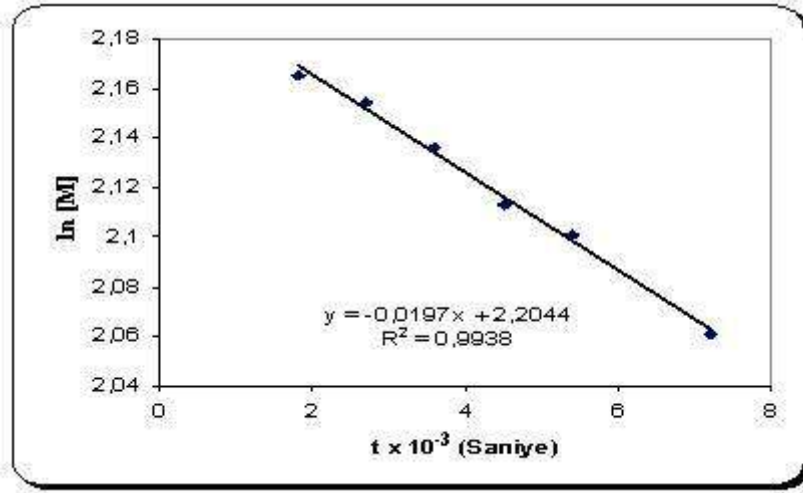
Çizelge 6.20 Clariant Nuva DT surfaktanı ile metil metakrilat polimerizasyonuna yönelik yapılan kinetik deney sonuçları (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, %1 AIBN, %5 Clariant Nuva DT)

No	Reaksiyon süresi (sn)	Verim (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}(\text{g/mol})$	PDI	Görünüş
1	1800	1.14	24.9	3.21	Sert katı
2	2700	2.08	22.1	1.29	Sert katı
3	3600	3.67	25.1	2.38	Sert katı
4	4500	5.63	25.6	1.57	Sert katı
5	5400	6.68	28.3	2.06	Sert katı
6	6300	7.23	23.6	1.54	Sert katı
7	7200	9.94	28.2	2.07	Sert katı

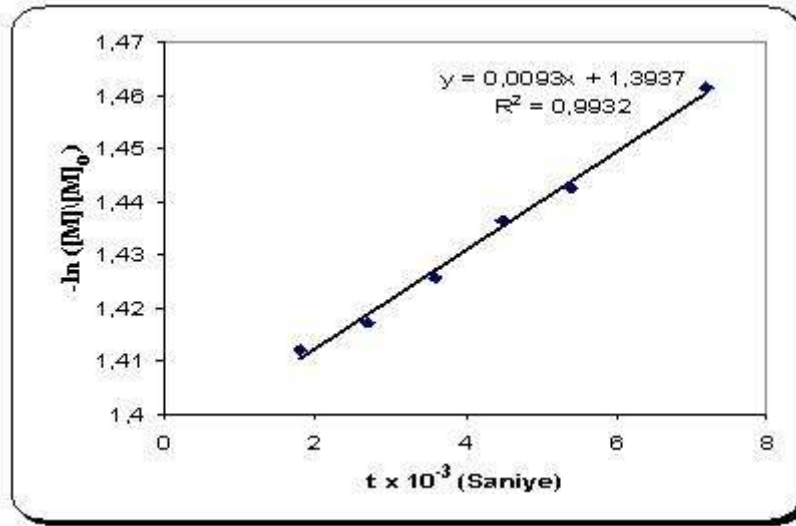
Clariant Nuva DT surfaktanı kullanarak yapılan kinetik çalışmada, verimin % 10 değerinin altında olduğu koşullarda 1800 sn ile 7200 sn aralığında yapılan deneylerde reaksiyon süresinin artışına bağlı olarak verimin de artış gösterdiği görülmüştür. Bu reaksiyonun derecesi 1. derece olarak tespit edilmiştir. Hız denklemlerinden (6.4, 6.5) yararlanarak metil metakrilat için hız sabiti bulunmuştur. Bu değer, $k=0.5$ 'tir. Bu verilerden yararlanarak metil metakrilat için monomere zincir transfer sabiti, (6.6)-(6.8) denklemlerinden hesaplanarak, 0.0032 olarak bulunmuştur (Şekil 6.51-6.53).



Şekil 6.51 Polimetil metakrilat veriminin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, %1 AIBN, %5 Clariant Nuva DT)



Şekil 6.52 Metil metakrilat derişiminin zamanla değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, %1 AIBN, %5 Clariant Nuva DT)



Şekil 6.53 Logaritmik olarak metil metakrilat derişiminin zamanla değişimi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, % 5 Clariant Nuva DT)

Sonuç olarak, p(HFDA-co-SiMA) varlığında metil metakrilat monomeri kullanılarak yapılan kinetik çalışmada hesaplanan monomere zincir transfer sabiti, Clariant Nuva DT surfaktanı varlığında yapılan çalışma sonucunda hesaplanan monomere zincir transferi sabitinden daha düşük elde edilmiştir.

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

7.1 Sonuç

Polimerizasyon deneylerinde başlatıcı ve surfaktan derişimi ile basınç ve polimerizasyon süresinin polimerizasyon verimine, molekül ağırlığı dağılımına, polimer yapısına ve morfolojisine etkileri çeşitli analitik teknikler kullanılarak incelenmiştir.

Öncelikle, uygulanacak minimum reaksiyon basınçlarını belirlemek için 105 ml hacimli ve gözetleme pencereci paslanmaz çelikten yapılmış bir reaktör içinde metil metakrilat ve stiren monomerleriyle bulutlanma noktası deneyleri yapılmıştır. Daha sonra, sentezlenen surfaktanın [p(HDFDA-co-SiMA)] çeşitli analizlerle yapısı belirlenmiştir. Bu surfaktan kullanılarak elde edilen polimerlerin IR spektrumları incelendiğinde p(HDFDA-co-SiMA)'nin polimer üzerinde fiziksel adsorbsiyon görevini gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Kullanılan ticari Clariant Nuva DT ve Clariant Nuva HPC surfaktanlarının flor içerikleri sentezlenen p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının flor içeriğinden daha düşüktür. Bir diğeri ticari surfaktan olan Krytox 157FSL'nin ise flor içeriği gerek Clariant Nuva surfaktanlarından gerekse sentezlenen surfaktanlarınkinden daha yüksektir. Elde edilen verim sonuçlarında en düşük verimlerin, Krytox 157FSL kullanılarak elde edilmesinin sebebi, IR analizlerinin değerlendirilmesinin sonucu olarak bu surfaktanın, bir miktar yapıya girmesinden kaynaklanmaktadır. Sentezlenen surfaktanın ve ticari surfaktanların herbirinin bulutlanma noktaları belirlenerek polimerizasyon karışımını yansıtmaları amacıyla monomer+surfaktan karışımları için de bulutlanma noktası deneyleri yapılmıştır. Surfaktan kullanılmaksızın MMA (%20 v/v) + CO₂ bulutlanma noktası basıncı 65°C sıcaklık için 10.6 MPa iken stiren (% 20 v/v) + CO₂ için bulutlanma noktası basıncı 17.6 MPa olarak tespit edilmiştir. Bulutlanma deneylerinin sonucu olarak, p(HDFDA-co-SiMA) (% 1 w/v) surfaktanı 27.5 MPa basınçta çözünürken, bunun yanı sıra, monomer+surfaktan karışımı 15 MPa basıncın altında çözünmektedir. Clariant Nuva surfaktanları (% 5) yaklaşık 30-34 MPa basınç aralığında; monomer+surfaktan karışımı ise 32 MPa basınç değerinde çözünmektedir. Krytox 157FSL (% 10) surfaktanı ise 20 MPa basıncın altında çözünmektedir. Bulutlanma deneyleri sonrasında monomerlerin, surfaktanların ve monomer+surfaktan karışımının sonucu olarak minimum çözünme basınçları tespit edildikten sonra polimerizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Metil metakrilat ve stirenin dispersiyon polimerizasyonları, scCO₂ ortamında, ayrı ayrı surfaktanlar kullanılarak, AIBN başlatıcı varlığında, 40 ml hacimli bir paslanmaz çelik reaktör

içinde 65°C sıcaklıkta ve 15-40 MPa basınç aralığında gerçekleştirilmiştir. Gerek hesaplanan verim sonuçlarından, gerekse polimerlerin morfolojisinden yararlanarak optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Bu çalışma koşulları belirlenirken öncelikle reaksiyon süresi için optimum koşul belirlenip ardından optimum reaksiyon basıncı ve optimum surfaktan derişimi tespit edilmiştir. Tarama deneylerinden optimum basınç olarak 35 MPa bulunmuştur. Reaksiyon süreleri 4-48 saat arasında tutulmuş ve değişik surfaktanlarla farklı optimum reaksiyon süreleri (12-36 saat) elde edilmiştir. Ürün üzerindeki başlatıcı derişiminin etkisi, % 1-20 (w/w) aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Ancak diğer deneylerde ise % 1 (w/w) derişimi kullanılmıştır. Surfaktan derişiminin etkisi, % 0-20 (w/w) aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Diğer deneylerde ise genelde % 5 derişimi kullanılmıştır. Tarama çalışmalarında molekül ağırlığı 1000-140 000 g/mol, tanecik büyüklüğü dağılımları ise 1-2.5 µm aralığında elde edilmiştir.

Optimum reaksiyon koşullarında, polimetil metakrilat (PMMA) ve polistirenin (PS) her birisinin verimine, tanecik boyutu dağılımına ve morfolojisine surfaktanların olumlu etkileri şu sıralama ile azalmıştır: p(HDFDA-co-SiMA) > Clariant Nuva surfaktanları > Krytox 157FSL. Ancak, polimetil metakrilat verimleri bütün surfaktanlar için polistirenden daha yüksek bulunmuştur. Optimum reaksiyon koşullarında kuru, beyaz toz şeklinde ve küresel yapıda elde edilen PMMA ve PS verimleri % 85-95 aralığındadır. p(HDFDA-co-SiMA) ile elde edilen polistiren partiküllerinin dağılımı homojendir. Surfaktan derişimi, polimerizasyon süresi ve basıncın artışına bağlı olarak, verim ve molekül ağırlığı artmıştır. Tanecik çapı 2-10 µm'dir.

Clariant Nuva surfaktanlarının IR spektrumları, bu surfaktanları kullanarak elde edilen polimerlerin IR spektrumları ile karşılaştırıldığında, surfaktanın yapısında var olan O-H pikinin, elde edilen PMMA'nın IR spektrumunda daha az şiddetli olduğu, bundan dolayı metil metakrilatın surfaktana göre daha baskın olduğu ve absorbsiyon olmadığı, bunun yanı sıra surfaktanın fiziksel adsorbsiyon görevi gördüğü gözlenmiştir. % 10 civarında flor içeren Clariant Nuva surfaktanları ticari olduklarından ve herhangi bir çözücüde çözünmediklerinden yapıları tam olarak tespit edilememiştir. Bu tür surfaktanlar varlığında yapılan polimerizasyon reaksiyonlarında genel olarak kuru, beyaz toz yapısında küresel morfolojiye sahip polimerler elde edilmiştir. Bu surfaktanlar için optimum polimerizasyon süresi 24 saat olarak tespit edilmiş ve polimerizasyon süresi, basınç ve surfaktan derişimi artışına bağlı olarak verimin arttığı gözlenmiştir.

Karboksilik sonlu perfloropolieter yapısındaki Krytox 157FSL surfaktanı, yapılan

polimerizasyon deneylerinin IR spektrumları ile karşılaştırıldığında, surfaktanın orjinal IR spektrumlarında meydana gelen örtüşmeden dolayı fiziksel adsorbsiyonun yanı sıra bu surfaktanın, polimerin yapısına katıldığı sonucuna varılmıştır. Krytox 157FSL surfaktanı ile yapılan polimerizasyon deneylerinin sonucunda optimum polimerizasyon süresi 36 saat, reaksiyon basıncı 35 MPa, surfaktan derişimi % 10 olarak tespit edilmiştir. Bu surfaktan varlığında başlatıcı (AIBN) derişiminin artması ile polimerizasyon verimlerinin yükseldiği gözlenmiştir. Buna karşın, PS molekül ağırlıklarının azaldığı gözlenmiştir. Polimerizasyon süresinin artması polimerizasyon verimlerini artırmıştır. PS molekül ağırlığı da artmıştır. Surfaktan olarak kullanılan Krytox 157 FSL, küresel polistiren taneciklerinin elde edilmesini sağlamıştır. Krytox 157 FSL'in derişiminin artması ile oluşan küresel polistiren taneciklerinin boyutu küçülmekte ve reaksiyon verimleri artmakta ancak polimer molekül ağırlıkları etkilenmemektedir. scCO₂ ortamında Krytox 157 FSL'in karboksil grubunun stirenin polimerizasyonunda yeterli sterik stabilizasyonu sağlayamaması nedeniyle yüksek molekül ağırlıklı polistiren elde edilemediği sonucuna varılmıştır.

Son olarak, polimerizasyon kinetiği çalışması yapılmıştır. Polimerizasyon süresine bağlı olarak verim değerleri de % olarak artış göstermiştir. 15-360 dakika aralığındaki reaksiyon sürelerinde ve % 10'un altındaki verimlerde reaksiyon derecesi, hız sabiti ve reaksiyon hız denklemi belirlenerek polimerizasyon kinetiği incelenmiş ve bu koşullarda elde edilen ürünlerin molekül ağırlıkları ve morfolojileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kinetik çalışma da sonucunda, polimerizasyon süresinin artışının, molekül ağırlığı üzerine etkili olmadığı görülmüştür. Ortalama olarak molekül ağırlığı polimetil metakrilat için 16 000 g/mol civarında iken, polistiren için 6500 g/mol dolaylarındadır. Reaktör dibinden alınan polimer sıvı şeklindedir. Burada, reaksiyonun derecesi, hız sabiti, polimerizasyon dereceleri ve monomere zincir transfer sabitleri hesaplanmış ve ardından literatür (Baysal, 1981) ile karşılaştırıldığında elde edilen sonuç, süperkritik CO₂ ortamında p(HDFDA-co-SiMA) varlığında monomere zincir transferinin, yığın polimerizasyonuna göre 100 kat daha büyük olduğu görülmüştür. Bulunan hız sabitlerine bakılarak, metil metakrilat polimerizasyonunun stiren polimerizasyonuna oranla yaklaşık 4 kat hızlı olduğu söylenebilir. Stiren ile yapılan polimerizasyon deneylerinde optimum polimerizasyon süresi 36 saat bulunurken, metil metakrilat için 12 saat olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla optimum polimerizasyon süresi, metil metakrilatta 3 kat daha düşüktür. Sonuç olarak, hız sabitleriyle optimum reaksiyon süreleri arasında belli bir uyum vardır. Buna ek olarak, p(HDFDA-co-SiMA) varlığında metil metakrilat monomeri kullanılarak yapılan kinetik çalışmada hesaplanan monomere zincir transfer sabiti, Clariant Nuva DT surfaktanı varlığında yapılan çalışma sonucunda hesaplanan

monomere zincir transferi sabitinden daha düşük elde edilmiştir. Bu durum, polimerizasyon hız farklılığından kaynaklanmaktadır.

7.2 Öneriler

Süperkritik akışkan teknolojisi, çevre dostu, ekonomik olan ve kolay bulunabilen çözücülerle çalışılabilmesi dolayısıyla geleneksel yöntemlerle yapılan birçok ayırma işleminin yerini almaktadır.

Süperkritik akışkan teknolojisinde yüksek basınçlar uygulanması dolayısıyla endüstriyel boyuttaki tasarıma özel bir itina göstermek gerekmektedir. Burada kullanılan yüksek basınç ekipmanları paslanmaz çelikten yapılmış olup oldukça pahalı sistemlerdir. Sistemle ilgili bir problem olduğu durumda, bakım onarım giderlerinin oldukça yüksek olması ve emniyet önlemlerinin üst düzeyde olması gereği göz önüne alındığında zorlu bir çalışma olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Endüstriyel açıdan bir tesis kurulabilmesi için ise modelleme ve tasarım çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

scCO₂ ortamında çok yüksek sıcaklıklarda çalışmak, yüksek basınç ekipman bağlantılarında risk oluşturabileceğinden genellikle polimerizasyon çalışmalarında başlatıcının bozulduğu sıcaklığın üzerindeki minimum bir sıcaklıkta çalışmak bu çalışmada görüldüğü gibi daha avantajlı olacaktır.

Polimerizasyonlarda verimi arttırmak, küresel yapıda toz ürün elde etmek için surfaktan kullanımı oldukça önem taşımaktadır. Bu çalışmada, gerek sentezlenen ($\approx$ % 52 F), gerekse ticari olarak kullanılan Clariant Nuva surfaktanları ($\approx$ % 10 F) ve Krytox 157FSL ($\approx$ % 85 F) içeriklidir. Flor içerikli surfaktanların scCO₂ ortamında çözünürlüğü yüksek olduğundan bu tür surfaktanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, flor içerikli surfaktanların maliyeti oldukça yüksek ve karakterizasyonları hayli zordur. Bu tür surfaktanları çözebilecek bir çözücü bulmak hayli güçtür. Son yıllarda karakterizasyonu daha kolay olan flor içermeyen surfaktanlar [poly(SiMA-co-DMAEMA) gibi] polimerizasyon çalışmalarında kullanılmaya başlanmıştır (Yuvaraj vd., 2007a). Dolayısıyla gelecekteki çalışmalarda, PMMA ve PS polimerizasyonlarında flor içermeyen ve scCO₂ içinde iyi çözünen surfaktanların sentezlenerek kullanılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Ajzenberg, N., Trabelsi, F. ve Recasens, F., (2000), "What's New in Industrial Polymerization with Supercritical Solvents? A Short Review", *Chemical Engineering Technology*, 23 (10): 829-839.
- Akar, A., (1982), *Polimer Kimyasına Giriş*, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- Akgün, M., Deniz, S., Baran, N., Uzun, N.I, Akgün, N.A. ve Dinçer, S., (2005), "Synthesis of Polydimethylsiloxane-block-polystyrene-block-polydimethylsiloxane via Polysiloxane-Based Macroazoinitiator in Supercritical CO₂", *Polymer International*, 54:374-380.
- Akgün, M., Emel, D., Baran, N., Akgün, N.A., Deniz, S. ve Dinçer, S., (2004), "Styrene-Carbon Dioxide Phase Equilibria at High Pressures", *The Journal of Supercritical Fluids*, 31 (1):27-32.
- Akgün, M., Akgün, N., Baran, N., Deniz, S. ve Dinçer, S., (2001a), "Süperkritik Akışkanlar ve Uygulama Alanları", *Kimya Teknolojileri*, 3:58-67.
- Akgün, N.A., Akgün, M. ve Dinçer, S., (2001b), "Supercritical Fluid Extraction of *Lavandula Stoechas* L. Ssp. *Cariensis* (Boiss.) Rozeria", *Journal of Essential Oil Research*, 13:143-148.
- Akgün, M., Akgün, N.A. ve Dinçer, S., (2000), "Extraction and Modelling of Lavender Flower Essential Oil Using Supercritical Carbon Dioxide", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39:473-477.
- Arai, Y., Sako, T. ve Takebayashi, Y., (2002), "Supercritical Fluids, Molecular Interactions, Physical Properties and New Applications", Springer-Verlag, New York.
- Arshady, R. ve George, M. H., (1993), "Suspension, Dispersion, and Interfacial Polycondensation—A Methodological Survey", *Polymer Engineering and Science*, 33:865–876.
- Ayaşlı, A., (1990), "Süperkritik Akışkanlar, Özellikleri ve Bir Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Uygulaması", Y.Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bahrami, M. ve Ranjbarian, S., (2007), "Production of Micro- and Nano-Composite Particles by Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, 40:263–283.
- Baran Acaralı, N. ve Dinçer, S., (2007), "Süperkritik CO₂ Ortamında Stiren ve Metil Metakrilatın Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi Üzerine Bir Araştırma", 23-27 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Baran Acaralı, N., Uzun, İ.N., Deniz, S., Sipahigil, O. ve Dinçer, S., (2006), "Süperkritik CO₂ Ortamında İlaç Yüklü Polimerik Mikropartiküllerin Hazırlanmasına Yönelik Bir Araştırma", Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Anadolu Üniversitesi, 5-8 Eylül 2006, Eskişehir.
- Baran, N., Deniz, S., Akgün, M., Uzun, N.I. ve Dinçer, S., (2005a), "Dispersion Polymerization of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide Using Monofunctional Perfluoropolyether and Silicone-containing Fluoroacrylate Stabilizers", *European Polymer Journal*, 41 (5):1159-1167.

- Baran, N., Uzun, İ.N., Deniz, S., Akgün, M. ve Dinçer, S., (2005b), “Süperkritik CO₂ Ortamında Metil Metakrilatın Polimerizasyonu”, 19. Ulusal Kimya Kongresi, Ege Üniversitesi, 30 Eylül-4 Ekim 2005, Kuşadası.
- Baran, N., (2003), “Stirenin Çözelti ve Süperkritik CO₂ Koşullarında Polimerizasyonu”, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, İstanbul.
- Baysal, B., (1981), Polimer Kimyası, Cilt 1, Polimerizasyon Reaksiyonları, ODTÜ, Ankara.
- Berber, H., (2005), “Amonyum Persülfat ile Başlatılmış Vinil Asetat-Bütül Akrilat Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, İstanbul.
- Berger, T., McGhee, B., Scherf, U. ve Steffen, W., (2000), “Polymerization of Vinylpyrrolidone in Supercritical Carbon Dioxide with a Diblock Copolymer Stabilizer”, *Macromolecules*, 33:3505-3507.
- Beşergil, B., (2003), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 13-28.
- BillMeyer, F.W., (1962), Textbook of Polymer Science, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Butte, A., Storti, G. ve Morbidelli, M., (1999), “Kinetics of Living Free Radical Polymerization”, *Chemical Engineering Science* 54: 3225-3231.
- Canelas, D.A. ve DeSimone, J.M., (1997), “Dispersion Polymerizations of Styrene in Carbon Dioxide Stabilized with Poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane)”, *Macromolecules*, 30:5673-5682.
- Canelas D.A., Betts D.E. ve DeSimone J.M., (1996), “Dispersion Polymerization of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide: Importance of Effective Surfactants”, *Macromolecules*, 29 (8):2818-2821.
- Carson, T., Lizotte, J. ve DeSimone, J.M., (2000), “Dispersion Polymerization of 1-Vinyl-2-pyrrolidone in Supercritical Carbon Dioxide”, *Macromolecules*, 33 (6):1917-1920.
- Casimiro, T., Shariati, A., Peters, C.J., Ponte, M.N. ve Ricardo, A.A., (2005), “Phase Behavior Studies of a Perfluoropolyether in High-Pressure Carbon Dioxide”, *Fluid Phase Equilibria*, 228:367–371.
- Cavin, L., Rouge, A., Meyer, T. ve Renken, A., (2000), “Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane”, *Polymer*, 41:3925–3935.
- Chatzidoukas, C., Pladis, P. ve Kiparissides, C., (2003), “Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42:743-751.
- Chern, C.S., Lin, J.J., Lin, Y.L. ve Lai, S.Z., (2006), “Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization in the Presence of Montmorillonite”, *European Polymer Journal*, 42:1033-1042.
- Christian, P., Giles, M.R., Howdle, S.M., Major, R.C. ve Hay, J.N., (2000a), “The Wall Effect: How Metal/Radical Interactions can Affect Polymerisations in Supercritical Carbon Dioxide”, *Polymer*, 41, 1251–1256.

- Christian, P., Giles, M.R., Griffiths, R.M.T., Irvine, D.J., Major, R.C. ve Howdle, S.M., (2000b), "Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using a Pseudo-Graft Stabilizer: Effect of Monomer, Initiator, and Stabilizer Concentrations", *Macromolecules*, 33 (25):9222-9227.
- Christian, P., Howdle, S.M. ve Irvine, D.J., (2000c), "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide with a Monofunctional Pseudo-Graft Stabilizer", *Macromolecules*, 33:237-239.
- Clariant, Yazılı görüşme, 2006.
- Deniz, S., Baran, N., Akgün, M., Uzun, I.N. ve Dinçer, S., (2005), "Dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide using a silicone-containing fluoroacrylate stabilizer", *Polymer International*, 54:1660-1668.
- Deniz, S., (2002), "Poli(üretan-b-akrilat) Yapısında Kopolimerlerin Sentezi ve Membran Olarak Kullanılabilme Olanaklarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- DeSimone, J.M. ve Keiper, J., (2001), "Surfactants and Self-Assembly in Carbon Dioxide", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5:333-341.
- DeSimone, J.M., Maury, E.E., Menceloğlu, Y.Z., McClain, J.B., Romack, T.R. ve Combes, J.R., (1994), "Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide", *Science*, 265: 356-359.
- DeSimone, J.M., Guan, Z. ve Elsbernd, C.S., (1992), "Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide", *Science*, 257:14, 5072.
- Dinçer, S., Baran Acaralı, N., Uzun, I.N. ve Deniz, S., (2007), "Özel Ayırma İşlemlerinde İkinci Bir Seçenek: Süperkritik Akışkan Süreçleri", *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, ISSN: 1304-7205, Sayı: 25 (2), YTÜ Matbaası, 106-128.
- Dinçer, S., Akgün, M., Akgün, N., Deniz, S., Baran, N., Emel, S.D. ve Uzun, N., (2003), "Süperkritik Akışkan Uygulamaları", Çağrılı tebliğ, 17. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul Üniversitesi, 8-11 Eylül 2003, İstanbul.
- Dinçer, S., Akgün, N., Akgün, M. ve Akgerman, A., (1998), "An Overview of Supercritical Fluid Extraction", *Proc., World Conference and Exhibition on Oilseed and Edible Oils Processing: Emerging Technologies, Current Practices, Quality Control, Technology Transfer and Environmental Issues*, 235-242, Illinois/USA.
- Ding, L. ve Olesik, S.V., (2003), "Dispersion Polymerization of MMA in Supercritical CO₂ in the Presence of Copolymers of Perfluorooctylethylene Methacrylate and Poly(propylene glycol) Methacrylate", *Macromolecules*, 36:4779-4785.
- Dobbs, J.M., Wong, J.M., Lahiere, R.J. ve Johnston, K.P., (1987), "Modification of Supercritical Fluid Phase Behavior using Polar Cosolvents", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26 (1):56-65.
- Dong, Z., Liu, Z., Han, B., Pei, X., Liu, L. ve Yang, G., (2004), "Modification of Isotactic Polypropylene Films by Grafting Methyl Acrylate using Supercritical CO₂ as a Swelling Agent", *Journal of Supercritical Fluids*, 31:67-74.

Eastoe, J., DuPont, A. ve Steytler, D.C., (2003), "Fluorinated Surfactants in Supercritical CO₂", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8:267–273.

Erdik, E., (2005), *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara.

Fehrenbacher, U. ve Ballauff, M., (2002), "Kinetics of the Early Stage of Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂ As Monitored by Turbidimetry. 2. Particle Formation and Locus of Polymerization", *Macromolecules*, 35:3653-3661.

Fernandez Cid, M.V., Van der Kraan, M., Veugelers, W.J.T., Woerlee, G.F. ve Witkamp, G.J., (2004), "Kinetics Study of a Dichlorotriazine Reactive Dye in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, 32:147–152.

Fried, J.R., (2003), *Polymer Science and Technology*, 2.ed., Prentice Hall PTR, New Jersey.

Galia, A., Pierro, P. ve Filardo, G., (2004), "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Stabilized with Poly(ethylene glycol)-b-perfluoroalkyl compounds", *Journal of Supercritical Fluids*, 32:255–263.

Ghaderi, R.A., (2000), "Supercritical Fluids Extraction Process for the Production of Drug Loaded Biodegradable Microparticles", PhD Dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala.

Giles, M.R., Griffiths, R.M.T., Irvine, D.J. ve Howdle, S.M., (2003), "The Polymerisation of Functionalised Methacrylate Monomers in Supercritical Carbon Dioxide", *European Polymer Journal*, 39:1785–1790.

Giles, M.R. ve Howdle, S.M., (2001), "New Unsaturated Surfactants for the Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide", *European Polymer Journal*, 37:1347–1351.

Giles, M.R., Hay, J.N., Howdle, S.M. ve Winder, R.J., (2000a), "Macromonomer Surfactants for the Polymerisation of Methyl Methacrylate in Supercritical CO₂", *Polymer*, 41:6715–6721.

Giles, M.R., O'Connor, S.J., Hay, J.N., Winder, R.J. ve Howdle, S.M., (2000b), "Novel Graft Stabilizers for the Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide", *Macromolecules*, 33:1996-1999.

Güney, O. ve Akgerman, A., (2002), "Synthesis of Controlled-Release Products in Supercritical Medium", *AIChEJ*, 48 (4):856-866.

Hagiwara, M., Mitsui, H., Machi, S. ve Kagiya, T., (1967), "Kinetics of the γ -Radiation-Induced Polymerization of Ethylene in Liquid Carbon Dioxide", *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 6 (3):609-621.

Hatada, K. ve Kitayama, T., (2000), "Featured Article Structurally Controlled Polymerizations of Methacrylates and Acrylates", *Polymer International*, 49:11-47.

Hazer, B., (1978), "Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi", *Doktora Tezi*, K.T.Ü, Temel Bilimler Fakültesi, Zonguldak.

Hoefling, T.A., Newman, D.A., Enick, R.M. ve Beckman, E.J., (1993), "Effect of Structure on the Cloud-Point Curves of Silicone-Based Amphiphiles in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, 6 (3):165-171.

- Hsiao, Y.L., Maury, E. E., DeSimone, J.M., Mawson, S. ve Johnston, K.P., (1995), "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate Stabilized with Poly(1,1-dihydroperfluorooctyl acrylate) in Supercritical Carbon Dioxide", *Macromolecules*, 28:8159-8166.
- Hwang, H.S., Gal, Y.S., Johnston, K.P. ve Lim, K.T., (2006), "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of Random Copolymers", *Macromolecular Rapid Communications*, 27:121-125.
- Johnston, K.P., Harrison, K.L., Clarke, M.J., Howdle, S.M., Heitz, M.P., Bright, F.V., Carlier, C. ve Randolph, T.W., (1996), "Water-in Carbon-Dioxide Microemulsions: An Environment for Hydrophiles Including Proteins", *Science*, 271:624-626.
- Karaca, F., (1992), "Defne Yapraklarından Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemiyle Esansiyel Yağ Eldesi", Y.Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kayrak, D., Akman, U. ve Hortaçsu, Ö., (2003), "Micronization of Ibuprofen by Res", *Journal of Supercritical Fluids*, 26 (1):17-31.
- Kemmere, M., Vries, T., Vorstman, M. ve Keurentjes, J., (2001), "A Novel Process for the Catalytic Polymerization of Olefins in Supercritical Carbon Dioxide", *Chemical Engineering Science*, 56:4197-4204.
- Kendall, J.L., Canelas, D.A., Young, J.L. ve DeSimone, J.M., (1999), "Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide", *Chemical Reviews*, 99:543-563.
- Kyoung, O., Ban, W., Lee, Y.W. ve Kim, H., (2008), "Dispersion Polymerization of Poly(N-vinylcarbazole) in Supercritical Carbon Dioxide and in a Supercritical Region of a Carbon Dioxide and Dimethyl Ether Mixture", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, in press.
- Lemert, R.M. ve Johnston, K.P., (1991), "Chemical Complexing Agents for Enhanced Solubilities in Supercritical Fluid Carbon Dioxide", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (6):1222-1231.
- Lepilleur, C., Beckman, E.J., Schonemann, H. ve Krukonis V.J., (1997), "Effect of Molecular Architecture on the Phase Behavior of Fluoroether-Functional Graft Copolymers in Supercritical CO₂", *Fluid Phase Equilibria*, 134:285-305.
- Lepilleur, C. ve Beckman, E.J., (1997), "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical CO₂", *Macromolecules*, 30 (4):745-756.
- Liu, Z., Dong, Z., Han, B., Wang, J., He, J. ve Yang, G., (2002), "Composites Prepared by the Polymerization of Styrene within Supercritical CO₂-Swollen Polypropylene", *Chemistry of Materials*, 14:4619-4623.
- Liu, J., Chew, C.H., Wong, S.Y., Gan, L.M., Lin, J. ve Tan, K.L., (1998), "Dispersion Polymerization of Styrene in Aqueous Ethanol Media Using Poly(Ethylene Oxide) Macromonomer as a Polymerizable Stabilizer", *Polymer*, 39 (2):283-289.
- Lu, S., Zhang, Z., Nawaby, A.V. ve Day, M., (2004), "A Kinetic Investigation of the *In Situ* Polymerization of Methyl Methacrylate Under Supercritical Fluid CO₂ Conditions Using High-Pressure DSC", *Journal of Applied Polymer Science*, 93:1236-1239.

- McHugh, M.A. ve Krukonis, V.J., (1986), *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworths, Boston.
- Mishima, K., Matsuyama, K., Tanabe, D., Yamauchi, S., Young, T.J. ve Johnston, K.P., (2000), "Microencapsulation of Proteins by Rapid Expansion of Supercritical Solution with a Nonsolvent", *AIChE Journal*, 46 (4):857-864.
- Mueller, P.A., Storti, G. ve Morbidelli, M., (2005a), "Detailed Modelling of MMA Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide", *Chemical Engineering Science*, 60:1911–1925.
- Mueller, P.A., Storti, G. ve Morbidelli, M., (2005b), "The Reaction Locus in Supercritical Carbon Dioxide Dispersion Polymerization. The Case of Poly(Methyl Methacrylate)", *Chemical Engineering Science*, 60:377 – 397.
- Nishi, K., Morikaw, Y., Misumi, R. ve Kaminoyama, M., (2005), "Radical Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide—Use of Supercritical Carbon Dioxide as a Mixing Assistant", *Chemical Engineering Science*, 60:2419 – 2426.
- O'Neill, M.L., Yates, M.Z., Johnston, K.P., Smith, C.D. ve Wilkinson, S.P., (1998), "Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂ with Siloxane-Based Macromonomer. 2. The Particle Formation Regime", *Macromolecules*, 31 (9):2848-2856.
- Panza, J. L. ve Beckman, E. J., (2002), "Surfactants in Supercritical Fluids", *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*, Sun, Y.P. (Derl.), Marcel Dekker, 255-284, New York.
- Park, J.Y. ve Shim, J.J., (2003), "Emulsion Stability of PMMA Particles Formed by Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, 27:297-307.
- Pişkin, E., (1987), *Polimer Teknolojisine Giriş, İnkilap Kitabevi*, Ankara.
- Poehlein, G.W., (1996), *Polymeric Materials Encyclopedia*, ed. Solomon, J.C., CRC Pres, New York.
- Reverchon, E., De Marco, I., Caputo, G. ve Della Porta, G., (2000), "Process Parameters and Morphology in Amoxicillin Micro and Submicro Particles Generation by Supercritical Antisolvent Precipitation", *Journal of Supercritical Fluids*, 17:239-248.
- Rindfleisch, F., DiNoia, P. ve McHugh, M.A., (1996), "Solubility of Polymers in Supercritical CO₂", *Journal of Physical Chemistry*, 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 (4):912-915.
- Rosell, A., Storti, G., Morbidelli, M., Bratton, D. ve Howdle, S.M., (2004), "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using a Pseudo-Graft Stabilizer: Role of Reactor Mixing", *Macromolecules*, 37:2996-3004.
- Saçak, A., (2004a), *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, A., (2004b), *Kimyasal Kinetik*, Gazi Kitabevi, Ankara.

- Saraf, V.P. ve Kiran, E., (1990), "Free Radical Polymerization of Styrene in Supercritical Fluids", *Polymer Preprints*, 31(1):687-688.
- Sato, T., Adschiri, T. ve Arai, K., (2003), "Decomposition Kinetics of 2-Propylphenol in Supercritical Water", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70:735-746.
- Shaffer, K.A., Jones, T.A., Canelas, D.A., DeSimone, J.M. ve Wilkinson, S.P., (1996), "Dispersion Polymerizations in Carbon Dioxide Using Siloxane-Based Stabilizers", *Macromolecules*, 29 (7):2704-2706.
- Shiho, H. ve DeSimone, J.M., (2001), "Dispersion Polymerization of Glycidyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide", *Macromolecules*, 34:1198-1203.
- Shiho, H. ve DeSimone, J.M., (2000a), "Dispersion Polymerization 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 (7):1146-1153.
- Shiho, H. ve DeSimone, J.M., (2000b), "Dispersion Polymerization of Acrylonitrile in Supercritical Carbon Dioxide", *Macromolecules*, 33 (5):1565-1569.
- Shiho, H. ve DeSimone, J.M., (2000c), "Radical Polymerizations of a Silicone-Containing Acrylic Monomer in Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38:3100–3105.
- Shiho, H. ve DeSimone, J.M., (1997), "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide: Influence of Helium Concentration on Particle Size and Particle Size Distribution", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35: 2009–2013.
- Söyler, M., (1992), "Anason Tohumlarından Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemiyle Esansiyel Yağ Eldesi", Y.Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Söyler, M., Adaşoğlu, N., Dinçer, S., Kuyulu, A. ve Bolat, E., (1992), "Anason Tohumundan Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemiyle Esansiyel Yağ Eldesi", *Gıda Sanayi*, 6 (1):38-43.
- Su, S. ve Wilkie, C.A., (2003), "Exfoliated Poly(Methyl Methacrylate) and Polystyrene Nanocomposites Occur When the Clay Cation Contains a Vinyl Monomer", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41:1124–1135.
- Sun, Y.P., (2002), *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Tan, C.S. ve Liou, D.C., (1989), "Supercritical Regeneration of Activated Carbon Loaded With Benzene and Toluene", *Industrial Engineering Chemical Research*, 28 (8):1222-1226.
- Uzun, I.N., Baran Acaralı, N., Deniz, S., Dincer, S. ve Sipahigil, O., (2007), "A Preliminary Study for Preparation of Drug Loaded Polymeric Particles by Supercritical Anti-Solvent Process", 6th AFMC International Medicinal Chemistry Symposium, 8-11 Temmuz 2007, İstanbul.
- Uzun, N., (2005), "Yüksek Basınçlarda CO₂-Metil Metakrilat İkili Sisteminin Faz Davranışı", *Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, İstanbul*.

Uzun, N.I., Akgün, M., Baran, N., Deniz, S. ve Dinçer, S., (2005), “Methyl Methacrylate - Carbon Dioxide Phase Equilibria at High Pressures”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50:1144-1147.

Ünal, M., (1995), “Gıda Sanayinde Süperkritik Ekstraksiyon ve Uygulama Alanları”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Wang, W., Giles, M.R., Bratton, D., Irvine, D.J., Armes, S.P., Weaver, J.V.W. ve Howdle, S.M., (2003a), “The Homo and Copolymerisation of 2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide”, *Polymer*, 44:3803–3809.

Wang, W., Griffiths, R.M.T., Giles, M.R., Williams, P. ve Howdle, S.M., (2003b), “Monitoring Dispersion Polymerisations of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide”, *European Polymer Journal*, 39:423–428.

Wang, W., Griffiths, R.M.T., Naylor, A., Giles, M.R., Irvine, D.J. ve Howdle, S.M., (2002), “Preparation of Cross-Linked Microparticles of Poly(Glycidyl Methacrylate) by Dispersion Polymerization of Glycidyl Methacrylate Using a PDMS Macromonomer as Stabilizer in Supercritical Carbon Dioxide”, *Polymer*, 43:6653-6659.

Wang, W., Naylor, A. ve Howdle, S.M., (2003c), “Dispersion Polymerizations of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide with a Novel Ester End-Capped Perfluoropolyether Stabilizer”, *Macromolecules*, 36:5424-5427.

Woods, H.M., Nouvel, C., Licence, P., Irvine, D.J. ve Howdle, S.M., (2005), “Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide: An Investigation into Stabilizer Anchor Group”, *Macromolecules*, 38:3271-3282.

Xu, Q., Han, B. ve Yan, H., (2001), “Effect of Cosolvents on the Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide”, *Polymer*, 42 (4):1369-1373.

Yates, M.Z., Shah, P.S., Johnston, K.P., Lim, K.T. ve Webber, S., (2000), “Steric Stabilization of Colloids by Poly(Dimethylsiloxane) in Carbon Dioxide: Effect of Cosolvents”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227:176–184.

York, P., (2003), “Crystal Engineering and Particle Design for Drug Delivery”, *Proceedings 30th Annual Meeting and Exposition of the Controlled Release Society*, 19-23 July 2003, 19-23, Glasgow, Scotland UK.

Yuvaraj, H., Hwang, H.S., Jung, Y.S., Kim, J.H., Hong, S.S. ve Lim, K.T., (2007a), “Dispersion Polymerization of Styrene in Supercritical CO₂ in the Presence of Non-fluorous Random Copolymeric Stabilizers”, *Journal of Supercritical Fluids*, 42:351-358.

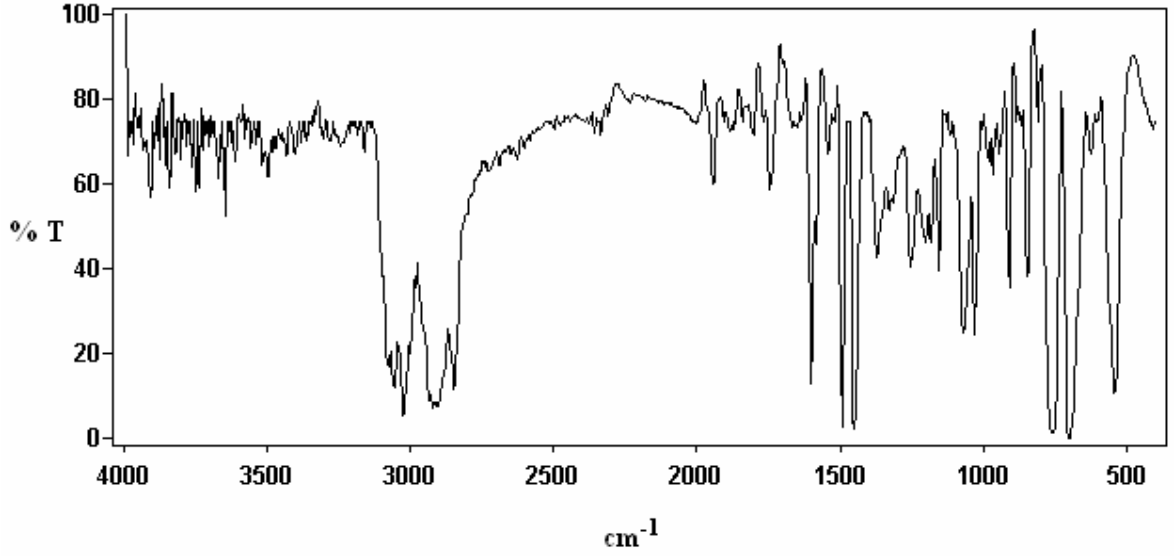
Yuvaraj, H., Hwang, H.S., Woo, M.H., Park, E.J., Ganapathy, H.S., Gal, Y.S. ve Lim, K.T., (2007b), “Dispersion Polymerization of Styrene in Supercritical CO₂ Stabilized by Random Copolymers of 1*H*,1*H*-perfluorooctyl methacrylate and 2-dimethylaminoethyl methacrylate”, *Journal of Supercritical Fluids*, 42:359-365.

INTERNET KAYNAKLARI

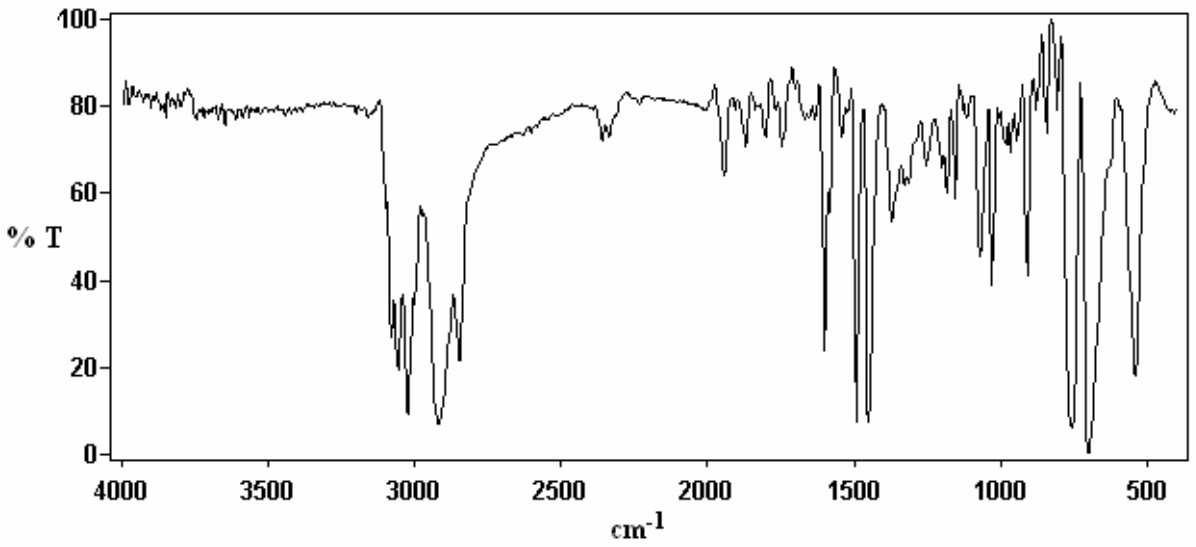
- [1] <http://csm.msuiit.edu.ph/chem/Equipment/phasediagram.jpg>, erişim tarihi: 13 Mart 2008.
- [2] http://www.chemicallogic.com/download/co2_phase_diagram.pdf, ChemicalLogic Corporation, erişim tarihi: 13 Mart 2008.
- [3] http://www.eie.gov.tr/biyodizel/index_biyodizel.html, erişim tarihi: 13 Mart 2008.
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Glass_transition_temperature, erişim tarihi: 13 Mart 2008

EKLER

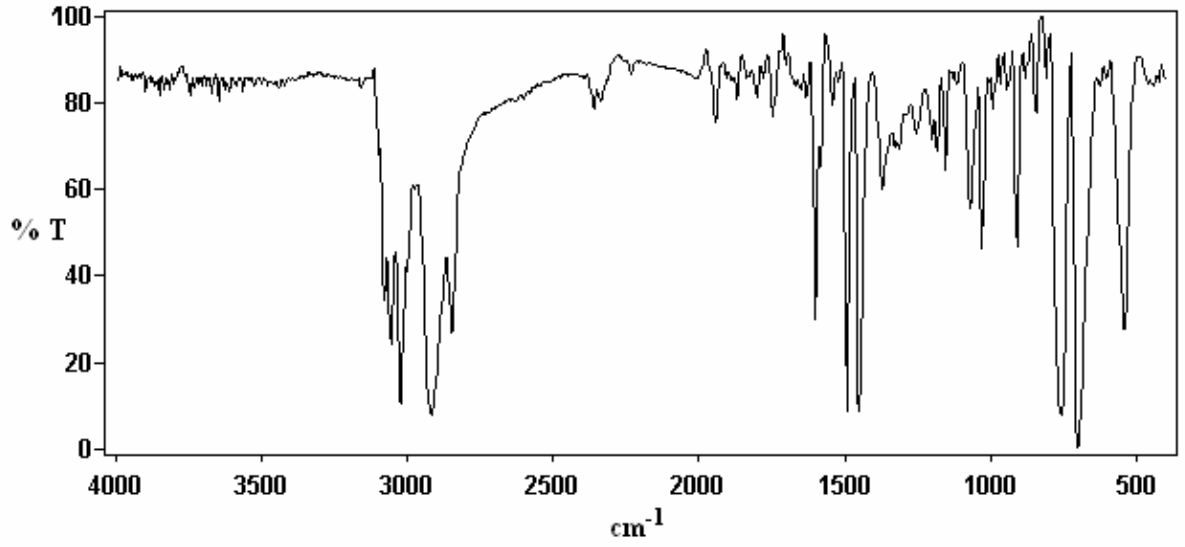
Ek 1 FTIR Spektrumları



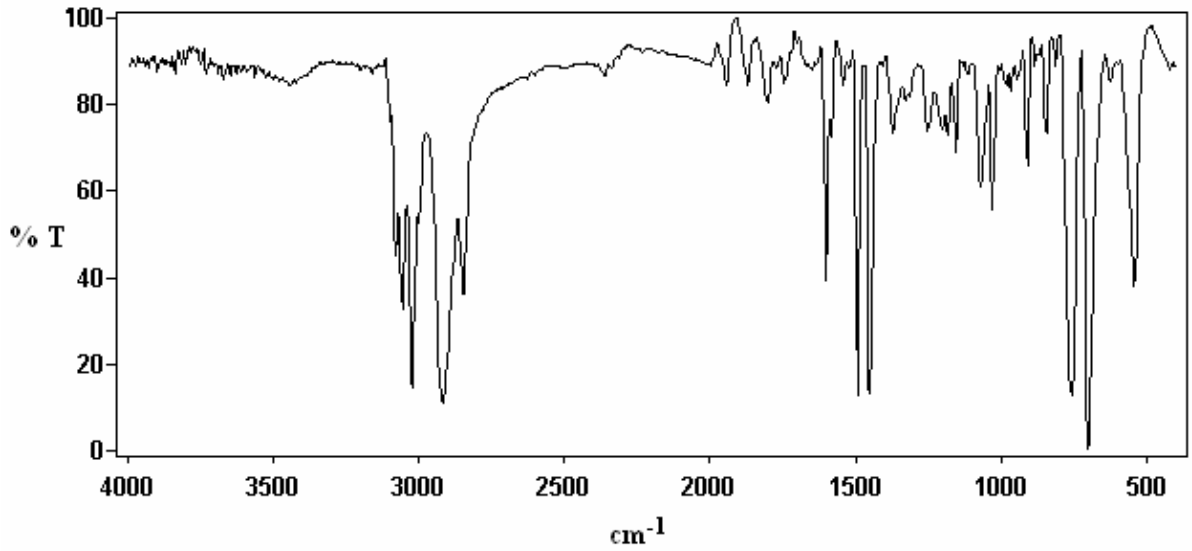
Şekil Ek 1.1 Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1]



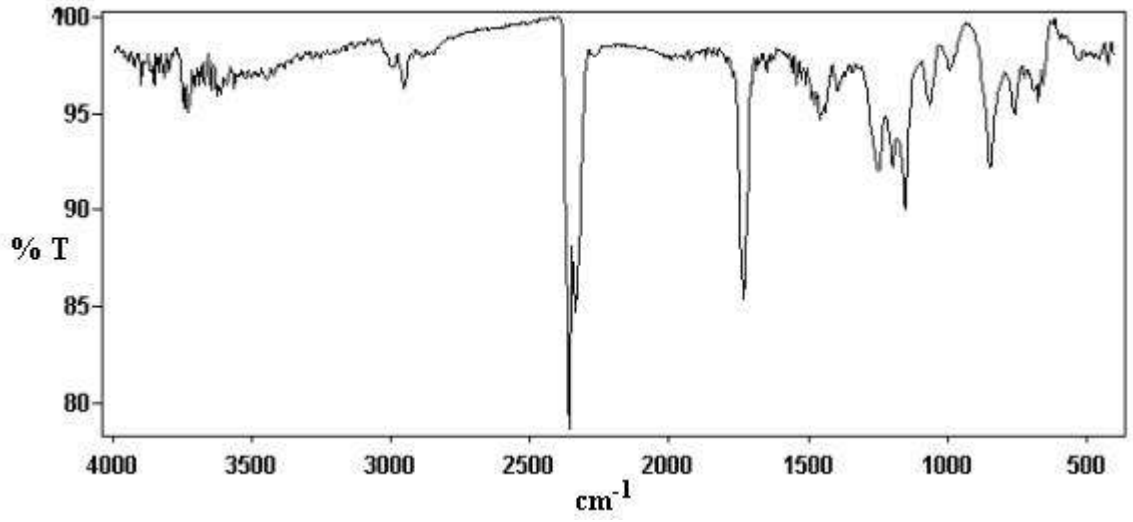
Şekil Ek 1.2 Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 25 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1]



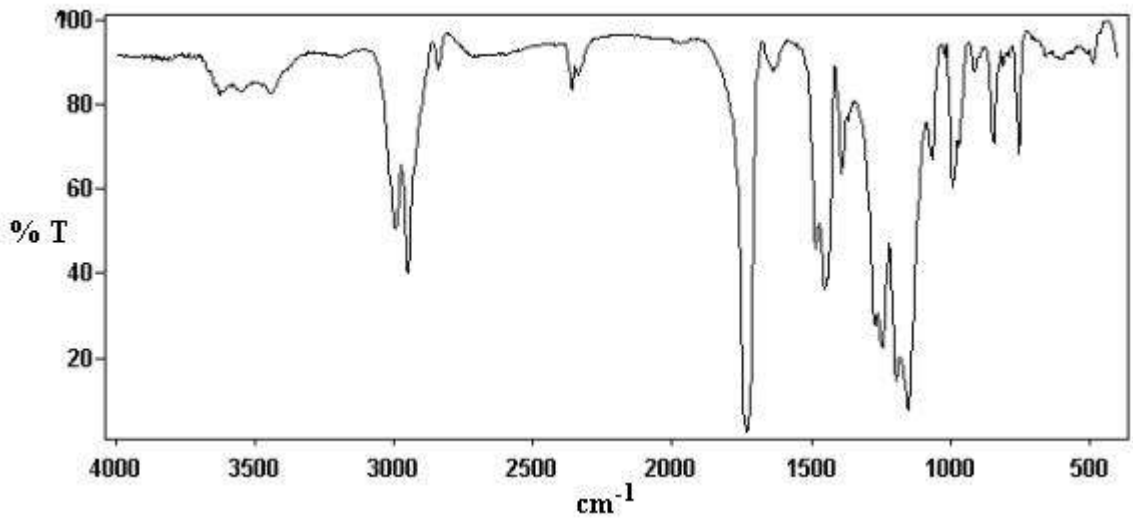
Şekil Ek 1.3 Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 15 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1]



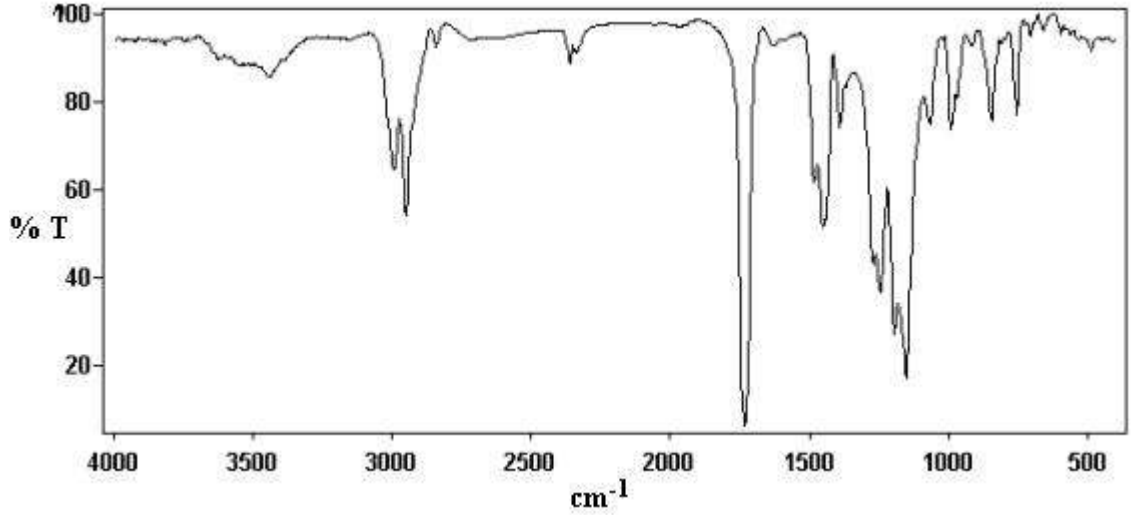
Şekil Ek 1.4 Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 48 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1]



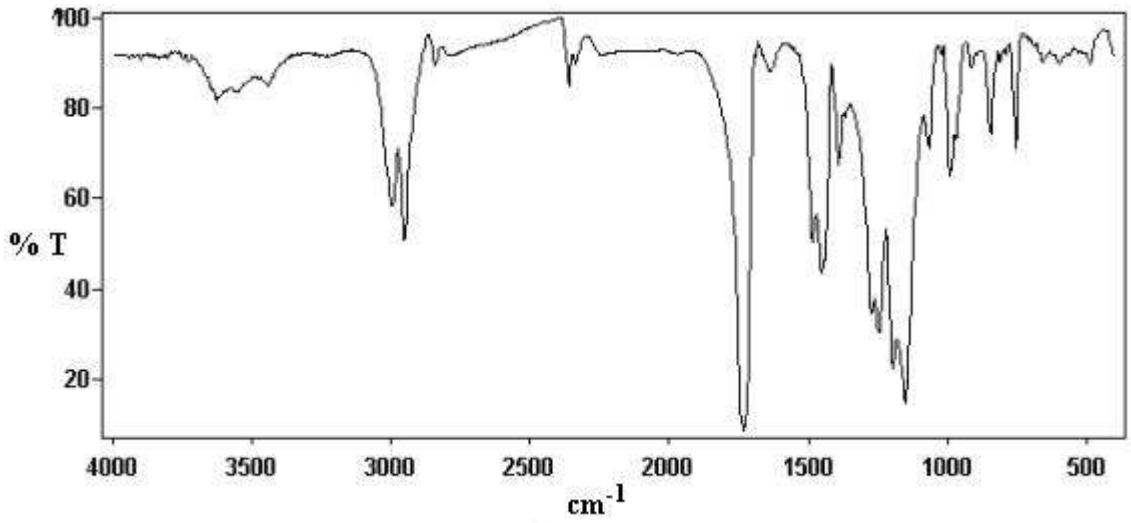
Şekil Ek 1.5 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 1 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA) [(Numune / KBr) = % 1])



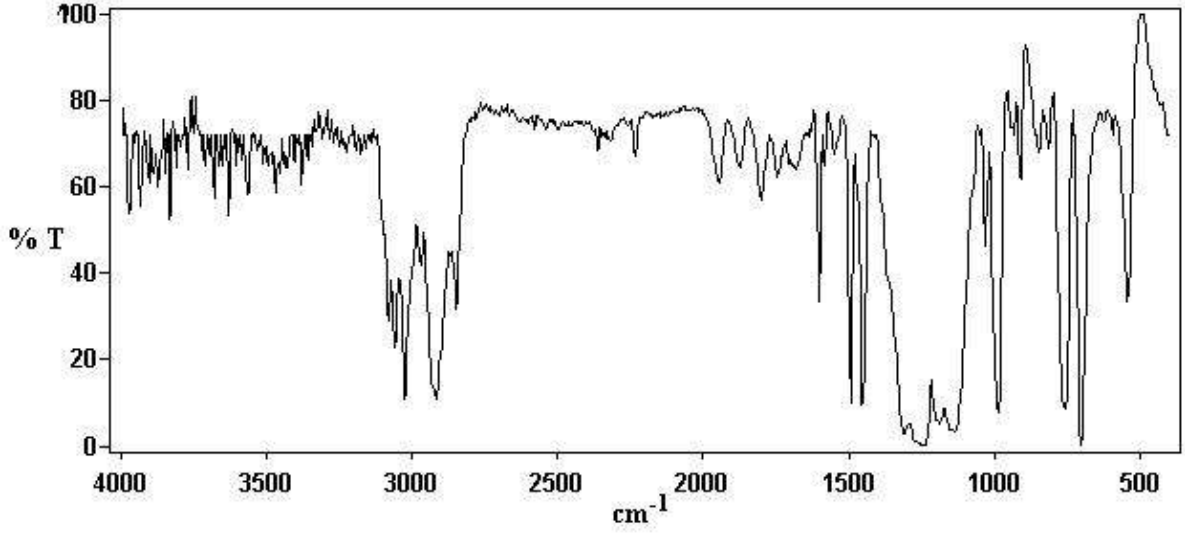
Şekil Ek 1.6 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 1.5 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1])



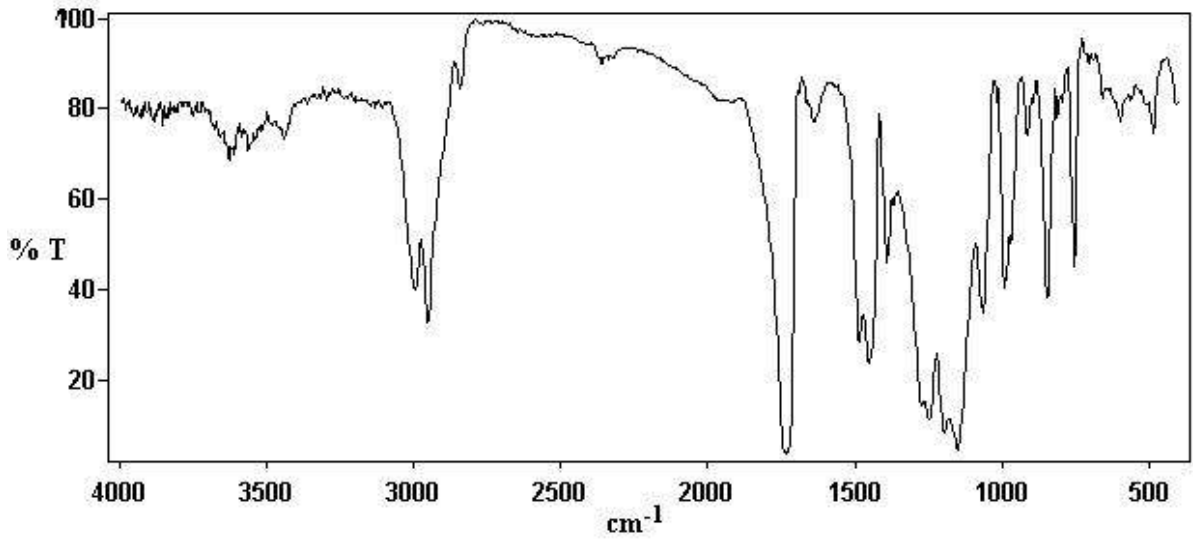
Şekil Ek 1.7 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 1.75 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1]



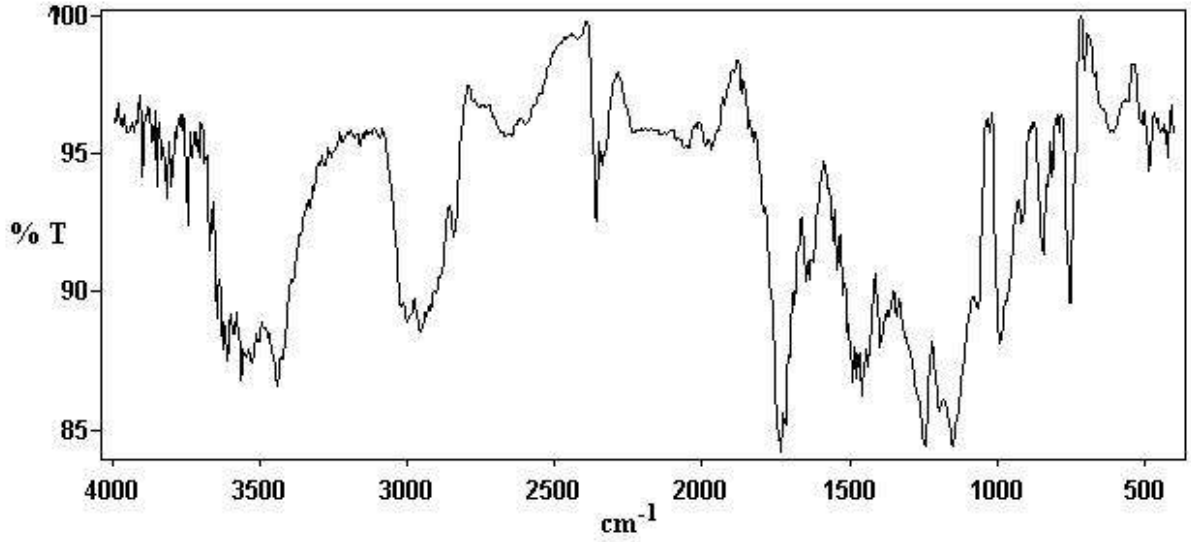
Şekil Ek 1.8 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 2 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1]



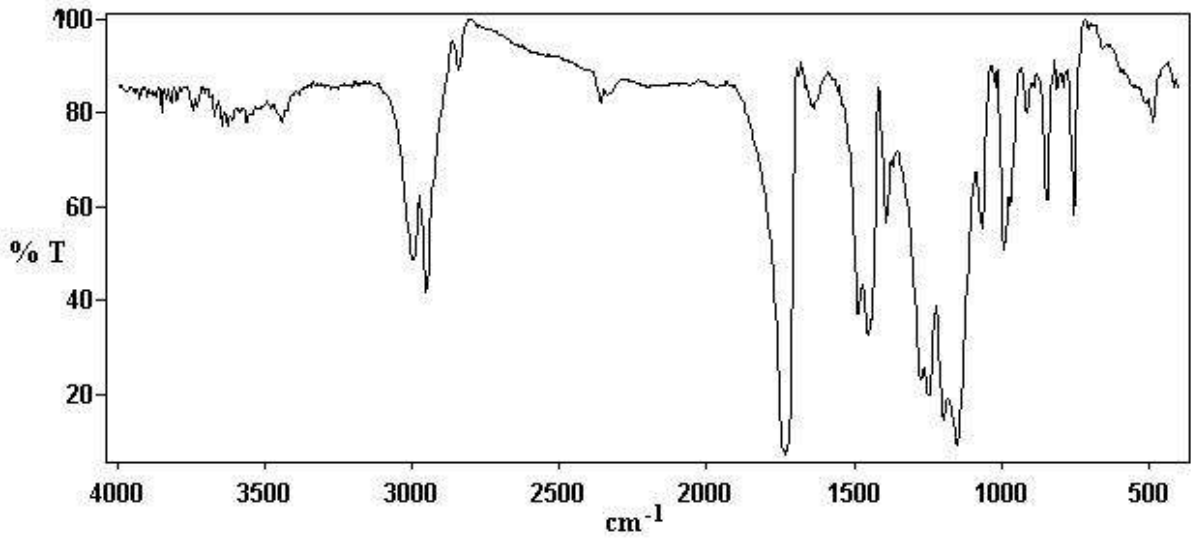
Şekil Ek 1.9 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1]



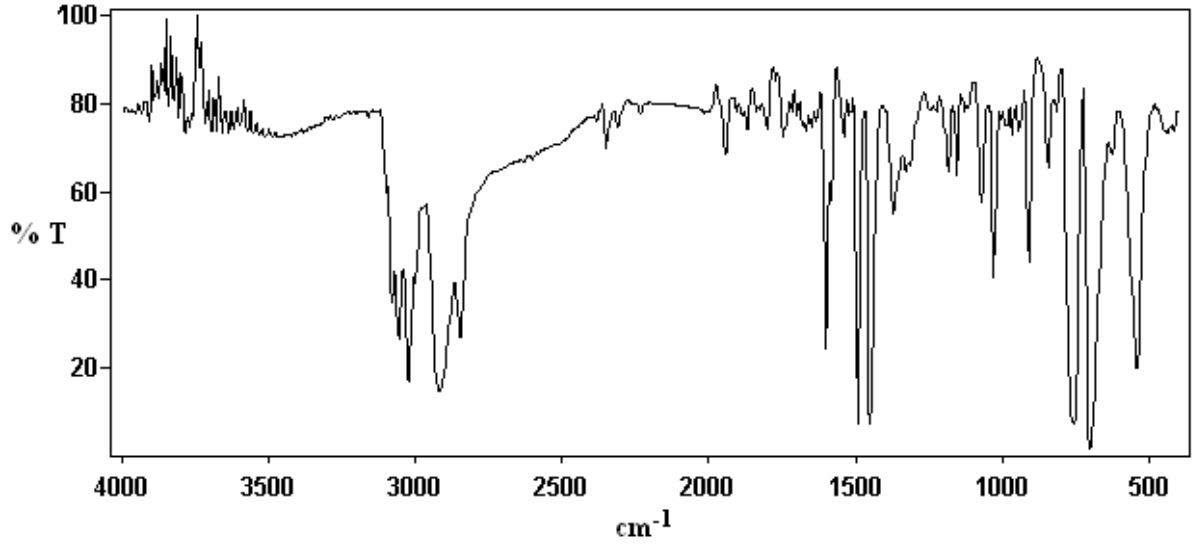
Şekil Ek 1.10 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 8 saat, % 7 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1]



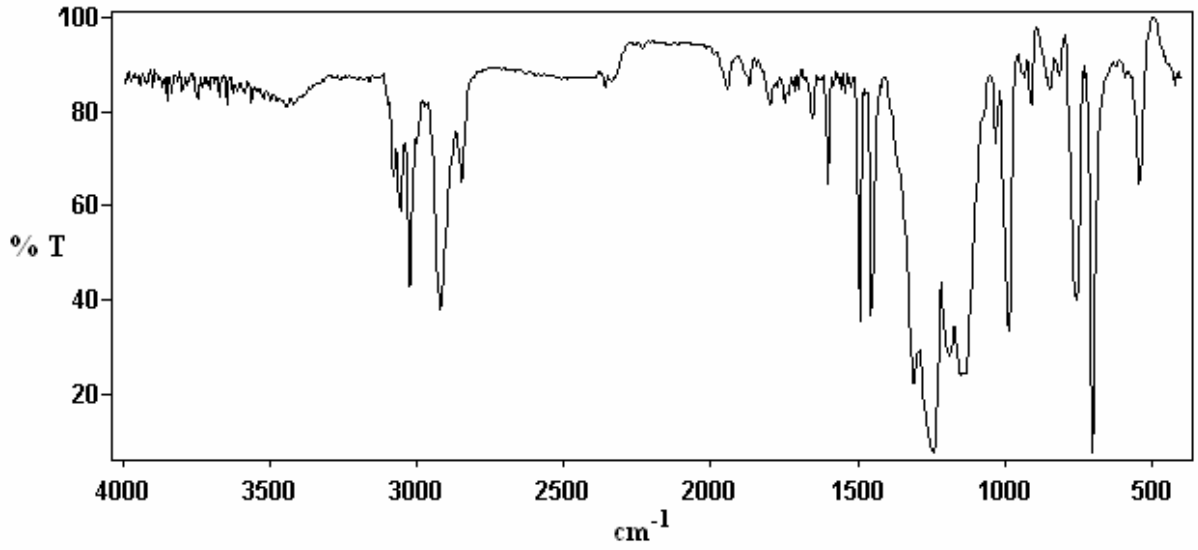
Şekil Ek 1.11 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat, % 3 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1]



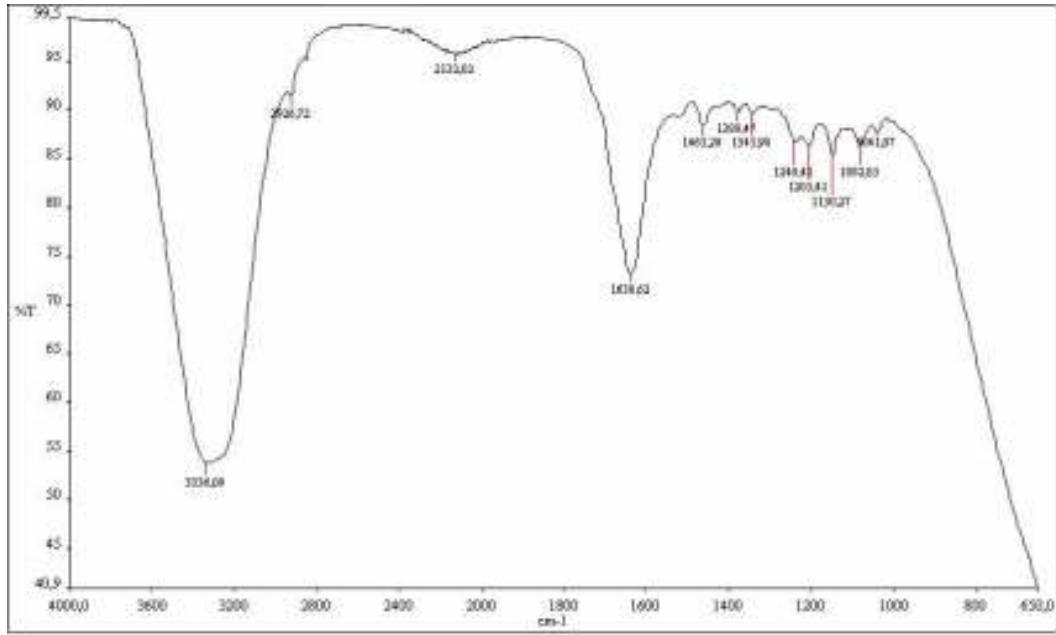
Şekil Ek 1.12 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 30 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA)) [(Numune / KBr) = % 1]



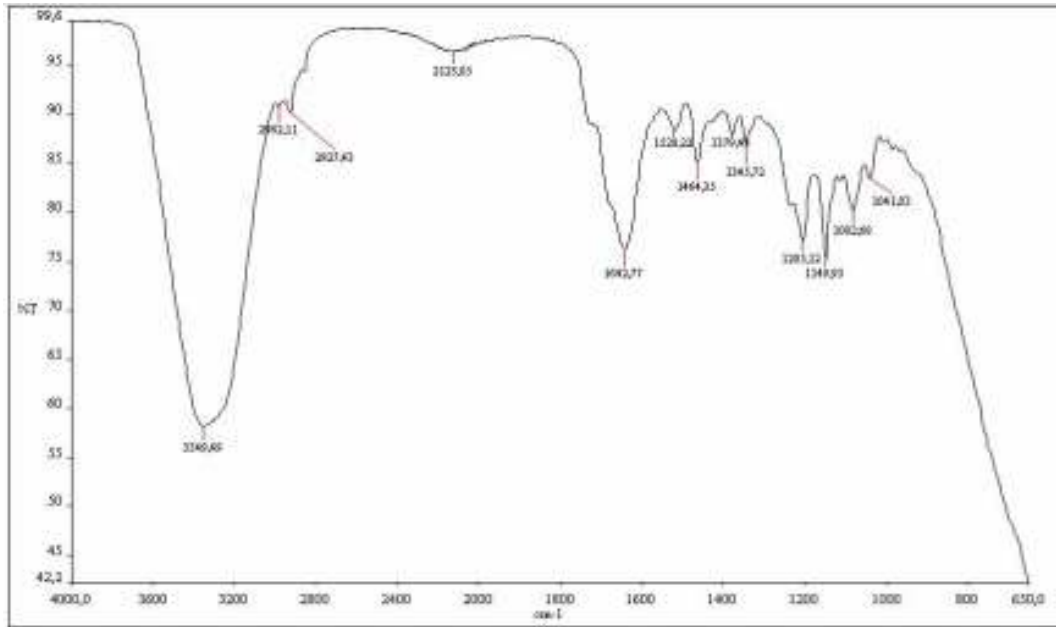
Şekil Ek 1.13 Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 0 Krytox 157FSL) [(Numune / KBr) = % 1]



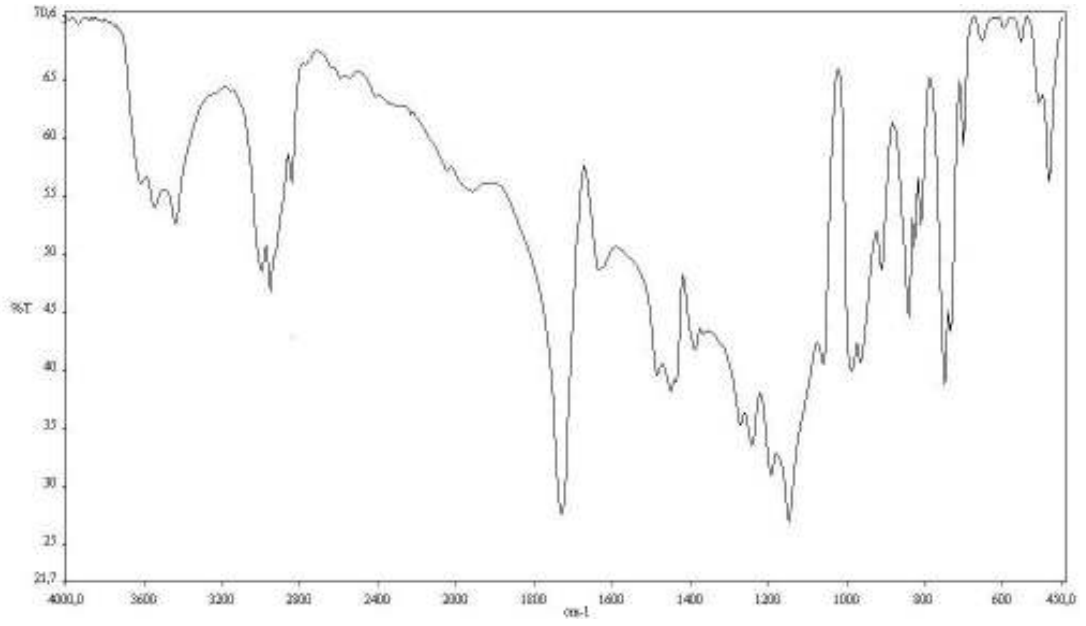
Şekil Ek 1.14 Polistirenin FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 40 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 10 Krytox 157FSL) [(Numune / KBr) = % 1]



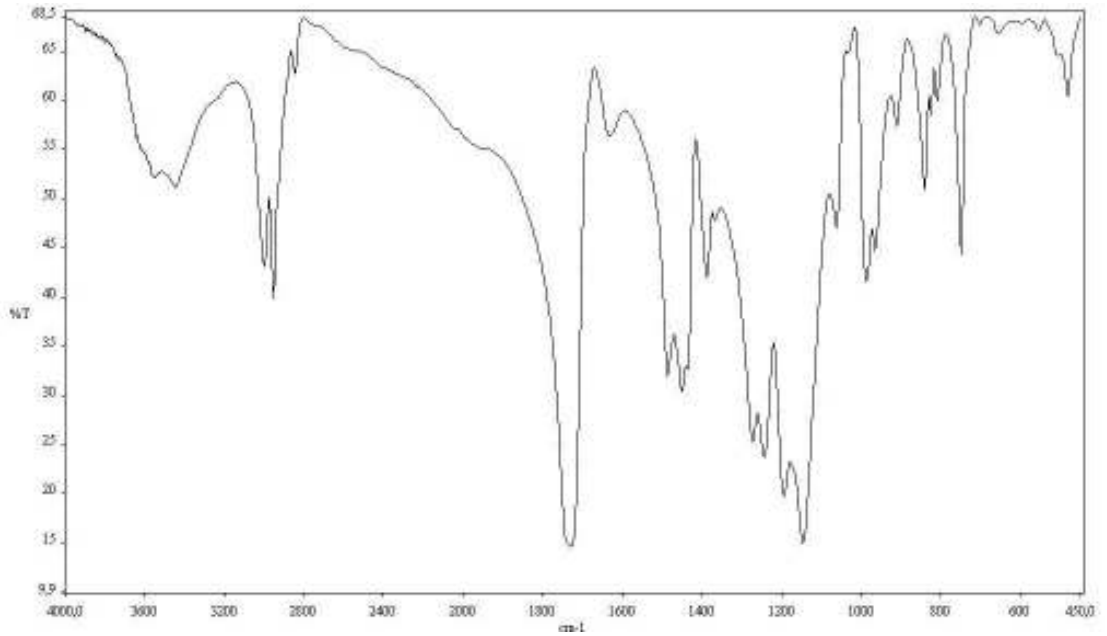
Şekil Ek 1.15 Clariant Nuva DT surfaktanının FTIR spektrumu [(Numune / KBr) = % 1]



Şekil Ek 1.16 Clariant Nuva HPC surfaktanının FTIR spektrumu [(Numune / KBr) = % 1]

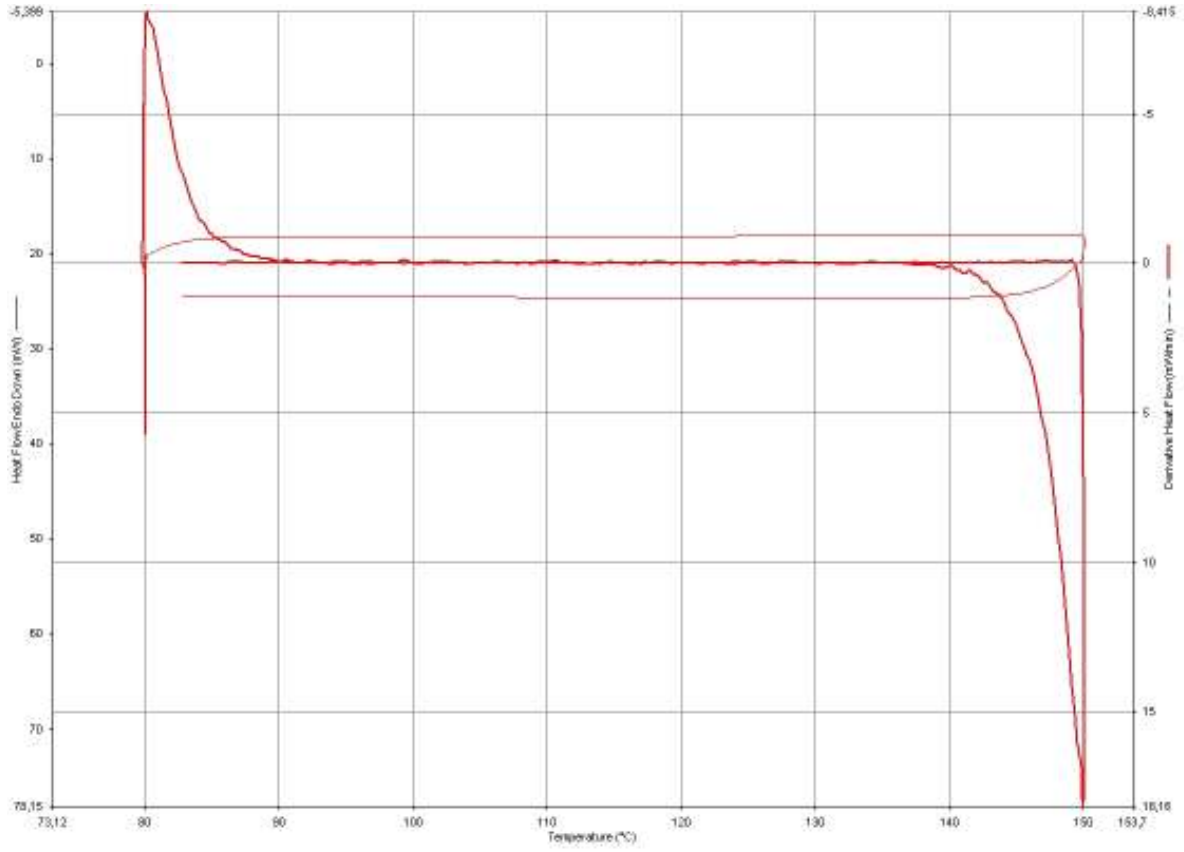


Şekil Ek 1.17 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 25 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva DT) [(Numune / KBr) = % 1]



Şekil Ek 1.18 Polimetil metakrilatın FTIR Spektrumu (Polimerizasyon koşulları: 25 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 5 Clariant Nuva HPC) [(Numune / KBr) = % 1]

Ek 2 DSC Analizleri



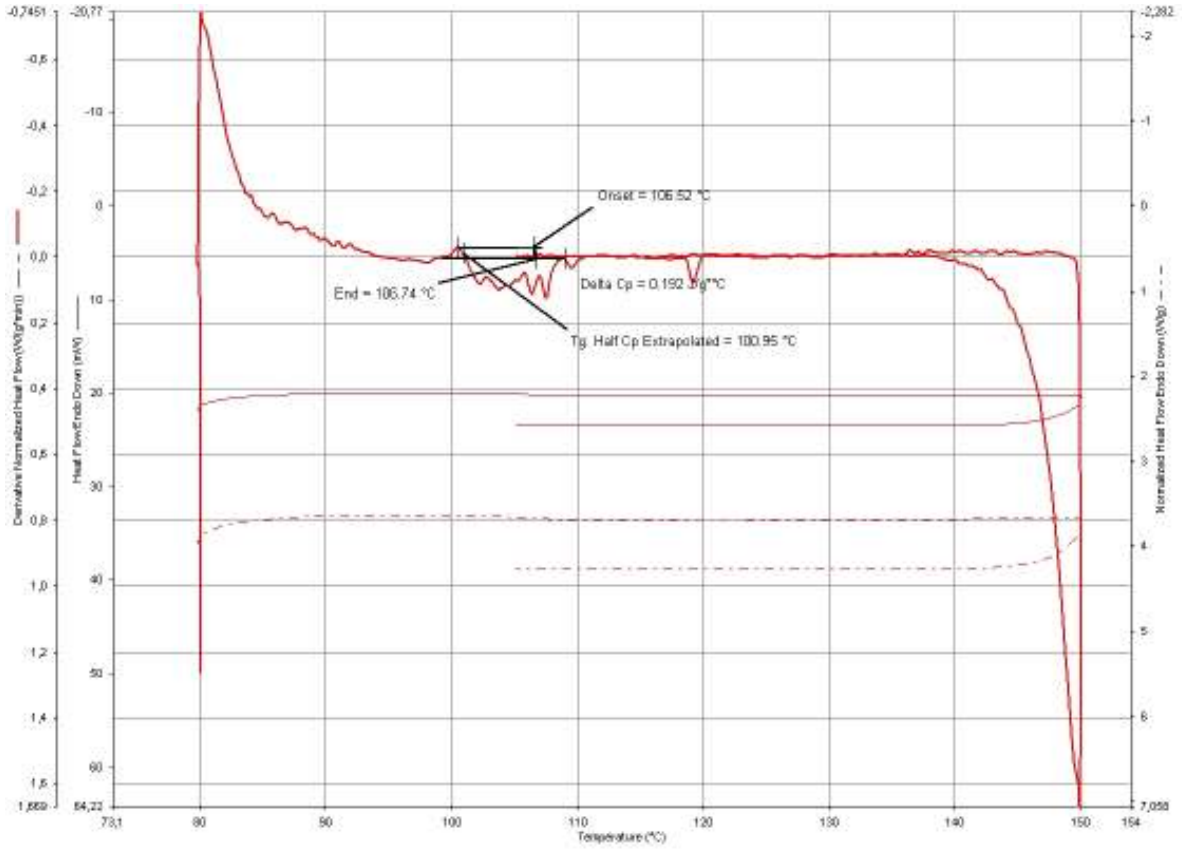
Şekil Ek 2.1 p(HDFDA-co-SiMA) surfaktanının DSC Analizi

Ortam = N₂

N₂ akış hızı = 20 ml/dak

Isıtma hızı = 10°C/dak

Sıcaklık Aralığı = 80-150°C



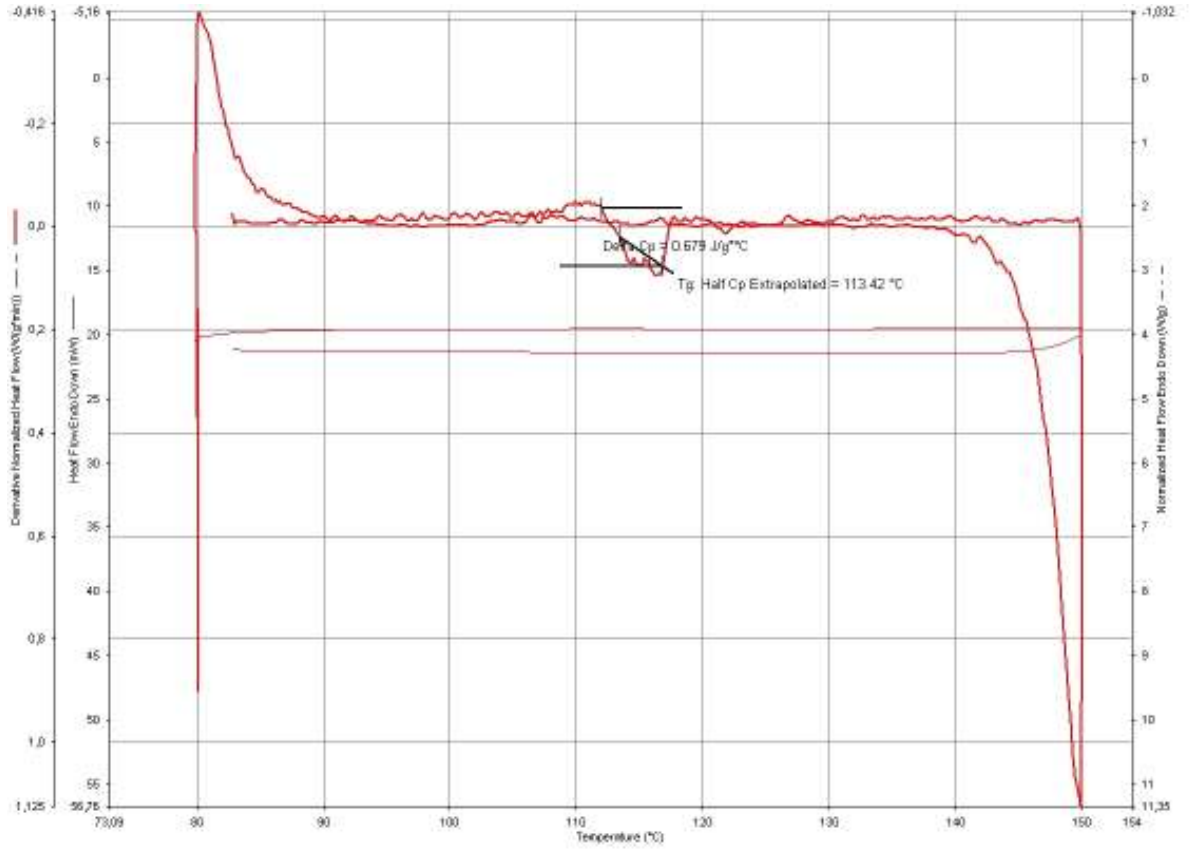
Şekil Ek 2.2 Polistirenin DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 10 Krytox 157FSL)

Ortam = N₂

N₂ akış hızı = 20 ml/dak

Isıtma hızı = 10°C/dak

Sıcaklık Aralığı = 80-150°C



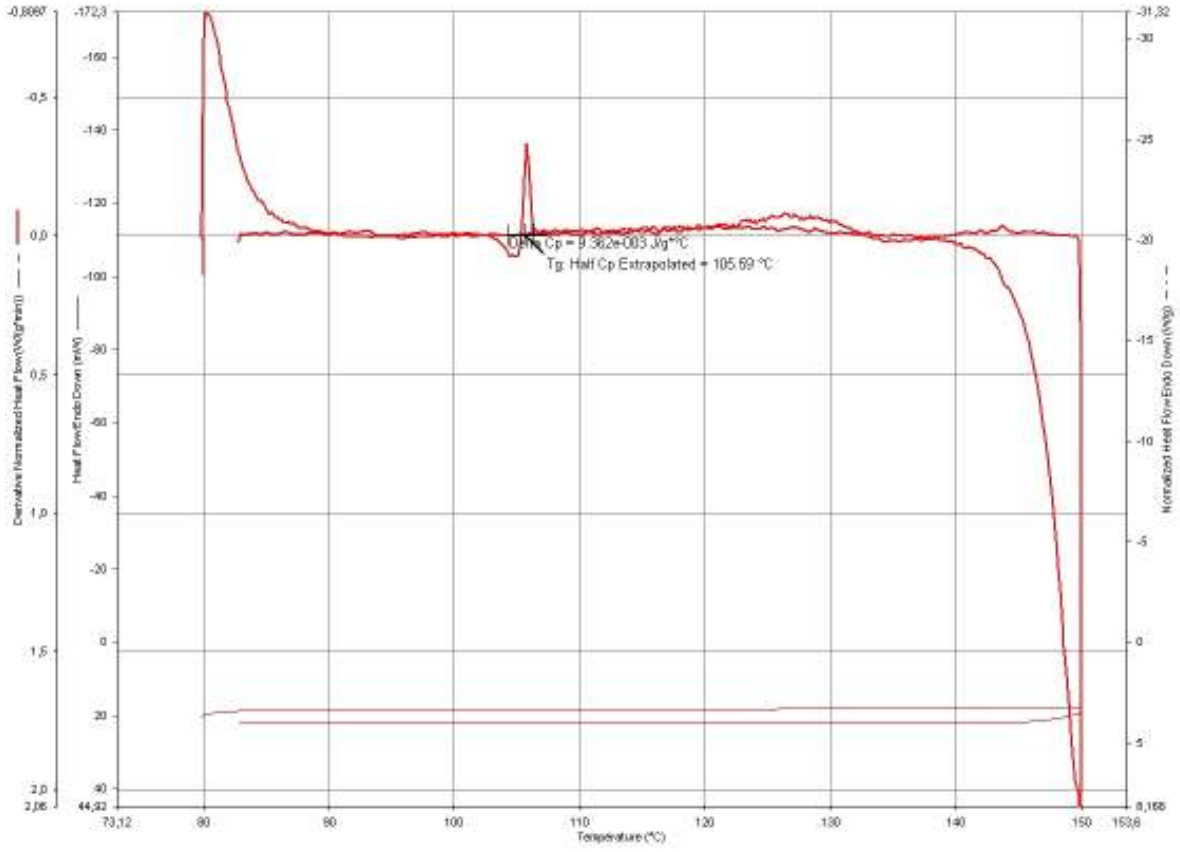
Şekil Ek 2.3 Polistirenin DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA))

Ortam = N₂

N₂ akış hızı = 20 ml/dak

Isıtma hızı = 10°C/dak

Sıcaklık Aralığı = 80-150°C



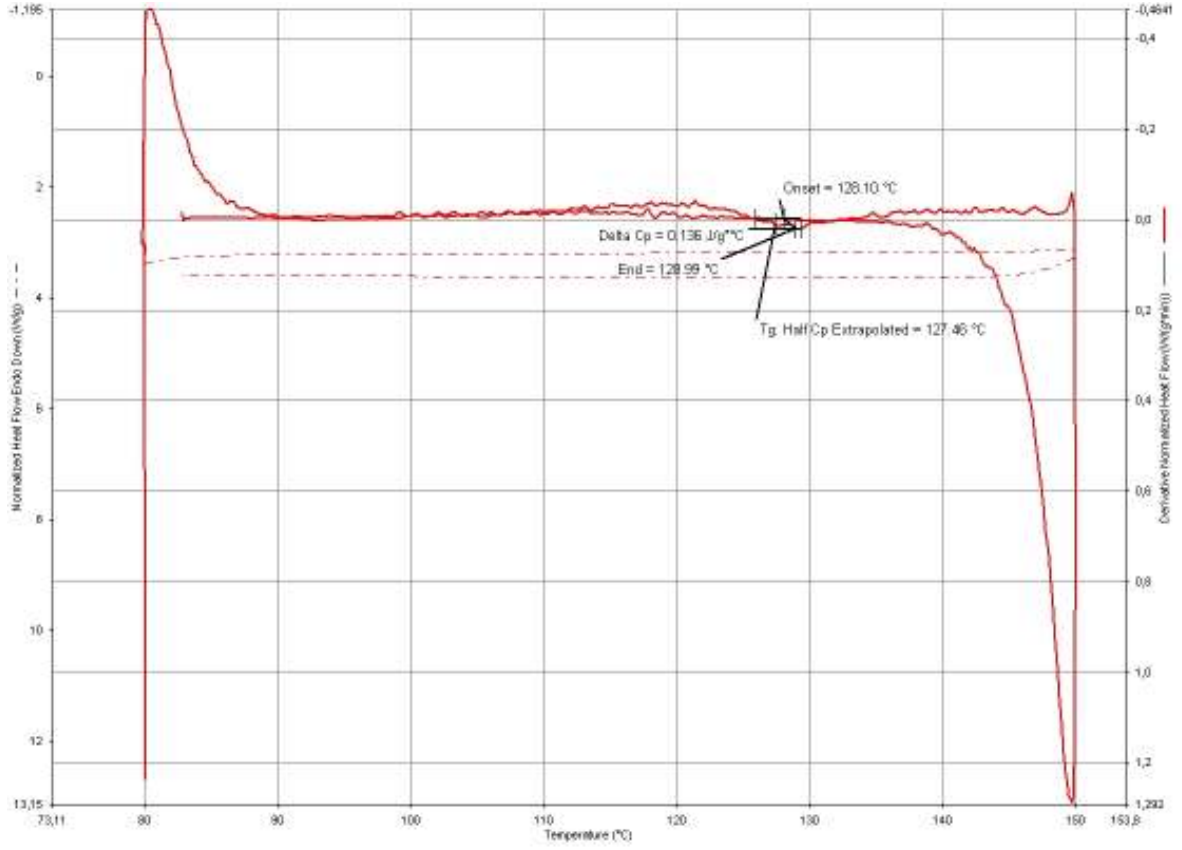
Şekil Ek 2.4 Polimetil metakrilatın DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 12 saat, % 5 p(HDFDA-co-SiMA))

Ortam = N₂

N₂ akış hızı = 20 ml/dak

Isıtma hızı = 10°C/dak

Sıcaklık Aralığı = 80-150°C



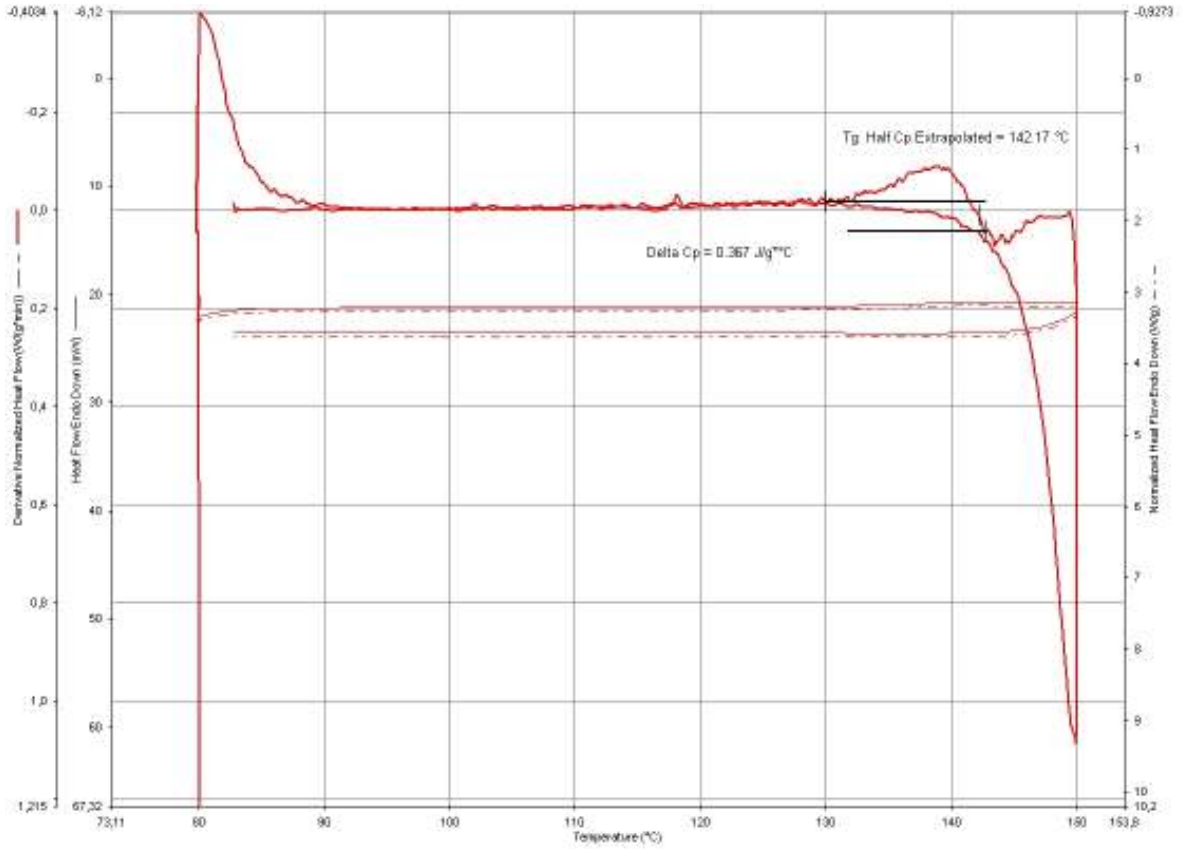
Şekil Ek 2.5 Polimetil metakrilatın DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva DT)

Ortam = N₂

N₂ akış hızı = 20 ml/dak

Isıtma hızı = 10°C/dak

Sıcaklık Aralığı = 80-150°C



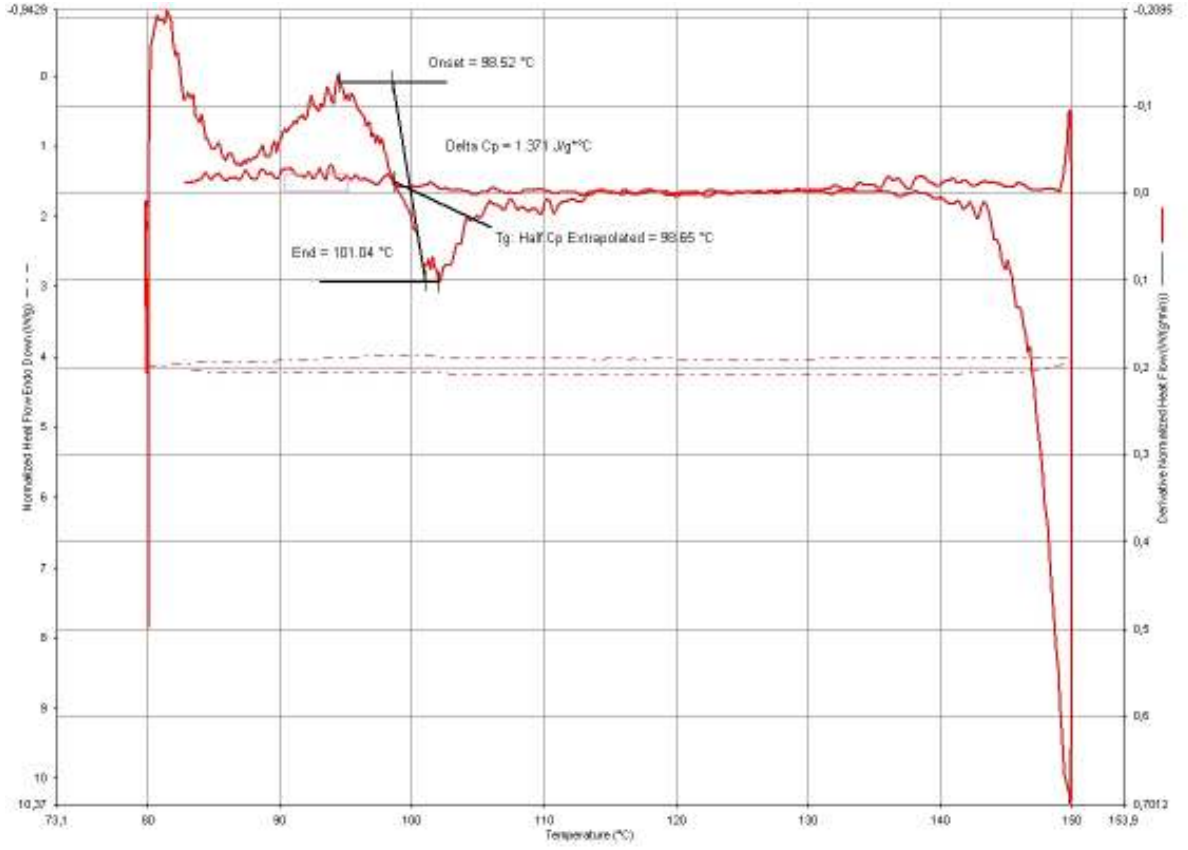
Şekil Ek 2.6 Polimetil metakrilatın DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 36 saat, % 1 Krytox 157FSL)

Ortam = N₂

N₂ akış hızı = 20 ml/dak

Isıtma hızı = 10°C/dak

Sıcaklık Aralığı = 80-150°C



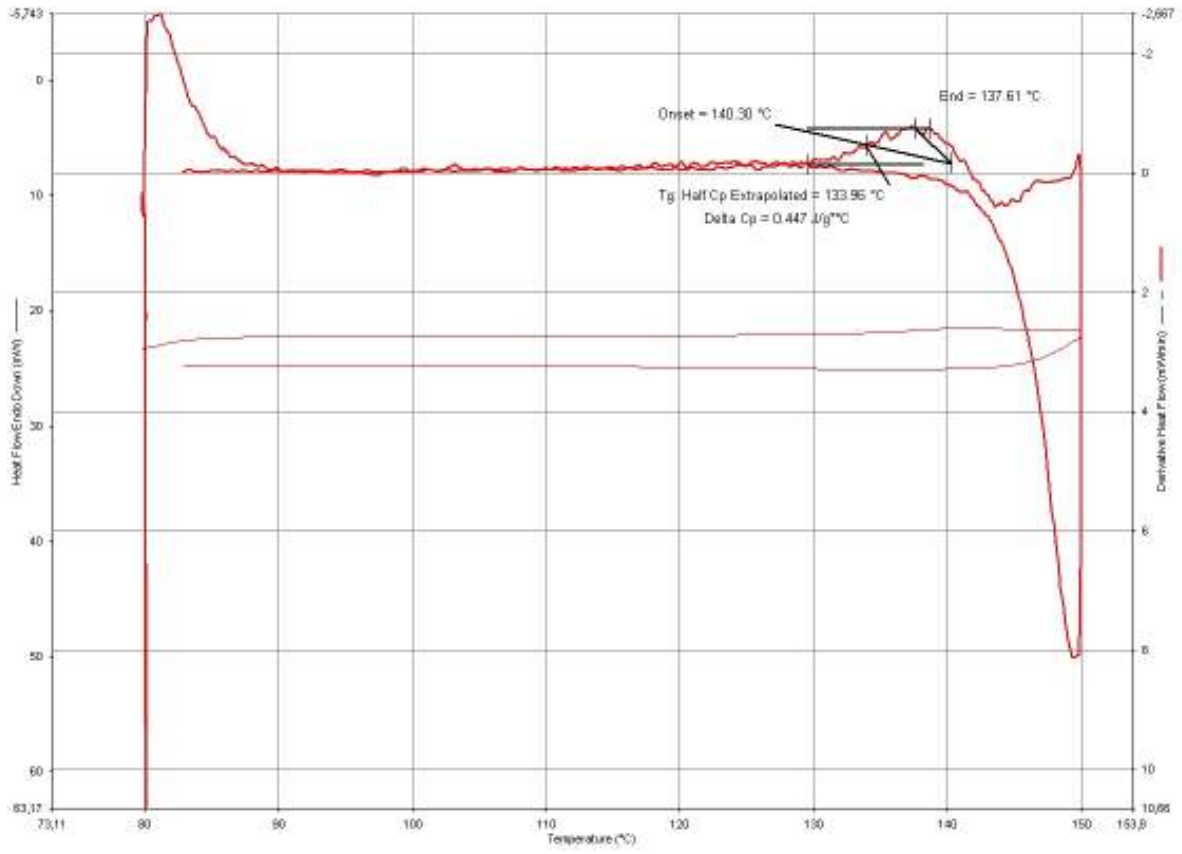
Şekil Ek 2.7 Polistirenin DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva DT)

Ortam = N₂

N₂ akış hızı = 20 ml/dak

Isıtma hızı = 10°C/dak

Sıcaklık Aralığı = 80-150°C



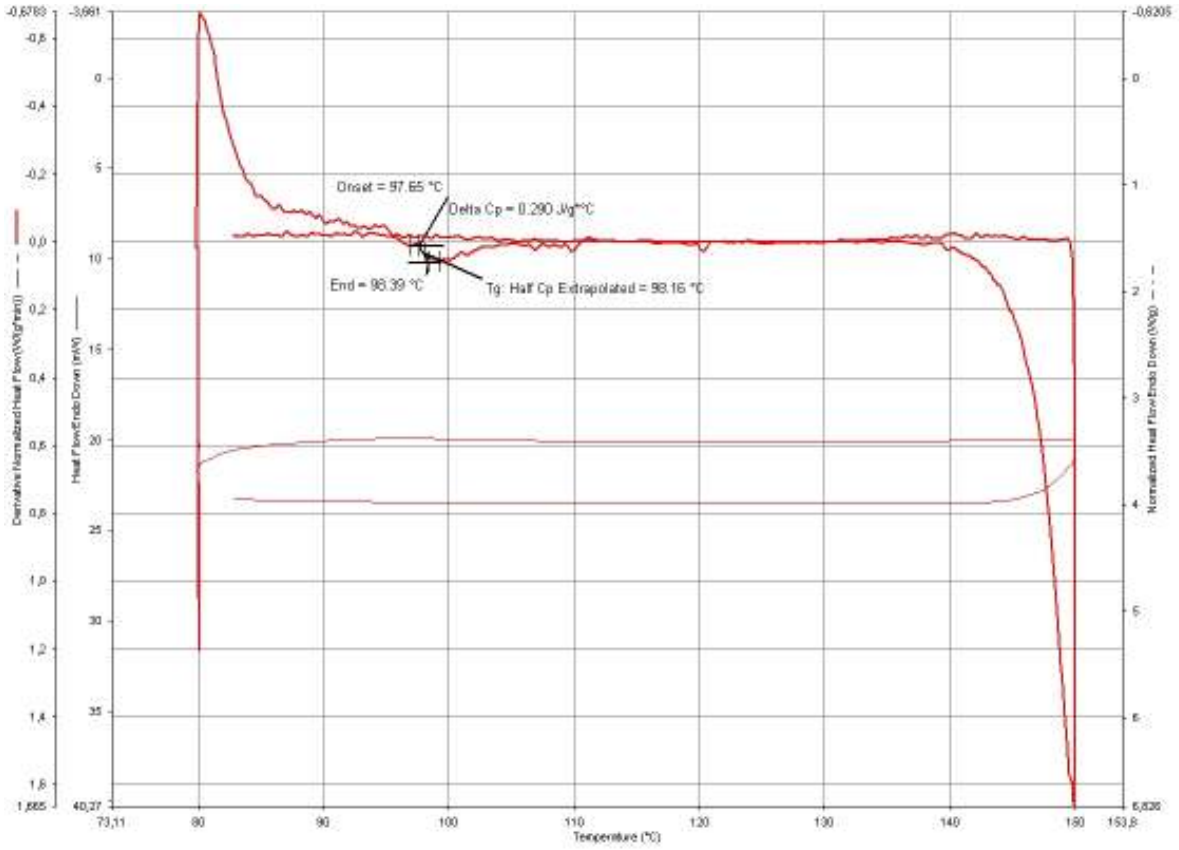
Şekil Ek 2.8 Polimetil metakrilatın DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva HPC)

Ortam = N₂

N₂ akış hızı = 20 ml/dak

Isıtma hızı = 10°C/dak

Sıcaklık Aralığı = 80-150°C



Şekil Ek 2.9 Polistirenin DSC Analizi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva HPC)

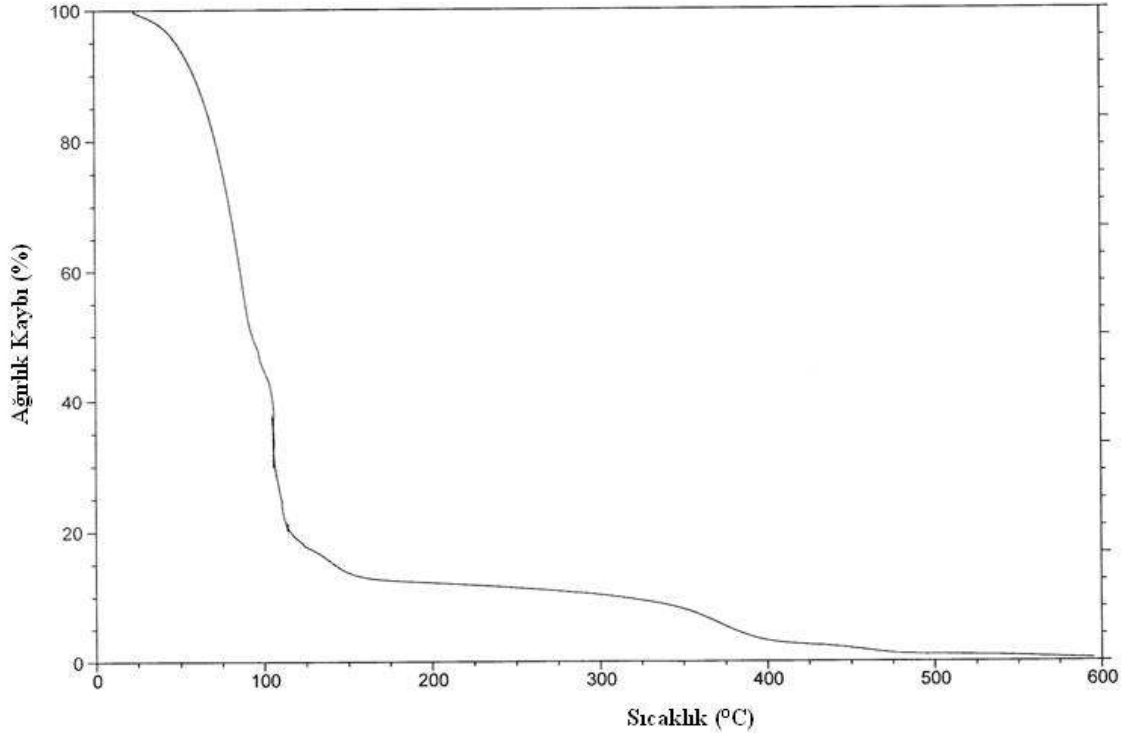
Ortam = N₂

N₂ akış hızı = 20 ml/dak

Isıtma hızı = 10°C/dak

Sıcaklık Aralığı = 80-150°C

Ek 3 TGA Analizleri



Şekil Ek 3.1 Clariant Nuva DT surfaktanının TGA eğrisi

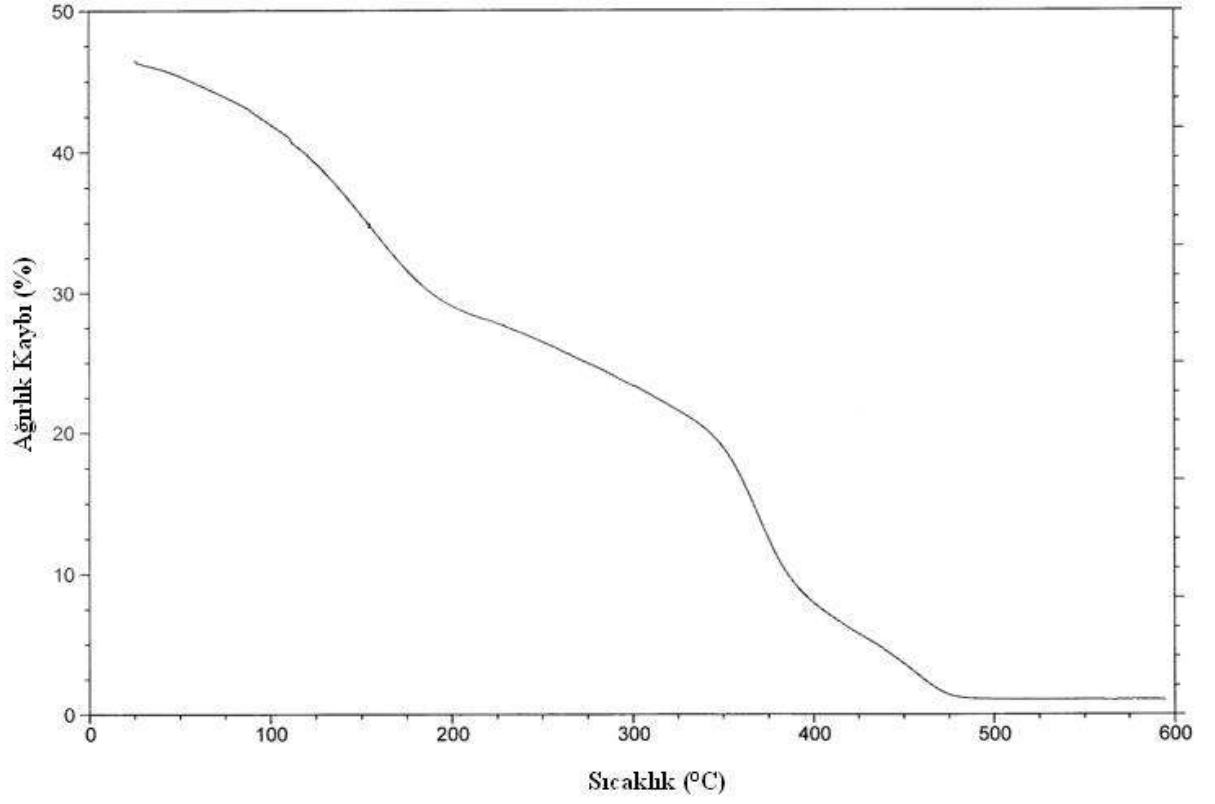
Ortam: N₂

Sıcaklık aralığı: 25-600°C

Isıtma hızı: 10°C

Kullanılan kroze tipi: Platin

Ortalama numune miktarı: 12.39 mg



Şekil Ek 3.2 Clariant Nuva HPC surfaktanının TGA eğrisi

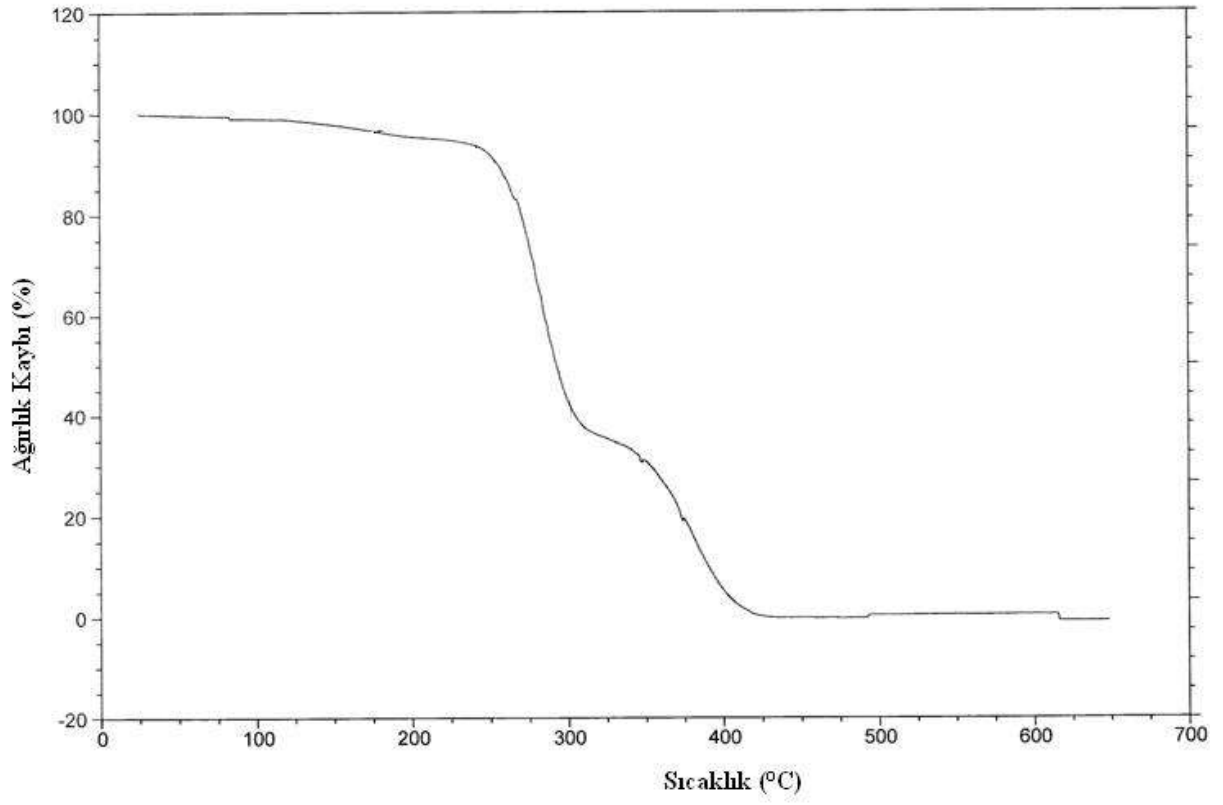
Ortam: N₂

Sıcaklık aralığı: 25-600°C

Isıtma hızı: 10°C

Kullanılan kroze tipi: Platin

Ortalama numune miktarı: 13.39 mg



Şekil Ek 3.3 Polimetil metakrilatın TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva DT)

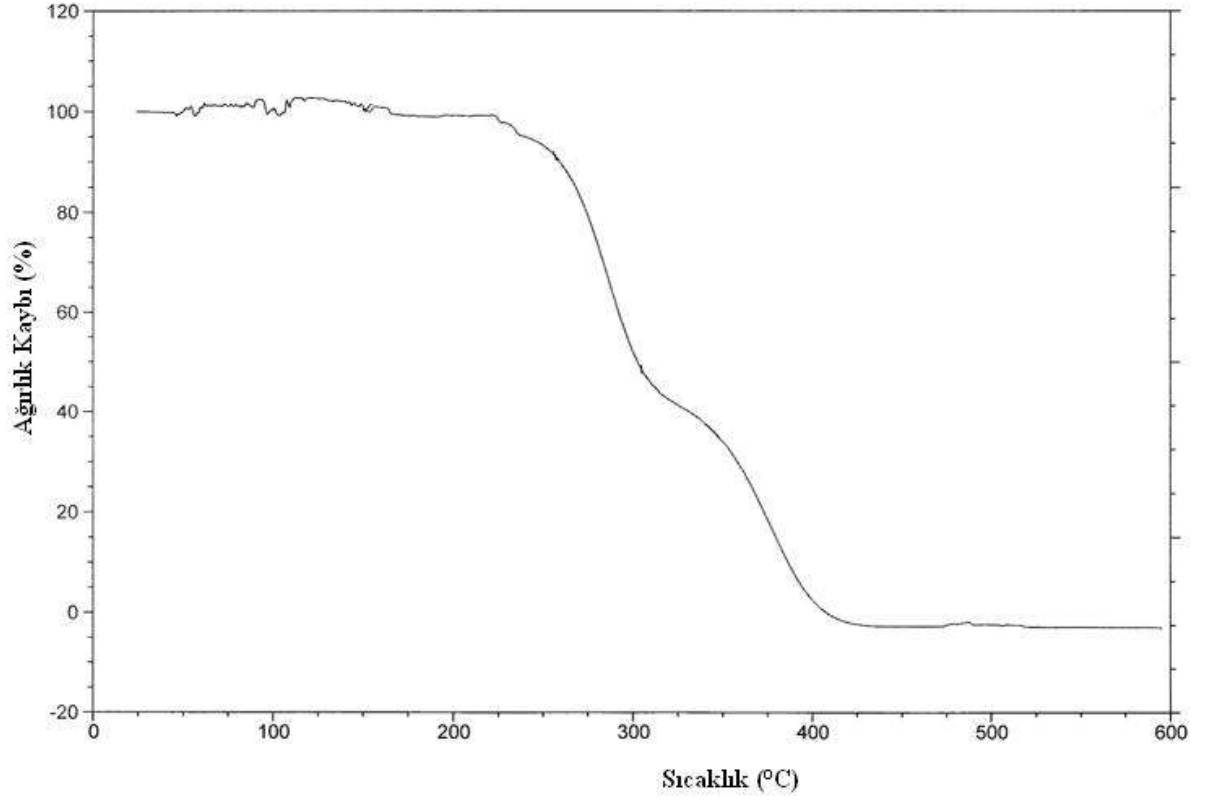
Ortam: N₂

Sıcaklık aralığı: 25-600°C

Isıtma hızı: 10°C

Kullanılan kroze tipi: Platin

Ortalama numune miktarı: 12.01 mg



Şekil Ek 3.4 Polimetil metakrilatın TGA eğrisi (Polimerizasyon koşulları: 35 MPa, 65°C, % 1 AIBN, 24 saat, % 5 Clariant Nuva HPC)

Ortam: N₂

Sıcaklık aralığı: 25-600°C

Isıtma hızı: 10°C

Kullanılan kroze tipi: Platin

Ortalama numune miktarı: 9.79 mg

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

Doktora 2003-2008 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

2000 (2 ay) Barış Yağ Sanayi ve Ltd.Şti.

2000-Devam ediyor YTÜ, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, Araştırma Görevlisi