



**YENİ FONKSİYONEL METAKRİLAT
POLİMERLERİNİN ELEKTROKİNETİK VE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yılmaz MERDİVENCİ

Danışman
Prof. Dr. Bahri ERSOY
MADEN MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
Nisan 2019

Bu tez çalışması 17.FEN.BİL.54 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ FONKSİYONEL METAKRİLAT POLİMERLERİNİN
ELEKTROKİNETİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Yılmaz MERDİVENCİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Bahri ERSOY

MADEN MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Nisan 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Yılmaz MERDİVENÇİ tarafından hazırlanan “Yeni Fonksiyonel Metakrilat Polimerlerinin Elektrokinetik ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 24/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Bahri ERSOY

Başkan : Prof. Dr. Bahri ERSOY
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. İbrahim EROL
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Emin Cafer ÇİLEK
Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım
bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

24/04/2019



Yılmaz MERDİVENCİ

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**YENİ FONKSİYONEL METAKRİLAT POLİMERLERİNİN ELEKTROKİNETİK
VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yılmaz MERDİVENÇİ
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Bahri ERSOY

Bu çalışmada, Üniversitemiz Kimya Bölümü polimer kimyası laboratuvarında 2-[(metoksi-1,3-benzotriazol-2-il)amino]-2oksoetil metakrilat (MBAOM) ve glisidilmetakrilat (GMA) monomerlerinden üç farklı kompozisyonunda sentezlenmiş olan MBAOM-GMA kopolimerlerinin su içerisindeki çeşitli elektrokinetik özellikleri (pH'ya bağlı zeta potansiyel değişimi, sıfır yük noktası, farklı değerlikli metal iyonlarının zeta potansiyele etkisi) ile bazı yüzey özellikleri (su ile temas açısı, hidrofobik karakteri ve serbest yüzey enerjisi) incelenmiştir. Deneylerde kullanılan metakrilat kopolimerlerinin kompozisyonları şunlardır: %77 MBAOM - %23 GMA, %45 MBAOM - %55 GMA ve %19 MBAOM - %81 GMA. Deneylerde kullanılan metal tuzları şunlardır: FeCl₃, CaCl₂ ve KCl. Serbest yüzey enerjisi hesaplamalarında kullanılan test sıvıları su, etilenglikol ve diiodometan'dır. Yüzey enerjisi hesaplamaları üç farklı yöntemle (Zisman, Fowkes ve Van Oss Asit-Baz) gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, (i) Metakrilat kopolimerlerinin kimyasal yapısının gerek elektrokinetik ve gerekse yüzey özellikleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğu, (ii) Kopolimerlerin GMA oranının artmasıyla hidrofobik karakteri artmakta ve buna uygun olarak serbest yüzey enerjisi azalmaktadır (iii) kopolimerlerin zeta potansiyeli üzerinde metal iyonu tipinin çok önemli etkisi vardır ve +3 değerlikli metal iyonları kopolimerlerin negatif olan yüzey yükünü veya zeta potansiyelini pozitif çevirebilmektedir.

2019, xii + 63 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metakrilat, Polimer, Metal iyonları, pH, Zeta potansiyel, Sıfır yük noktası, Temas açısı, Hidrofobisite, Serbest yüzey enerjisi



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF ELECTROKINETIC AND SURFACE PROPERTIES OF NEW FUNCTIONAL METHACRYLATE POLYMERS

Yılmaz MERDİVENÇİ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor: Prof. Bahri ERSOY

In this study, various electrokinetic properties (pH dependent zeta potential change, Iso-electrical point, effects of metal ions with different valence number on zeta potential) and some surface properties (contact angle with water, hydrophobic character and surface free energy) of MBAOM (2-[(methoxy-1,3-benzothiazole-2-il)amino]-2-oxoethylmethacrylate) - GMA (glycidylmethacrylate) copolymers synthesized from MBAOM) and GMA monomers in polymer chemistry laboratory at the Department of Chemistry in our University. Composition of copolymers used in the experiments are 77% MBAOM - 23% GMA, 45% MBAOM - 55% GMA and 19% MBAOM - 81% GMA. Metal salts are FeCl₃, CaCl₂ ve KCl. Test liquids used in the calculations of surface free energy are water, ethylene glycol and diiodo methane. Surface free energy calculations were performed by Zisman, Fowkes and Van Oss Acid-Base methods. As a result, (i) Chemical composition (structure) of the copolymer has a determining effect both on their electrokinetic and surface properties. (ii) Hydrophobic character of the copolymer increases and according to this its surface free energy decreases with increasing of GMA ratio in the copolymer composition. (iii) Metal ion type has a great effect on zeta potential of the copolymers, that is, metal ions with trivalent are able to reverse the surface charge or zeta potential of copolymers from negative to the positive.

2019, xii + 63 pages

Keywords: Methacrylate, Polymer, Metal ions, pH, Zeta potential, Iso-electrical point, Contact angle, Hydrophobicity, Surface free energy



TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Pof. Dr. Bahri ERSOY'a, çalışmalarımızda kullandığımız metakrilat kopolimer numunelerini kendi polimer kimyası laboratuvarında sentezlemesini yaparak bize temin eden ve polimer terminolojisi konusunda destek sağlayan Prof. Dr. İbrahim EROL'a, deneysel çalışmalarında yardımcı olan Arş. Gör. Hakan ÇİFTÇİ'ye, araştırmalarımnda yardımcı olan Öğr. Gör. Zeyni ARSOY'a ve maddi manevi destekleri için aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına 17.FEN.BİL.54 numaralı proje ile destek veren Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Yılmaz MERDİVENÇİ
AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	5
2.1 POLİMERLER	5
2.1.1 Polimerlerin Yapısı	5
2.1.2 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	7
2.1.3 Polimerlerin Kullanım Alanları	9
2.1.4 Metakrilat Polimerleri.....	10
2.2 Katıların Elektrokinetik Özellikleri.....	11
2.2.1 Katı Tanelerin Su İçerisindeki Elektriksel Çift Tabaka Yapısı	11
2.2.2 Zeta Potansiyel ve Zeta Potansiyel Ölçüm Yöntemleri	13
2.2.3 Potansiyeli Tayin Eden, Spesifik Adsorplanmış ve Etkisiz İyonlar	17
2.2.4 Sıfır Yük Noktası	18
2.3. Katıların Yüzey Özellikleri	18
2.3.1 Hidrofobisite (Su Sevmezlik/Isınamazlık) ve Hidrofilite (Su Severlik).....	19
2.3.2 Young Eşitliği, Temas Açısı ve Ölçüm Yöntemleri	20
2.3.2.1 Temas Açısı Ölçümlerinde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar	23
2.3.3 Katıların Serbest Yüzey Enerjisi.....	23
2.3.3.1 Yüzey Enerjisi Hesaplama Yöntemleri	26
2.3.3.2 Yüzey Enerjisi – Hidrofobisite İlişkisi	30
2.3.3.3 Katıların Yüzey Enerjisine ve Hidrofobisitesine Etki Eden Faktörler	30
3. MATERYAL VE METOD	31
3.1 Materyal	31
3.2 Metod	32
3.2.1 Kopolimerlerin Sıfır Yük Noktası Tayini	33
3.2.2 Kopolimerlerin Sıfır Yük Noktasına CaCl_2 Tuzunun Etkisine İlişkin Yapılan Zeta Potansiyel Ölçümleri	34
3.2.3 Metal Tuzu Tipi ve Konsantrasyonuna Bağlı Kopolimerlerin Zeta Potansiyel	

Ölçümleri	35
3.2.4 Kopolimerlerin pH Profillerinin Çıkarılması.....	35
3.2.5 Kopolimerler Üzerinde Farklı Sıvılar (Su, Diiodometan ve Etilen Glikol) İle Temas Açısı Ölçümleri	36
3.2.6 Kopolimerlerin Serbest Yüzey Enerjilerinin Hesaplanması.....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1 Kopolimer İçeren Süspansiyonların Zamana Bağlı pH Değişimi.....	39
4.2 Kopolimerlerin Sıfır Yük Noktası.....	40
4.3 CaCl ₂ Tuzunun Kopolimerlerin Sıfır Yük Noktasına Etkisi.....	45
4.4 Farklı Metal Tuzlarının Kopolimerlerin Zeta Potansiyeline Etkisi.....	45
4.5 Kopolimerlerin Hidrofobik Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	49
4.6 Serbest Yüzey Enerjisi Bakımından Kopolimerlerin Karşılaştırılması	51
4.7 Kopolimerlerin Su ile Temas Açılırları ile “Van OSS Asit-Baz” Metoduna Göre Hesaplanan Serbest Yüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması	52
5. SONUÇLAR.....	54
6. KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
a	Taneciğin çapı (m)
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
Al(OH) ₃	Alüminyum hidroksit
AgI	Gümüş iyodür
BaSO ₄	Baryum Sülfat
Br ⁻	Brom iyonu
°C	Santigrad derece
CaCl ₂	Kalsiyum klorür
CaCO ₃	Kalsiyum Karbonat
CaF ₂	Kalsiyum Florit
Cl ⁻	Klorür iyonu
-COOH	Karboksil grubu
E	Elektriksel Alan (volt/metre)
cm	Santimetre
dev	Devir
dk	Dakika
ε _r	Ortamanın statik dielektrik sabiti veya relatif geçirgenliği (birimsiz)
ε ₀	Boşluğun (veya vakumlanmış havanın) geçirgenliği (8.854 x10 ⁻¹² C ² /Jm)
FeCl ₃	Demir klorür
Fe ₂ O ₃	Demir Oksit
Fe(OH) ₃	Demir(III)hidroksit
f (κa)	Düzeltilme faktörü (Elektroforetik Rötör ile ilgili)
g	Gram
HCl	Hidroklorik asit
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
K ⁺	Potasyum iyonu
KCl	Potasyum klorür
κ	Debye-Huckel Parametresi (1/m)
kg	Kilogram
L	Litre
Li ⁺	Lityum iyonu
m	Metre
μS	Mikrosiemens
mJ/m ²	Milijoule/metrekare
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mV	Milivolt
M	Molar
nm	Nanometre
Na ⁺	Sodyum iyonu
NaCl	Sodyum klorür
NaOH	Sodyum hidroksit

Simgeler (Devam)

-NH ₂	Amin grubu
-OH	Hidroksil grubu
SiO ₂	Silisyum dioksit
SiOH	Silanol
TiO ₂	Titanyum dioksit
V	Volt
η	Ortamin viskozitesi (Poise) (1 Poise = 0,1 Kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)
θ	Temas açısı
γ_K^+, γ_S^+	Katının/Sıvının Lewis asit [elektron (e ⁻) alan] etkileşiminden kaynaklanan yüzey enerjisi (mJ/m ²)
γ_K^-, γ_S^-	Katının/Sıvının Lewis baz [elektron (e ⁻) veren] etkileşiminden kaynaklanan yüzey enerjisi (mJ/m ²)
γ_i^{LW}	İ maddesinin serbest yüzey enerjisinin Lifshitz-Van der Waals bileşeni
γ_i^{AB}	İ maddesinin serbest yüzey enerjisinin lewis asit-baz bileşeni
γ_S	Sıvının yüzey gerilimi (mJ/m ²)
γ_K	Katının yüzey enerjisi (mJ/m ²)
$\gamma_{SG} (= \gamma_S)$	Sıvı-gaz arayüzey gerilimi (mJ/m ²)
γ_{KS}	Katı – sıvı arayüzeyi enerjisi (mJ/m ²)
$\gamma_{KG} (= \gamma_K)$	Katı-Gaz arayüzeyinin enerjisi (mJ/m ²)
γ^d	Disperse Serbest yüzey enerjisi bileşeni (mJ/m ²)
γ^p	Polar Serbest yüzey enerjisi bileşeni (mJ/m ²)
γ_S^d	Sıvının disperse enerjisi (mJ/m ²)
γ_K^d	Katının disperse enerjisi (mJ/m ²)
γ_S^p	Sıvının polar enerjisi (mJ/m ²)
γ_S^p	Sıvının polar enerjisi (mJ/m ²)
ξ	Zeta potansiyeli

Kısaltmalar

EÇT	Elektriksel Çift Tabaka
GMA	Glisidil metakrilat
iep	Iso electrcial point (sıfır yük noktası)
IHP	Inner helmholtz plane (iç helmholtz düzlemi)
LW	Lifshitz, Van der Waals
MBAOM	2-[(metoksi-1,3-benzotriazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat
NFM	2-(4-nitrophenyl)-2-oxoethyl-2-methacrylate
OHP	Outer helmholtz plane (dış helmholtz düzlemi)
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PMMA	Polimetil metakrilat
PS	Polistiren
PTFE	Politetrafloretilen
PVC	Polivinilklorür

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Monomerden polimere dönüşüme örnek (Saçak 2005).	6
Şekil 2.2 Yaygın kullanılan bazı polimerlerin kimyasal yapıları (Callister and Rethwisch 2013).	7
Şekil 2.3 Metakrilat polimerlerinin genel gösterimi.	10
Şekil 2.4 Gouy-Chapman-Stern-Grahame modeline göre içerisinde artı ve eksi iyonların bulunduğu su içerisindeki net negatif yüzey yüküne sahip bir katı tanecikğin etrafında oluşan elektriksel çift tabaka (EÇT) yapısı(Riddick, 1968'den revize edilerek alınmıştır) [Not: IHP: inner helmholtz plane (iç helmholtz düzlemi) OHP: outhter helmholtz plane (dış helmholtz düzlemi) olup ikisi birden sabit (stern) tabakayı oluşturur].	12
Şekil 2.5 Elektroforesis yöntemiyle zeta potansiyel ölçümünün kabaca şematik gösterimi (Ersoy 2019).	15
Şekil 2.6 Katı yüzeyinin su damlası ile yaptığı temas açısı değerleri ile katının hidrofobik/hidrofilik özellik ilişkisi (Evcin vd. 2018).	19
Şekil 2.7 Süper hidrofobik özelliğe sahip kumaş, kelebek kanadı, lotus yaprağı ve hidrofobik kaplama yapılmış cam üzerinde duran su damlaları.	20
Şekil 2.8 Bir sıvı (su) damlasının, sistemdeki yüzey ve arayüzey enerjilerine bağlı olarak bir katı yüzeyi ile yaptığı temas açısının (θ) şematik gösterimi (Evcin vd. 2018).	20
Şekil 2.9 Katı yüzeyinde çıplak gözle görülmeyen ancak varolan çeşitli yüzeysel hatalar (Adamson 1976).	24
Şekil 2.10 Katının kristal yapısındaki bazı kusurlar (Ersoy 2018).	24
Şekil 2.11 Katı yüzeyindeki dengelenmemiş atomlar.	24
Şekil 2.12 Serbest yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi şematik gösterimi (İnt. Kyn.-1'den düzenlenerek alınmıştır).	25
Şekil 2.13 Katı yüzeyinin farklı sıvılarla temas açısının ölçülmesi.	27
Şekil 2.14 Zisman yöntemine göre katıların yüzey serbest yüzey enerjilerinin hesaplanması.	27
Şekil 2.15 Düşük ve yüksek yüzey enerjili iki farklı katının su ile temas açıları.	30
Şekil 3.1 MBAOM – GMA kopolimer sentezi ve kopolimerin kimyasal yapısı (Güldiken 2017).	32
Şekil 3.2 MBAOM–GMA kopolimerleri ile yapılan deneysel çalışmaları gösteren akım şeması.	32

Şekil 3.3 Kopolimer süspansiyon hazırlamasında kullanılan homojenizatör (solda) disperse haldeki kopolimer süspansiyonu (ortada) ve manyetik karıştırıcıda pH-metre ölçümü (sağda).....	34
Şekil 3.4 Deneylerde kullanılan zeta potansiyel ölçüm cihazı ve ölçüm hücresi.....	34
Şekil 3.5 Deneylerde kullanılan temas açısı ölçüm cihazı (Arsoy 2014'den alınmıştır).	37
Şekil 4.1 Kopolimer süspansiyonlarının zamana bağlı pH değişimi.....	40
Şekil 4.2 %77 MBAOM - %23GMA kopolimerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrisi ve sıfır yük noktası.....	41
Şekil 4.3 %45MBAOM-%55GMA kopolimerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrisi ve sıfır yük noktası.....	42
Şekil 4.4 %19 MBAOM - %81 GMA kopolimerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrisi ve sıfır yük noktası.....	43
Şekil 4.5 Farklı kompozisyondaki kopolimerlerin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrileri ve sıfır yük noktaları (10-3 M NaCl çözeltisinde).	44
Şekil 4.6 Kopolimerlerin sıfır yük noktasına CaCl ₂ tuzunun etkisi.	45
Şekil 4.7 Kopolimerlerin KCl konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel eğrileri (Çözelti pH'sı konsantrasyona bağlı 5,82 - 5,92 arasındadır).	46
Şekil 4.8 Kopolimerlerin CaCl ₂ konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel eğrileri (Çözelti pH'sı CaCl ₂ konsantrasyonuna bağlı olarak 5,86 - 5,98 arasındadır).	47
Şekil 4.9 Kopolimerlerin FeCl ₃ konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel eğrileri (Çözelti pH'sı FeCl ₃ konsantrasyona bağlı olarak 2,85 - 4,27 arasındadır).	48
Şekil 4.10 1x10 ⁻⁴ M Fe ⁺³ iyonu için PH'ya bağlı oluşabilecek demir iyonu bileşiklerinin logaritmik konsantrasyon diyagramı (Fuerstenau, 1995).	48
Şekil 4.11 Kopolimerlerin farklı metal tuzları varlığında, tuz konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel değişimleri.....	49
Şekil 4.12 Kopolimerlerin su ile ölçülen temas açısı değerleri.	51
Şekil 4.13 Kopolimerlerin farklı yöntemlerle hesaplanan serbest yüzey enerjileri.	52
Şekil 4.14 Kopolimerlerin su ile temas açılarının ve van oss asit-baz yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjilerinin karşılaştırılması.	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Polimerlerin sınıflandırılması.	8
Çizelge 2.2	Bazı polimerler ve bu polimerler kullanılarak üretilen ürünler.	9
Çizelge 2.3	Katıların fiziksel durumuna göre uygulanan temas açısı ölçüm yöntemleri	22
Çizelge 2.4	Bazı katıların serbest yüzey enerjileri (20 °C) (mJ/m ²) (Yıldırım 2001)...	26
Çizelge 3.1	Sentezlenen monomerlerin başlangıçtaki karışım oranları ve üretilen kopolimerdeki bileşim oranları (Güldiken 2017).	31
Çizelge 3.2	Deneylerde kullanılan saf su ve farklı derişimlerde hazırlanan taze metal tuzu çözeltilerinin pH ve iletkenlik değerleri.	35
Çizelge 3.3	Temas açısı ölçümlerinde ve kopolimerlerin serbest yüzey enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan sıvılar ve özellikleri.....	38

1. GİRİŞ

Polimerlerin varlığı ilk olarak 1920'li yıllarda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş ve ilerleyen yıllar içinde polimerler günlük yaşamımızın hemen her safhasında kullanılır hale gelmiştir. Sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle polimerik malzemelerin kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır. Polimerlerin başlıca avantajları, hafif oluşları, korozyona karşı dayanıklı oluşları ve kolay işlenebilirlikleridir (Saçak 2005). Yapı malzemeleri olarak da polimerlerin çok büyük bir önemi vardır. Bugün dünyada üretilen polimerlerin yaklaşık %30'u her sene inşaat mühendisliği ve yapı endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu tür malzemelerin kullanım alanını belirleyen en önemli parametrelerden biri içerdiği fonksiyonel gruplardır. Fonksiyonel grupların çeşitliliği bu tür malzemelerin mekanik, termal, biyolojik vb. özelliklerini etkilemektedir. Fonksiyonel polimerlerin elde edilmesinde uygulanan yöntemlerden biri, bilinen bir monomer üzerinde modifikasyon yaparak yan dal üzerinde yapılan kimyasal reaksiyonlardır. Bir polimerik malzemenin kullanım alanında meydana gelen bir takım kısıtlamalar, bu polimerin monomerinin başka bir monomerle bir polimer zincirinde bulunmasıyla giderilebilir. Hatta çok daha iyi özellikler gösteren bir malzeme elde edilebilir. Bu olaya kopolimerizasyon denir (Saçak 2005). Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan da büyük bir önem taşır. Bu işlemde yararlanarak, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlamak mümkün olabilir. Metakrilat polimerler, plastikler olarak da adlandırılan en önemli polimerik sınıfı oluşturmaktadır. Metakrilik asitin değişik alkil gruplarıyla esterleştirilmesi sonucu metakrilat monomerleri elde edilir. Metakrilatlar genellikle serbest radikalik yolla polimerleştirilirler (Saçak 2005). Metakrilat polimerleri iyi optik özellikleri, dış şartlara dayanım, sağlamlık ve mükemmel boyutsal stabilitesi gibi aranan özelliklere sahiptir. Ayrıca metakrilat kopolimerleri plastik uygulamalarında yapıştırıcı ve darbe dayanımı artırıcı ve bunun yanında boya kâğıt uygulamaları ile yüzey cilası olarak kullanılmaktadır.

Hidrofobisite, serbest yüzey enerjisi ve zeta potansiyel gibi kavramlar katıların en önemli yüzey ve elektrokinetik özelliklerindendir. Madencilik, tekstil, havacılık, otomotiv, petrol, kâğıt, eczacılık, tıp, plastik, boya, çevre, tekstil, gıda, tarım ve metal gibi birçok sektörde sık sık bu kavramlar ile karşılaşılır (Çelik and Ersoy (2004),

Hunter 1988, Israelachvili 1995, Dobrzanski 2006, Leja 1982, Good and van Oss, (1992), Yoon and Yordan (1991), Gönül 2000, Kovan ve Şekercioğlu (2005), Kolluri 1994). Bunlardan bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz: tekstilde su tutmayan (ıslanmayan) kumaş eldesinde (Karaman and Uçar 2016); metal endüstrisinde yapışmaz yüzey elde etmek için metal yüzeyinin (teflon vb. ile) kaplanmasında (Arukalam and Oguzie 2016, Gnedenkov *et al.* 2016, Zdziennicka *et al.* 2009); kâğıt sektöründe kâğıt yüzeyinin boyanabilirliğinin ve baskı kalitesinin belirlenmesinde (Gao *et al.* 2015, Asano and Shiraishi 2015; Azemar *et al.* 2015); madencilikte, flotasyon ile cevher zenginleştirme işleminde ve çöktürme yöntemiyle katı sıvı ayırımında (Leja 1982), gıda, kozmetik ve boya endüstrisinde emülsiyeye haldeki ürünlerin stabilitesinin sağlanmasında (Hiemenz 1986, Kapilashrami 2004); eczacılıkta ilaç (hap) formülasyonlarının oluşturulmasında (Gönül 2000); elektrik ve elektronik sanayiinde çip (chip) vb. elektronik devrelerin üretiminde ve yalıtım malzemesi üretiminde ürün kalitesinin belirlenmesinde (Chrazan 2007, Hölck *et al.* 2012, Syakur *et al.* 2012, Falahati *et al.* 2014); inşaat sektöründe özellikle zemin sularına karşı binaların temel yapılarının korunması için hidrofobik özelliğe sahip malzemelerle kaplanmasında (Le and Nunes 2016), malzeme alanında süper hidrofob ürün veya yüzey elde edilmesinde (Chakradhar *et al.* 2011), otomotiv veya havacılık endüstrisinde hidrofobik kaplama malzemeleri üretiminde (Dobrzanski 2006, Zenkiewicz 2007) ve biomalzeme üretiminde (Lung and Matinlinna 2015, Ebnasajjad 2011). Tüm bu sektörlerde özellikle, adezyon, kaplama işlemleri, baskı, mürekkep giderme, yağlama, dispersiyon, koagülasyon/flokülasyon gibi olayların izahatı zeta potansiyel, hidrofobisite, yüzey enerjisi gibi kavramlara dayanmaktadır.

Metakrilat polimerlerin termal, mekanik ve biyolojik özellikleri konusunda literatürde çok sayıda çalışma (Erol *et al.* 2002, Porfyrakis *et al.* 2002, Erol *et al.* 2003, Yao *et al.* 2009; Xi *et al.* 2009; Hua *et al.* 2009; Wang *et al.* 2005; Hirota *et al.* 2006; Sabaa *et al.* 2008; Tran *et al.* 2008; Khutoryanskaya *et al.* 2008; Race *et al.* 2008; Constantinides *et al.* 2008; Fan and Zheng 2008; Schroeder *et al.* 2007) yapılmış olup, elde edilen sonuçlara göre molekül ağırlığı yüksek ve termal karalılığı iyi olan polimerlerin iyi mekanik özelliklere sahip olduğu ve ayrıca kopolimerin kimyasal yapılarındaki değişimin biyolojik özellikleri de etkilediği tesbit edilmiştir. Ayrıca özellikle amit ve

ester grubu taşıyan metakrilat polimerlerinin termal kararlılıklarının çok iyi olduğu gözlenmiştir. Polimerik yapıda yan dalda bulunan bu tür grupların termal parçalanmayı zorlaştırdığı ve ana zincir üzerinde kararlılığın atmasına katkı sağladığı görülmüştür (Sabaa *et al.* 2008, Cervantes *et al.* 2008). Literatürde polimetilmetakrilatlar da dahil epoksi, teflon (politetrafloretilen; PTFE), polivinilklorür (PVC), polistren vb. farklı polimer türlerinin hidrofobisite ve serbest yüzey enerjisine ilişkin çok sayıda çalışma yapılmıştır (Adamson 1976, Lipatov and Feinerman 1979, Van Oss 1994, Abbasion *et al.* 2004, Ma *et al.* 2007, Żenkiewicz, 2007, Syakur *et al.* 2012, Ngai *et al.* 2017, Rymuszka *et al.* 2017, Evcin vd. 2018). Ancak metakrilat türü polimerlerin özellikle elektrokinetik özellikleri (yüzey elektriksel yükü; sıfır yük noktası vb.) konusunda sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan birkaç çalışma aşağıda verilmiştir:

Erol ve arkadaşlarının (2017) yaptığı çalışmada farklı oranlardaki metakrilat monomer 2-(4-nitrofenil)-2-oksotil-2-metakrilat (NFM) ve glisidil metakrilat (GMA) bileşimi ile sentezledikleri polimerlerin (PMMA) sıfır yük noktalarının 3,2 ile 4,5 arasında olduğunu tespit etmişlerdir (Erol *et al.* 2017). Ayrıca polar olan NFM monomerinin kopolimer içerisindeki oranı arttıkça zeta potansiyelinin de negatif yönde arttığı ve su ile temas açılarının da azaldığı yani hidrofobik karakterin azaldığı görülmüştür. Yapılan başka bir çalışmada mikroçip kimyasal ayırımları için alt katman olarak kullanılan mikroakışkan silika ve silikon malzemelerinin zeta potansiyelindeki değişimlerine bağlı olarak ayırma işlemindeki değişimler incelenmiş ve bastırıcı iyonlar ile zeta potansiyelin kontrol edilebileceği görülmüştür (Brian *et al.* 2004). Benzer şekilde başka bir çalışmada PMMA'dan üretilen polimerik mikroçiplerin vücut kanı içerisindeki akışkanlık davranışının araştırılmasında zeta potansiyel verilerinin gözönüne alınması gerektiği vurgulanmaktadır (Falahati *et al.* 2014). Tandon ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışmada ise hidrofobik karakterli farklı tür polimerik malzemelerin elektrokinetik özelliklerine iyonik şiddetin etkisi araştırılmıştır (Tandon *et al.* 2008). Öte yandan yukarıda zikredildiği üzere metakrilat türü polimerlerle hidrofobisite ve yüzey enerjisine ilişkin bir çok çalışma yapılmıştır. Ancak bilindiği üzere polimerlerin/katıların kimyasal yapısının değişmesi (farklı karışım ve dolayısıyla bileşim oranlarına sahip yeni kopolimerlerin üretilmesi gibi) onun hidrofobisitesini ve serbest yüzey enerjisini de doğrudan etkileyecektir. Dolayısıyla bu çalışmada Üniversitemiz Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü polimer laboratuvarında yeni bir

metakrilat monomeri olan (2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat) (MBAOM) ile ticari monomerlerden glisidil metakrilatın (GMA) farklı karışım oranlarında sentezlenerek elde edilen yeni tür metakrilat kopolimerleri kullanılmıştır. Bu kopolimerlerin su içerisinde farklı değerlikli metal tuzları varlığında elektrokinetik özellikleri (sıfır yük noktası, potansiyel tayin eden iyonları ve etkisiz iyonları) belirlenecek ve ayrıca sentezlenen be yeni kopolimerlerin yüzey özellikleri (hidrofobik karakteri ve yüzey enerjisi) tesbit edilecektir. Bu anlamda literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır.



2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 POLİMERLER

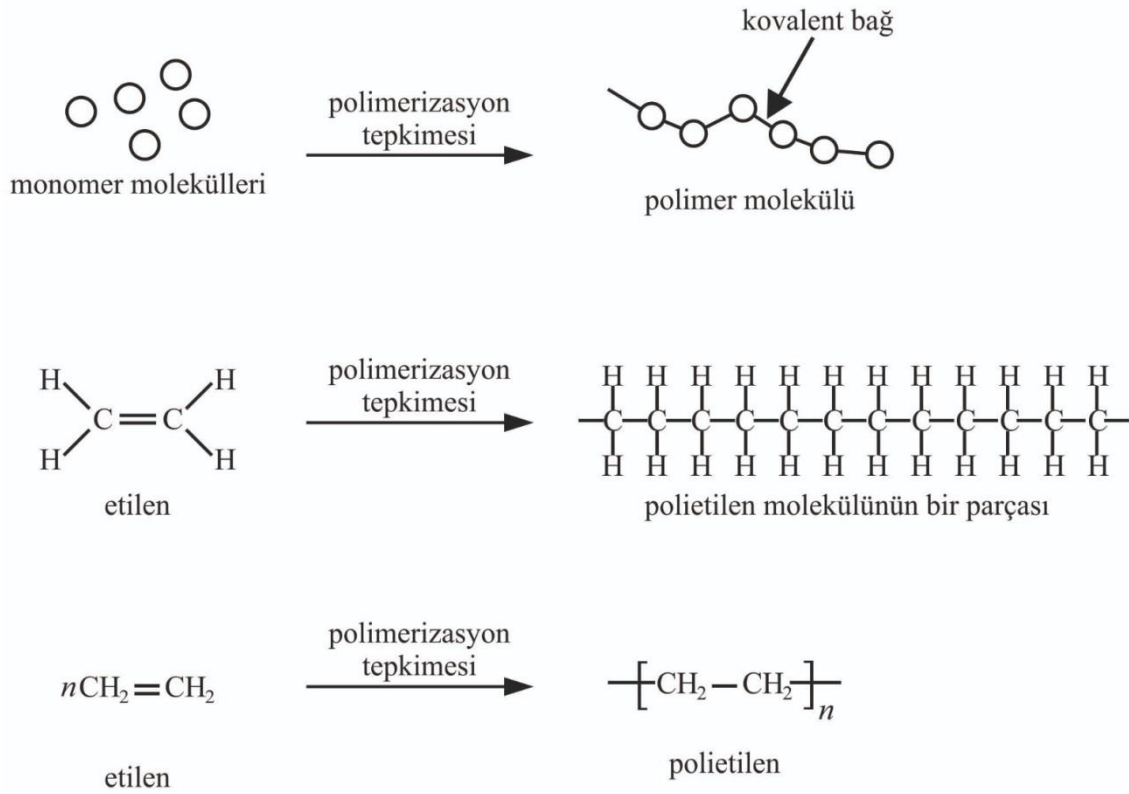
Tezin bu bölümü ve buna bağlı alt bölümlerinde verilen bilgiler şu iki referans kitaptan derlenerek alınmıştır (Callister and Rethwisch 2013, Saçak 2005). Polimerler, plastik ve lastikten oluşur. Bunların çoğu, kimyasal olarak karbon, hidrojen ve diğer bazı metal dışı elementlerden (O, N, S, Si) meydana gelen organik bileşiklerdir. Ayrıca ana omurgasını çoğu kez karbon atomunun oluşturduğu ve genellikle zincire benzetilen uzun moleküller halinde bulunan, çok geniş molekül yapıları vardır. Yaygın olarak kullanılan polimerlere örnek olarak, polietilen (PE), naylon, polivinilklorür (PVC) polikarbonat (PC), polistiren (PS) ve silikon kauçuk verilebilir. Bu malzemeler tipik olarak düşük yoğunluklara sahip olup, mekanik özellikleri ise genellikle metal ya da seramik malzemelere göre oldukça farklıdır. Diğer malzeme türleri kadar rijit ve dayanıklı değildir. Bunun yanında, ağırlıkları dikkate alındığında, düşük yoğunluklarından dolayı çoğu zaman ağırlık başına sağladıkları rijitlik ve dayanımları seramiklerle karşılaştırılacak mertebelere ulaşabilir. Polimerlerin çoğu son derece sünektir, bu sayede karmaşık şekilleri oluşturacak biçimde kolayca şekillendirilebilirler. Genellikle, kimyasal olarak inert bir davranış sergilerler ve çoğu ortam şartlarında kimyasal olarak tepkimeye girmezler. Önemli dezavantajlarından biri sıcaklığa dayanımları düşük olmasıdır bu da kullanımlarını kısıtlayıcı bir unsurdur. Elektriksel iletkenlikleri düşüktür ve manyetiklenme özellikleri yoktur.

2.1.1 Polimerlerin Yapısı

Monomer Polimer ve Polimer Zinciri:

Monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Monomer molekülleri Şekil 2.1’de basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri üzerinden birbirlerine bağlanırlar ve polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir. Mesela, polietilen üretiminin temel girdisi, petrol rafinerilerinden sağlanan gaz halindeki etilen monomeridir. Etilen

molekülleri, Şekil 2.1'deki gösterime benzer şekilde kovalent bağlar üzerinden birbirlerine bağlanarak polietilen molekülüne dönüşür. Polietilen yapısının Şekil 2.1'deki gibi verilmesi yanlış olmamakla beraber, uzun bir gösterim şeklidir. Etilenden çıkılarak polietilenin sentez tepkimesi (etilen polimerizasyonu) en genel ve kısa haliyle şeklin en altında verildiği biçimde gösterilir. Polietilenin kimyasal gösteriminde, parantez içerisinde verilen yapıya tekrarlanan birim (veya mer) denir. Yinelenen birimlerin yanyana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Yaygın kullanılan bazı polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Monomerden polimere dönüşüme örnek (Saçak 2005).

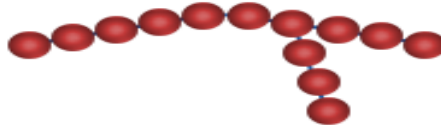
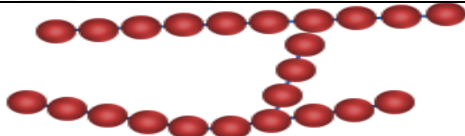
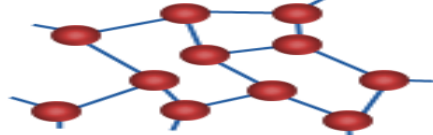
Polimer	Tekrarlayan yapı	Polimer	Tekrarlayan yapı
Poliyetilen (Polyethylene)	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	Polisitren (Polystyrene)	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
Polivinil klorür (PVC) (Polyvinyl chloride)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	Politetrafloroetilen (Polytetrafluoroethylene)	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$
Polipropilen (Polypropylene)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	Polimetil metakrilat (Polymethyl methacrylate)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right)_n$
Polikarbonat (Polycarbonate)	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \right]_n$		

Şekil 2.2 Yaygın kullanılan bazı polimerlerin kimyasal yapıları (Callister and Rethwisch 2013).

2.1.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çok çeşitli sınıflandırmaya tabi tutulabilirler. Bu sınıflandırmalar aşağıda Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Polimerlerin sınıflandırılması.

Kaynağına göre	Doğal Polimerler	Selüloz, Nişasta, doğal kauçuk
	Sentetik Polimerler	Poliimid, Poliarilamidler, Polifenilsülfid
Yapılarına göre	Organik Polimerler	Organik molekülerden oluşmuş polimerler
	İnorganik Polimerler	Metal ve ametallerden oluşmuş polimerler
Makromolekül zincir şekline göre	Düz Zincirli	
	Dallanmış	
	Çapraz Bağlı	
	Ağ yapılı	
Termal davranışlarına göre	Termoplastik	Isıtıldıklarında yumuşayan ve şekil verilebilen düz zincirli polimerlerdir.
	Termoset	Isı ile bozunarak parçalanıp yeniden şekillendirilemeyen çapraz bağlı polimerlerdir
Sentez yöntemine göre	Basamaklı Polimerleşme	
	Katılma Polimerleşmesi	
Monomer çeşitlerine göre	Homopolimer	Tek bir monomerin birleşmesiyle oluşan polimerlerdir
	Kopolimer	İki ya da daha fazla monomerin bir araya gelerek oluşturdukları polimerdir.
	Kopolimerler üç kısma ayrılır	
	Gelişigüzel kopolimer	A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-B-B-B-
	Blok kopolimer	A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B-
	Ardarda (periyodik) kopolimer	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

2.1.3 Polimerlerin Kullanım Alanları

Polimerlerin kullanım alanları aşağıda Çizelge 2.2’de verilmiştir (Saçak 2005).

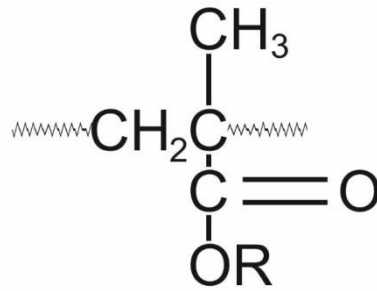
Çizelge 2.2 Bazı polimerler ve bu polimerler kullanılarak üretilen ürünler.

Ürün	Polimer
Can kurtaran simitleri	Polistiren köpük, ipleri poliamit
CD	Polikarbonat
CD kabı	Polistiren
Çoraplar	Pamuk, poliester, poliamit, akrilik
Dirsek ve diz bandajları	Polizopren
Elektrik yalıtımı (Kablo)	Polietilen, polizopren
Elektronik devreler	Epoksi
Filmler	Önceden selüloz nitrat (yanıcı), günümüzde poliester
Fotoğraf makinesi filtreleri	Polikarbonat
Göz lensleri	Önceleri poli(metil metakrilat), günümüzde poliakrilamidler
Gözlük camı	Polikarbonat
Halılar	Poliamit, akrilikler
Hava filtresi	Kağıt (Selüloz) ve poliizopren
Hortumlar	Polibütadien
Kurşun geçirmez yelek	Aromatik poliamit (aramit)
Mutfak tezgahları	Melamin – formaldehit
Mutfak ve banyo yer döşemeleri	Poli(vinil klorür)
Otomobil lastiği	Yere değen kısımlar stiren – bütadien – stiren kopolimeri, yanları poliizopren, iç kısımları poliizobüten
Saç spreyleri ve jölesi	Poli(<i>N</i> – vinilprolidon)
Şampuan kıvamlaştırıcı	Hidroksi etil selüloz
Tenis raketi	Ağ kısmı poliamit, çerçevesi karbon lifi

2.1.4 Metakrilat Polimerleri

Metakrilat polimerler, plastikler olarak da adlandırılan en önemli polimerik sınıfı oluşturmaktadır. Metakrilik asitin değişik alkil gruplarıyla esterleştirilmesi sonucu metakrilat monomerleri elde edilir. Metakrilatlar genellikle serbest radikalik yolla polimerleştirilirler (Saçak 2005). Metakrilat polimerleri iyi optik özellikleri, dış şartlara dayanım, sağlamlık ve mükemmel boyutsal stabilitesi gibi aranan özelliklere sahiptir. Ayrıca metakrilat kopolimerleri plastik uygulamalarında yapıştırıcı ve darbe dayanımı artırıcı ve bunun yanında boya kâğıt uygulamaları ile yüzey cilası olarak kullanılmaktadır.

Metakrilat polimerlerinin genel yapısı aşağıda Şekil 2.3' de gösterildiği gibidir. Metakrilat polimerinin ismi R grubuna göre farklılık göstermektedir. Örneğin R grubunun metil olması durumunda polimer polimetil metakrilat (PMMA) ismini almaktadır. Metakrilat polimerleri üzerine yapılan çalışmalarda farklı R grupları bağlamak suretiyle fonksiyonel metakrilat polimerleri elde edilebilmektedir. Bu tez çalışmasında metoksi sübstitüe tiyazol arilamit grubu taşıyan yeni bir metakrilat polimeri sentezlenmiş ve karakterize edilmiş ve bir diğer metakrilat polimeri olan glisidil metakrilat ile kopolimerleri oluşturulmuştur.



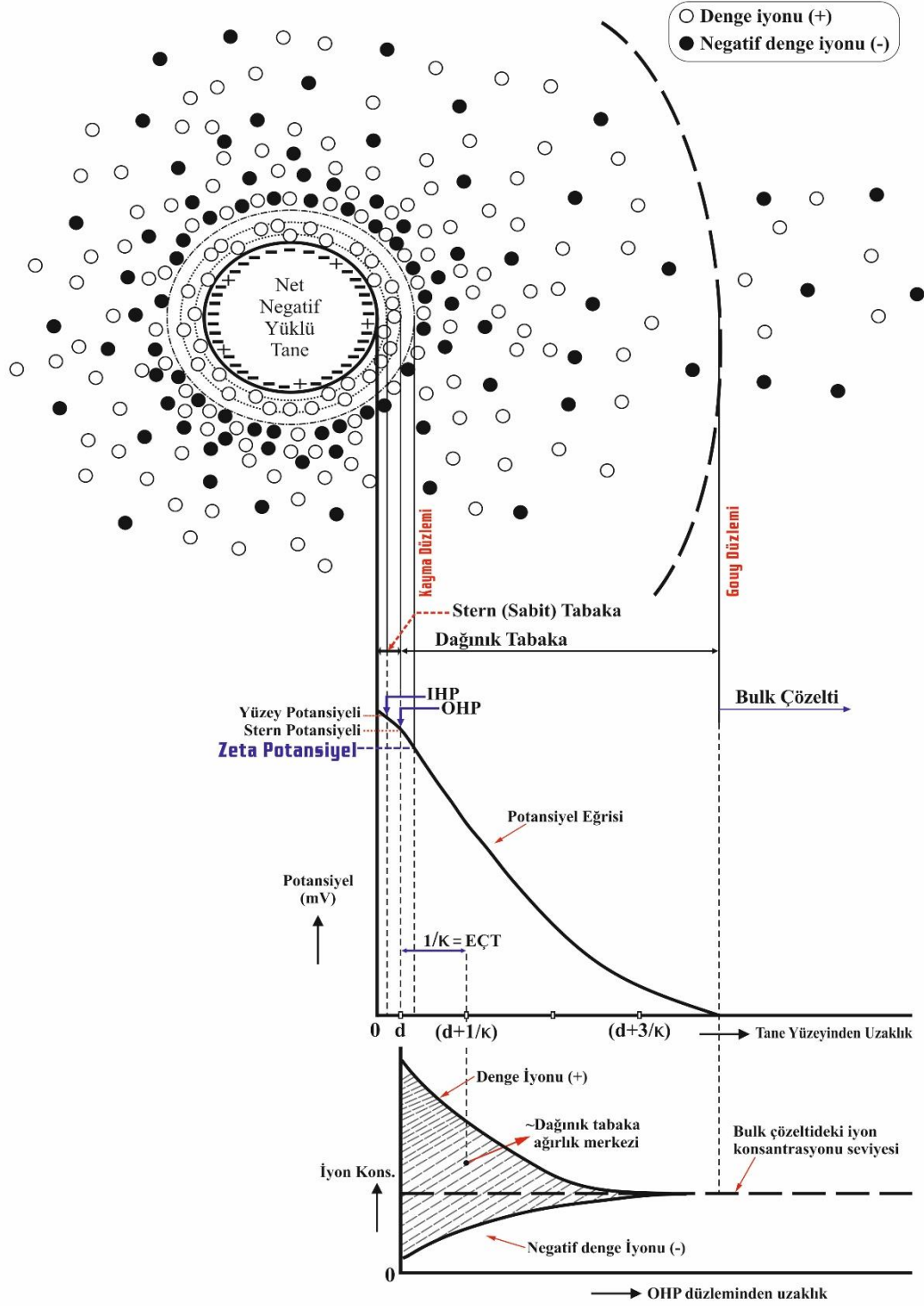
Şekil 2.3 Metakrilat polimerlerinin genel gösterimi.

2.2 Katıların Elektrokinetik Özellikleri

“Elektrokinetik” kelimesi içerisinde katı taneler bulunan bir sıvı (mesela su) sistem üzerine bir elektriksel alan uygulandığında ortamda artı veya eksi yüzey yüküne sahip tanelerin hareket etmesini ifade eder ve şu kavramları içine alır: Elektriksel çift tabaka yapısı, zeta potansiyel, potansiyel tayin eden iyonlar, spesifik adsorplanan iyonlar, etkisiz iyonlar, pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrileri üzerinden belirlenen sıfır yük noktası (Riddick 1968, Usui 1984, Hachisu 1984, Hunter 1988, Çelik and Ersoy 2004). Bu kavramlar aşağıda açıklanmıştır.

2.2.1 Katı Tanelerin Su İçerisindeki Elektriksel Çift Tabaka Yapısı

Elektriksel Çift Tabaka (EÇT)'nin yapısını açıklamak için farklı modeller geliştirilmiştir (Usui 1984, Çelik and Ersoy 2004). Bu modeller; Helmholtz Sabit Tabaka Modeli, [Helmholtz Compact Layer Model]; Gouy -Chapman Dağınık Çift Tabaka Modeli [Gouy Chapman Diffuse Double Layer Model]; Stern Modeli; Gouy-Chapman- Stern-Grahame Modeli. Bunlar arasında en yaygın kullanılanı ve en çok kabul göreni Gouy-Chapman- Stern-Grahame Modelidir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Gouy-Chapman-Stern-Grahame modeline göre içerisinde artı ve eksi iyonların bulunduğu su içerisindeki net negatif yüzey yüküne sahip bir katı taneciğin etrafında oluşan elektriksel çift tabaka (EÇT) yapısı (Riddick 1968'den revize edilerek alınmıştır) [Not: IHP: inner helmholtz plane (iç helmholtz düzlemi) OHP: outer helmholtz plane (dış helmholtz düzlemi) olup ikisi birden sabit (stern) tabakayı oluşturur].

Bu modele göre ortamda, katı taneciğe göre zıt yüklü olan ve potansiyel tayin edebilen veya spesifik adsorplanma yapabilen iyonlar taneciğin etrafını hızla sararlar ve tane yüzeyine sıkı sıkıya tutunarak yüzey potansiyelini hızla düşürürler. Bu sıkı bağlı iyonların oluşturduğu tabakaya sabit tabaka (yani stern tabakası) denir. Bundan sonra taneden çözeltiye doğru gidildikçe “gouy” düzlemine kadarki bölgede ise tane etrafında bu kez eksi iyonlar daha fazla yeralır. Bu “gouy” düzleminden sonra ise çözeltideki artı ve eksi iyonlar normal homojen dağılımına ulaşırlar. Sabit (stern) düzlemi ile “gouy” düzlemi arasında yani dağınık tabaka içerisinde ancak stern düzlemine çok yakın bir pozisyonda bir kayma düzlemi yeralır. Sisteme elektriksel alan uygulandığında negatif tane pozitif elektrota doğru giderken tam bu kayma düzlemindeki potansiyeline yeni zeta potansiyeline göre hareket hızı kazanır. Dolayısıyla taneler yüzey yüküne göre değil kayma düzlemi üzerindeki bu zeta potansiyeline göre hareket eder. Tanelerin zeta potansiyeli ne kadar yüksekse hareket hızı da o oranda artar. EÇT kalınlığı ($1/\kappa$) Şekil 3.1’de de gösterildiği üzere stern düzlem ile dağınık tabakadaki iyonların ağırlık merkezine kadar olan mesafeyi ifade eder ve $1\text{\AA}$ ’dan $1\text{ }\mu\text{m}$ ’ye kadar değişebilir (Usui and Hachisu 1984). EÇT kalınlığı küçüldükçe zeta potansiyel düşer. Ortamdaki iyonların türü ve konsantrasyonu bu EÇT kalınlığını belirler (Usui 1984, Hachisu 1984, Hunter 1988, Çelik and Ersoy 2004).

2.2.2 Zeta Potansiyel ve Zeta Potansiyel Ölçüm Yöntemleri

Zeta (ζ) potansiyel, herhangi bir sıvı içerisinde bulunan bir mineral tanesinin en başta gelen ve en temel özelliklerinden birisi olup, katı tanelerin elektriksel çift tabaka içerisinde kayma düzlemi üzerindeki yüzey yükünü ifade eder ve kesinlikle tanenin kendi yüzey yükünden daha düşüktür. Bu sebeple zeta potansiyel “*tanenin ölçülebilir yüzey yükü*” olarak da ifade edilebilir. Katı tanelerin su veya sıvı içerisinde yüzey yükü kazanmasının temel sebepleri şunlardır (Usui 1984, Hachisu 1984, Fuerstenau 1995, Çelik and Ersoy 2004):

- (i) Tane yüzeylerindeki karboksil ($-\text{COOH}$), hidroksil ($-\text{OH}$) amin ($-\text{NH}_2$) gibi fonksiyonel grupların iyonlaşmasından (dissosiasyonundan).
- (ii) Kristal yapıyı oluşturan latis iyonlarının tercihli çözünmesinden (BaSO_4 , CaCO_3 , AgI).

- (iii) Kristal yapının oluşumu sırasında yüksek valanslı (Si^{+4} gibi) katyonlar yerine düşük valanslı (Al^{+3} gibi) katyonların geçmesinden.
- (iv) Boyut küçültme işlemleri sırasında meydana gelen bağ kırılmalarından ve kristal yapı kusurlarından.
- (v) Süspansiyondaki bir kısım iyonların tercihli adsorpsiyonundan.
- (vi) Katı yüzeyinde veya katı-sıvı arayüzeyinde elektron birikiminden veya dipol yapıya sahip moleküllerin birikmesinden.

Su içerisindeki bir katının zeta potansiyelini, ortama ilave edilecek asit veya baz ile (pH ayarlaması ile) veya inorganik (çeşitli metal tuzları vb.) veya organik (çeşitli dispersantlar ve yüzey aktif maddeler vb.) elektrolitler ile değiştirebilmek mümkündür. Bir süspansiyonda kolloidal boyutta iki tane arasındaki elektriksel çift tabaka itme kuvveti hesaplanırken bu zeta potansiyel verisi kullanılır. Yani tanelerin çökmeden askıda kalabilmesi için aralarındaki itme kuvvetinin yeterli seviyede olması ve bunun içinde mutlak değer olarak zeta potansiyellerinin yüksek olması gerekir. Özetle, eğer ki bir katı/sıvı süspansiyonunun stabilitesi, ağırlıklı olarak Elektrostatik Yük Stabilizasyon (Electrostatic Charge Stabilisation) mekanizması ile gerçekleşiyor ise, o zaman zeta potansiyel bu süspansiyonun stabilite derecesinin tahmin edilmesinde kullanılabilir. Dolayısıyla, zeta potansiyel kavramı seramik, gıda, çevre, madencilik, boya, kâğıt, kimya, kozmetik, eczacılık, tıp gibi çok değişik alanlarda vuku bulan dispersiyon ve koagülasyon hadisesinin DLVO Teorisi üzerinden izahatında kullanılmaktadır. İşte bu sebeple zeta potansiyel verileri bir çok sektörün ürün geliştirme ve Ar-Ge birimlerinde ve doğrudan üretimde ve yerinde uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Usui and Hachisu 1984, Çelik and Ersoy 2004, Ersoy 2019).

Katı tanelerin zeta potansiyeli gelişmiş cihazlarda, uygulanan elektriksel alan büyüklüğüne ve tanenin hareket yönüne ve hızına (elektroforetik mobilite) bağlı olarak ölçülebilmektedir (Şekil 2.5) (Hachisu 1984). Zeta potansiyel matematiksel olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

U (mobilite) = Hız / Elektriksel Alan = (m/s) / (volt/m)

$$U = \left(\frac{\zeta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}{1,5 \cdot \eta} \right) \times f(\kappa a) \quad (2.1)$$

Bu genel denklem

$\kappa a \ll 1$ (Elektrolit derişimi düşük ve a küçük), $f(\kappa a) = 1$ olması durumunda aşağıda verilen Huckel Denklemine dönüşür:

$$U = \left(\frac{\zeta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}{1,5 \cdot \eta} \right) \quad (2.2)$$

$\kappa a \gg 1$ (Elektrolit derişimi yüksek ve a büyük), $f(\kappa a) = 1,5$ aşağıda verilen Smoluchowski Denklemine dönüşür:

$$U = \left(\frac{\zeta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}{\eta} \right) \quad (2.3)$$

Burada;

$f(\kappa a)$: Düzeltme faktörü (Elektroforetik Rötör ile ilgili)

ϵ_r : Ortamın statik dielektrik sabiti veya relatif geçirgenliği (birimsiz)

ϵ_0 : Boşluğun (veya vakumlanmış havanın) geçirgenliği ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$)

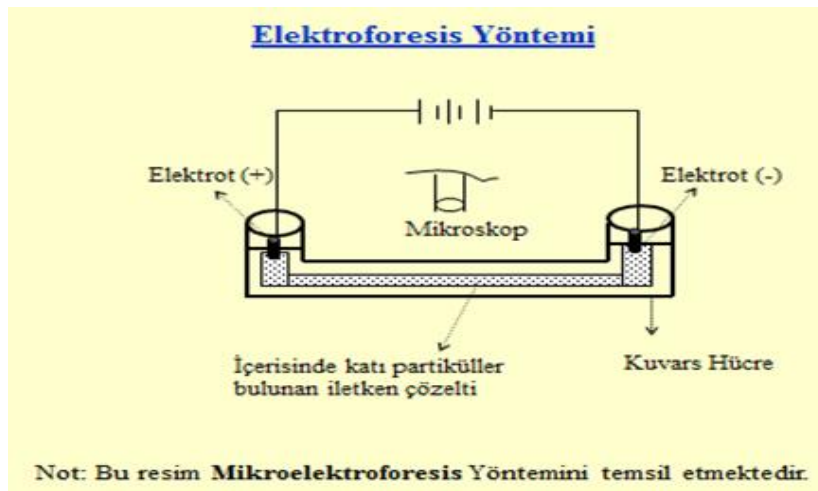
η : Ortamın viskozitesi (Poise) ($1 \text{ Poise} = 0,1 \text{ Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

ζ : Zeta potansiyel (V),

κ : Debye-Huckel Parametresi (1/m),

a : Taneciğin çapı (m)

Pratikteki uygulamalar daha çok Smoluchowski Denklemine uymaktadır.



Şekil 2.5 Elektroforesis yöntemiyle zeta potansiyel ölçümünün kabaca şematik gösterimi (Ersoy 2019).

Tanelerin zeta potansiyelini ölçmede kullanılan 4 temel yöntem vardır (Hachisu 1984, Hunter, 1988, Çelik and Ersoy (2004), Ersoy, 2019). Bunlar;

- 1) Elektroforesis (Electrophoresis) [*Not: Bu yöntemde sıvı sabit, tane hareketlidir*]
- 2) Elektroosmosis (Electroosmosis) [*Not: Bu yöntemde tane (preslenmiş tablet) sabit, sıvı hareketlidir*].
- 3) Akım Potansiyeli (Streaming Potential) [*Not: Bu yöntem Elektroosmosisin tersi yani sıvının hareket hızından ortaya çıkan akım potansiyeline bağlı olarak zeta potansiyel ölçülür*].
- 4) Sedimentasyon Potansiyeli (Sedimentation Potential): [*Not: Bu yöntem Elektroforesisin tersi olup çöken tanelerin meydana getirdiği elektriksel alan ölçülür*].

Şu anda en çok bilinen ve en yaygın kullanılan yöntem elektroforesis yöntemi (Hachisu 1984) olup, bu yöntemin de kendi içerisinde farklılıkları vardır:

Elektroforesis Ölçüm Yöntemleri:

- 1) Hareketli Sınır Yöntemi (Moving Boundary Method)
 - * U-Tüp Yöntemi, * Gelişmiş U-Tüp Yöntemi, * Tiselius Yöntemi
- 2) Mikroelektroforesis Yöntemi (Microelectrophoresis Method)
 - * Tek Hücreli Yöntem, * Çift Hücreli Yöntem
- 3) Elektroforesis Işık Saçınımı [Electrophoresis Light Scattering (ELS)] veya diğer adları Laser Doppler Elektrophoresis (LDE); Laser Doppler Velocimetry (LDV) Yöntemi
 - * Geleneksel Işık Saçınımı
 - * Faz Analizli Işık Saçınımı (Phase Analysis Light Scattering, PALS)
 - * Karışık Modlu Faz Analizli Işık Saçınımı (M3-PALS: Mixed Mode Measurement Phase Analysis Light Scattering)
- 4) Elektroakustik Spektral Analiz Yöntemi (Electroacoustic Spectral Analysis Method)

Bu elektroforesis yöntemleri arasında en yaygın kullanılanı ise ELS (LDE veya LDV) yöntemidir.

2.2.3 Potansiyeli Tayin Eden, Spesifik Adsorplanmış ve Etkisiz İyonlar

Bu kısımda verilen bilgiler (Usui 1984, Hachisu 1984, Usui and Hachisu 1984, Hunter 1988, Fuerstenau, 1995, Çelik and Ersoy 2004)'dan derlenerek alınmıştır.

Potansiyeli Tayin Eden İyonlar:

Potansiyel tayin edici iyonlar, taneciklerin yüzey yükünü meydana getiren ve onların yüzey potansiyelinin veya zeta potansiyelinin işaretini negatiften pozitif veya pozitiften negatife çevirebilen iyonlardır. BaSO_4 , CaCO_3 , CaF_2 , AgI vb. çözünebilir iyonik katılarda potansiyel tayin edici iyonlar bu katıları oluşturan kristal kafes iyonlarıdır (Ba^{+2} , Ca^{+2} , CO_3^{-2} , F^- , Ag^+ , I^-). Metal oksitler (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 vb.), metal hidroksitler ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SiOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vb.), kil mineralleri, bazı hidrofobik mineraller (kömür vb.) ve yapısında karboksil (COOH), hidroksil (OH) ve amin (NH_2) gibi aktif gruplar içeren polimerler için H^+ ve OH^- iyonları genelde potansiyel tayin edici iyonlardır.

Spesifik Adsorplanmış İyonlar:

Bazı iyonlar tanecik yüzeyine karşı özel bir ilgiye sahip olurlar ve kulombik ve kulombik olmayan kuvvetler yardımıyla stern(sabit) tabakası içerisine çekilerek yüzeye sıkıca adsorplanırlar. Bu tür iyonlara özel olarak adsorplanmış iyonlar adı verilir. Spesifik adsorpsiyon için gerekli şart iyonların yalın (dehidrate) halde olmaları ve yeterli şart ise tane-iyon arasında (bir tür kimyasal bağı sağlayan) kovalent çekim güçlerinin bulunmasıdır. Bu tür iyonlar da tanelerin yüzey yükü işaretini değiştirebilir. Genelde anyonlar katyonlara göre daha güçlü özel adsorpsiyon oluştururlar. Anyonların dehidrate iyonik çapı arttıkça özel adsorpsiyonu da artar, (anyon çapı: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, katyon çapı: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$) fakat bu durum her zaman ve her yerde geçerli olmayabilir.

Etkisiz İyonlar:

Bu tür iyonlar EÇT'nin Stern tabakası içerisine giremez yani spesifik bir adsorplanma yapamaz ve dolayısıyla taneciğin yüzey yükü işaretini değiştiremezler. Ancak, sadece EÇT'yi bastırmak suretiyle zeta potansiyelini düşürürler. Mesela Alümina taneleri için

Na^+ , Cl^- ve NO_3^- iyonları etkisiz iyonlardır. Etkisiz iyonlar genelde tanelerin sıfır yük noktasının tayininde kullanılmaktadır. Zeta Potansiyel ölçümleri genelde iletken bir sıvı oluşturmak için sabit bir etkisiz tür içeren tuz derişiminde yapılır, örneğin 10^{-3} M NaCl veya KNO_3 olabilir.

2.2.4 Sıfır Yük Noktası

Katı tanelerin sıfır yük noktası çözelti içerisinde pH'ya göre yapılan zeta potansiyel ölçümleri sonucu elde edilirse buna literatürde isoelectrical point (iep) denilmektedir. Yani zeta potansiyelin sıfır olduğu pH değerine sıfır yük noktası denilmektedir. İep ifadesi katının kayma (shear) düzlemi (Bknz Şekil 2.4) üzerindeki eksi (-) ve artı (+) yüklerin toplamı olan toplam net yükün 0 (sıfır) olduğu pH değerini göstermektedir. Tanelerin sıfır yük noktası değeri doğrudan zeta potansiyel ölçüm yöntemleri ile tesbit edilebilmektedir. Sıfır yük noktası her farklı yapıdaki katı veya mineral için kendine hasdır. Katı/sıvı süspansiyonlarında (mesela boya, seramik süspansiyonu gibi) stabil bir süspansiyon hazırlamak çok önemlidir. Stabilitenin bozulması nihai ürün kalitesine doğrudan etki etmektedir. Dolayısıyla süspansiyon hazırlamadan önce ortam şartlarını iyi belirlemek (hangi tür iyonlar var, pH kaç olacak vs.) ve tanelerin sıfır yük noktalarını bilmek gerekir. Sıfır yük noktasına yakın pH'larda stabilite tamamen kaybolabilir. Şayet iyi bir dispersiyon yani stabil bir süspansiyon isteniyorsa o zaman zeta potansiyeli yüksek seviyelere getirebilecek pH ve iyon konsantrasyonu ayarlamaları yapmak veyahut ortama deflokülanlar (dispersantlar) katmak gerekecektir.

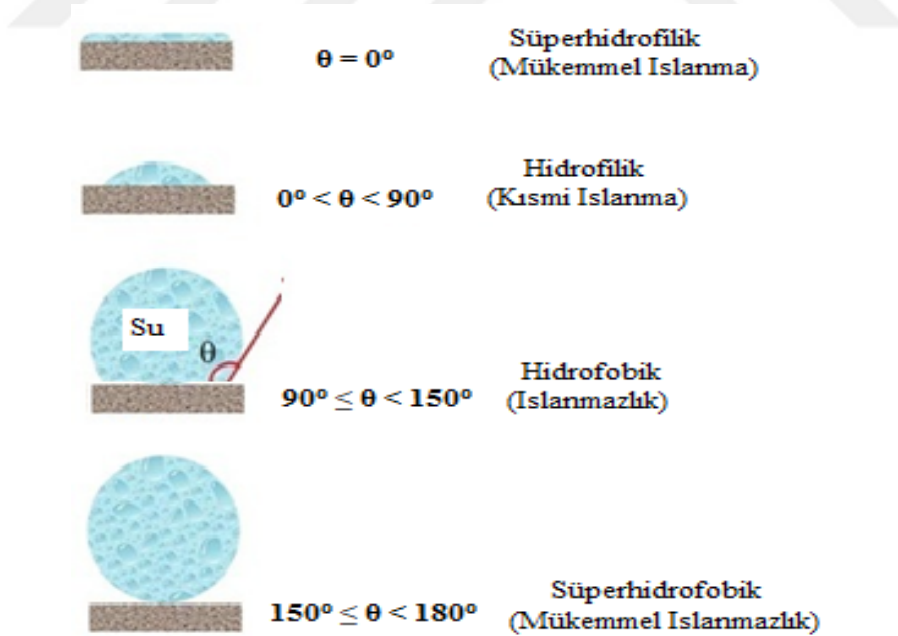
2.3. Katıların Yüzey Özellikleri

Katıların yüzey özellikleri denildiğinde akla gelen ilk kavramlar hidrofobisite (su sevmezlik) ve serbest yüzey enerjisi kavramlarıdır. Bundan hariç yüzey morfolojisi ve yüzey pürüzlülüğü gibi kavramlar da yüzey özellikleri olarak adlandırılmaktadır. *Yüzey* Bir yoğun faz (katı veya sıvı) ile gaz fazı arasındaki bölge yüzey olarak adlandırılır. Örneğin Katı-Gaz arayüzeyi *katı yüzeyi* olarak adlandırılır. *Arayüzey* ise temas halindeki iki yoğun faz arasındaki bölgeye denir. Arayüzey kalınlığı genellikle birkaç Angstromdan ($\text{\AA}$) birkaç yüz angstroma kadar çıkabilir. Arayüzeyin fiziksel ve kimyasal

özellikleri kendisini oluşturan her iki fazdan da farklıdır. Yüzeylerdeki veya arayüzeylerdeki atomlar, malzemedeki diğer atomlarla aynı düzende bulunmadığından bunlar, sistemin dengede bulunan diğer atomlarına oranla bir miktar enerji fazlalığı ihtiva etmektedir. İşte bu enerji fazlalığı yüzey enerjisi dediğimiz kavramı ortaya çıkartmaktadır (Adamson 1976, Leja 1983, Usui 1984, Good and Van Oss, 1992, Van Oss 1994, Israelachvili 1995).

2.3.1 Hidrofobisite (Su Sevmezlik/Islanmazlık) ve Hidrofilite (Su Severlik)

Hidrofob kelimesi yunanca hidro (su) ve fobi (korku) kelimelerinden müteşekkil olup, sudan korkan yani suyu sevmeyen manasına gelmektedir. Hidrofil ise su sever demektir. Herhangi bir katı yüzeyin hidrofobisitesini yani su sevmezlik seviyesini belirlemek için en pratik ve en yaygın kullanılan yöntem o katı yüzeyine damlatılan su damlasının bu yüzey ile yaptığı temas açısını (θ) ölçmektir. Bu temas açısı değerine göre o yüzeyin hidrofob mu? yoksa hidrofil mi? olduğunu veya hidrofob ise ne derece hidrofob olduğunu söyleyebiliriz (Şekil 2.6 ve 2.7).



Şekil 2.6 Katı yüzeyinin su damlası ile yaptığı temas açısı değerleri ile katının hidrofobik/hidrofilik özellik ilişkisi (Evcin vd. 2018).



Şekil 2.7 Süper hidrofobik özelliğe sahip kumaş, kelebek kanadı, lotus yaprağı ve hidrofobik kaplama yapılmış cam üzerinde duran su damlaları.

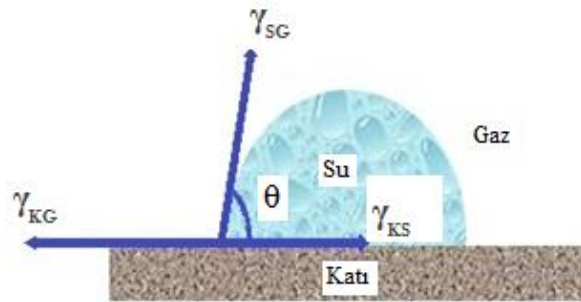
2.3.2 Young Eşitliği, Temas Açısı ve Ölçüm Yöntemleri

Temas açısı (θ)'nın yüzey ve arayüzey enerjilerine bağlı ifadesi meşhur Young eşitliği olarak da bilinmekte olup, aşağıda Denklem 2.4'de gösterilmiş ve Şekil 2.8'de şematize edilmiştir.

$$\gamma_{SG} \cos \theta = \gamma_{KG} - \gamma_{KS} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte;

- γ_{SG} : Sıvının yüzey gerilimi (enerjisi) (mJ/m^2)
- γ_{KS} : Katı – sıvı arayüzeyinin enerjisi (mJ/m^2)
- γ_{KG} : Katı yüzeyinin enerjisi (mJ/m^2)

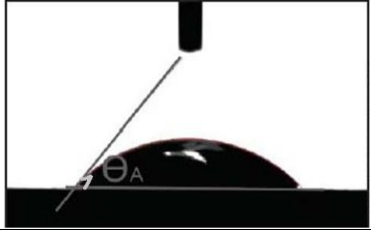
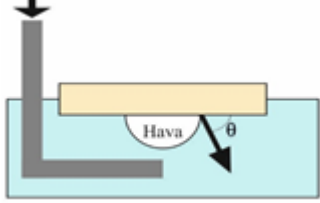
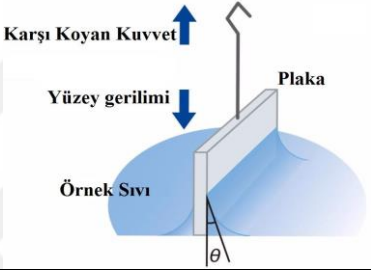
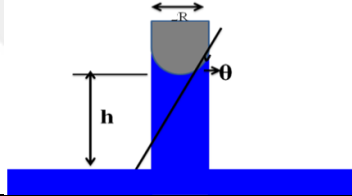


Şekil 2.8 Bir sıvı (su) damlasının, sistemdeki yüzey ve arayüzey enerjilerine bağlı olarak bir katı yüzeyi ile yaptığı temas açısının (θ) şematik gösterimi (Evcin vd. 2018).

Katı yüzey ne kadar su sever (hidrofil) olursa o vakit su ile yüzey arasındaki adhezyon kuvvetleri suyun kendi molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerinden daha baskın olur ve suyu kendine çekerek temas açısını düşürür. Tersine, katı yüzeyi ne kadar su sevmez (hidrofobik) olursa o vakit su molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetleri, su ile

katı yüzey arasındaki adhezyon kuvvetlerinden daha baskın olur ve su damlası yüzeyden uzaklaşarak toplanır ve temas açısını arttırır (Adamson 1976, Miller and Neogi 1985, Israelachvili 1995, Arsoy vd. 2017, Evcin vd., 2018). Katı malzemelerin temas açısı ölçüm yöntemleri malzemenin düz yüzeyli veya toz halinde olmasına bağlı olarak iki gruba ayrılır. Bunlar aşağıda Çizelge 2.3’de verilmiştir (Yıldırım 2001, Karagüzel 2005, Arsoy, 2014, Ersoy 2018). Ayrıca burada şunu da vurgulamakta yarar var. Toz halindeki numuneleri presleyerek tablet haline yani düz yüzeyli katı haline getirerek temas açısı ölçümleri yapılabilir. Bu tez çalışmasında ince (toz) boyutlu polimerler preslenerek tablet haline getirilmiş ve sonra damla yayılım yöntemiyle temas açıları ölçülmüştür. Literatürde toz katılar için her iki yöntem de kullanılmaktadır (Adamson 1976, Israelachvili 1995, Arsoy vd. 2017, Evcin vd. 2018).

Çizelge 2.3 Katıların fiziksel durumuna göre uygulanan temas açısı ölçüm yöntemleri.

Katı Tipi	Temas Açısı Ölçüm Yöntemi	Şematik Gösterim
Düz Yüzeye Sahip Katılar	Damla Yayınım Yöntemi	
	Hava Kabarcığı Tuturma Yöntemi	
	Wilhelmy Plaka Yöntemi	
	Kapiler Yükselme	
Toz Numuneler	İnce Tabaka Fitol Yöntemi	
	Islanma Isısının Belirlenmesi	

2.3.2.1 Temas Açısı Ölçümlerinde Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

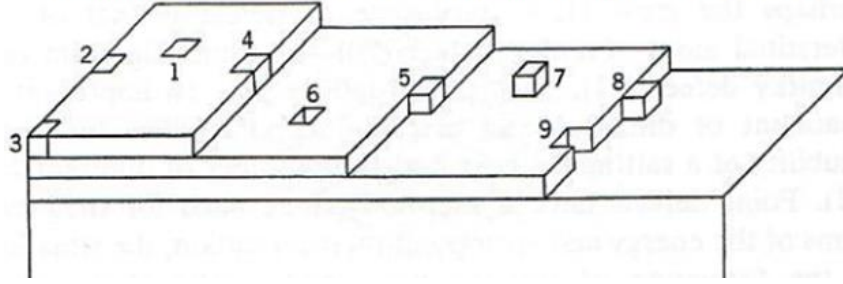
Temas açısının ölçümü yapılırken hassas davranılmalıdır. Çünkü ölçümler ortamdan ya da malzemeden kolaylıkla etkilenmektedir (Adamson 1976, Miller and Neogi 1985, Van Oss 1994, Yıldırım 2001, Karagüzel 2005, Arsoy 2014, Ersoy, 2018). Temas açısı ölçümünde etkili olan faktörler şu şekilde sıralanabilir;

- Yüzeyin pürüzlü veya eğimli/dalgalı olması
- Kirlilik
- Yüzeydeki kimyasal yapı farklılıkları (heterojen yapı)
- Damla boyutu ve yer çekimi kuvvetinin etkisi
- Sıvı moleküllerin geçişi (Buharlaşma vb.)
- Sıvının numuneyi çözmesi
- Ortam sıcaklığı ve nemi
- Numunenin yüzey nemi
- Toz numuneyse tane boyutu

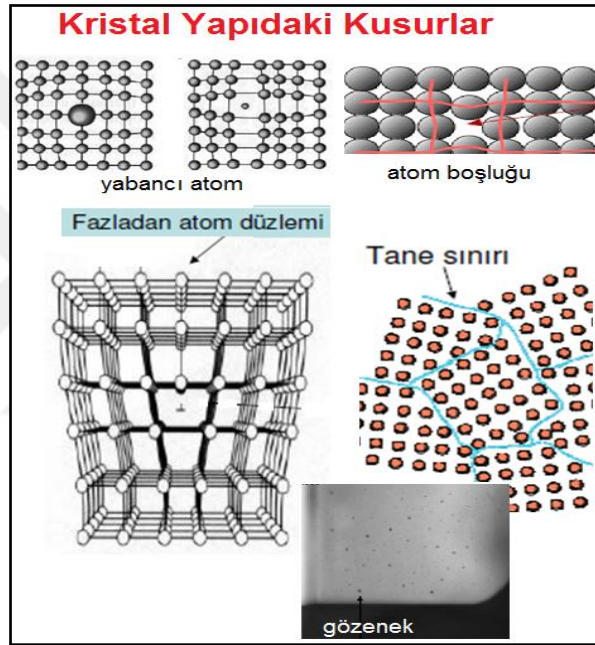
2.3.3 Katıların Serbest Yüzey Enerjisi

Çıplak gözle dışarıdan bakıldığında çok düzgün gözüken bir katı malzemenin yüzeyine elektron mikroskop ile atomik ölçekte bakıldığında, mükemmellikten veya homojenlikten uzak lokal bir takım noktasal, çizgisel veya düzlemsel hatalar içeren kristal düzlemlerine, çeşitli oyuk ve boşluklara, malzemenin iç kısımlarında olmayan kenar ve köşelere sahip olduğu görülebilir (Şekil 2.9 ve 2.10). Ayrıca yüzeydeki atomlar malzemenin iç kısmındaki atomlara göre daima dengelenmemiş kuvvetler ihtiva eder (Şekil 2.11) ki bunun da sebebi yüzeyde kırılmış/kopmuş veya zayıflamış kimyasal bağlardır. Tüm bu sebepler malzeme yüzeyinde bir enerji fazlalığına yol açar ki buna katının serbest yüzey enerjisi veya kısaca yüzey enerjisi denir (Adamson 1976, Miller and Neogi 1985, Israelachvili 1995, Evcin vd. 2018, Ersoy, 2018).

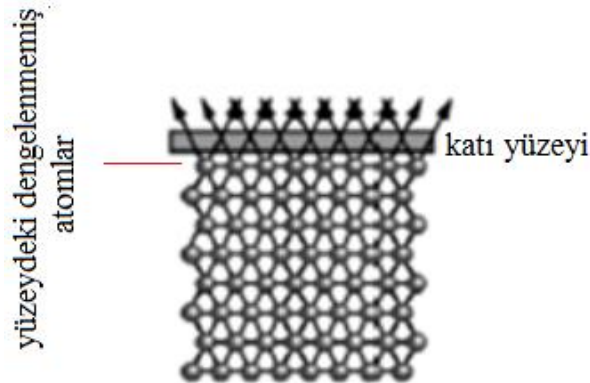
Katı yüzeyindeki lokasyon tipleri
(kenar, köşe, oyuk vb. yüzey enerjisi nisbeten yüksek bölgeler)



Şekil 2.9 Katı yüzeyinde çıplak gözle görülmeyen ancak varolan çeşitli yüzeysel hatalar (Adamson 1976).



Şekil 2.10 Katının kristal yapısındaki bazı kusurlar (Ersoy 2018).



Şekil 2.11 Katı yüzeyindeki dengelenmemiş atomlar.

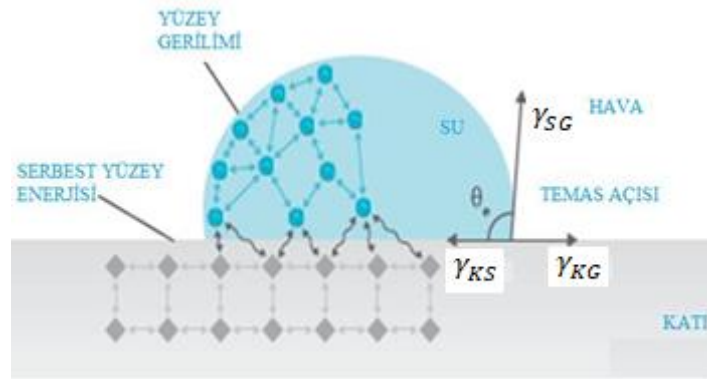
Aşağıda Denklem 2.5’de gösterildiği üzere herhangi bir i katısının yüzey enerjisinin iki temel bileşeni olup, bunlar Lifshitz-Van der Walls ve lewis asit-baz bileşenleridir (Fowkes 1983, Van Oss 1994, Yıldırım 2001).

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (2.5)$$

γ_i^{LW} : İ maddesinin serbest yüzey enerjisinin Lifshitz-Van der Walls (LW) bileşenini ifade eder. Yani yüzeyin apolar veya polar karakterli atom veya atom gruplarının sahip olduğu Van der Walls etkileşim potansiyelinden kaynaklanan enerjidir.

γ_i^{AB} : İ maddesinin serbest yüzey enerjisinin lewis asit-baz bileşenini ifade eder. Yani yüzeyin elektron alma veya verme kabiliyetine sahip atom, atom grubu veya iyonların sahip olduğu etkileşim potansiyelinden kaynaklanan enerjidir.

Aşağıdaki Şekil 2.12’de bir katı yüzeyi ile temas halindeki bir su damlasının oluşturduğu arayüzeyde, moleküller/atomlar arasındaki etkileşimler ve buna bağlı katının yüzey enerjisi ve suyun yüzey gerilimi temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Serbest yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi şematik gösterimi (İnt. Kyn.-1’den düzenlenerek alınmıştır).

Katıların, serbest yüzey enerjisi ve hidrofobisite gibi karakteristik yüzey özelliklerini yağlama (veya waxlama), parlatma, kaplama, kimyasalla muamele etme vb. bazı işlemler uygulayarak değiştirmek mümkündür (Van Oss 1994, Yıldırım 2001, Brugnara *et al.* 2006). Katı malzemeleri kabaca düşük ve yüksek yüzey enerjili olarak iki gruba ayrılabilir. Hidrofobik karakterdeki çoğu polimerik malzemeler (Polyester, naylon,

teflon vb.) düşük yüzey enerjisine sahiptir ($< 100 \text{ mJ/m}^2$) (Van Giessen *et al.* 1997, Kwok and Neumann 1999). Hidrofilik özelliğe sahip metal, cam ve seramik gibi malzemeler ise yüksek yüzey enerjisine sahiptirler (genellikle $500 - 5000 \text{ mJ/m}^2$) (Van Giessen *et al.* 1997, Yıldırım 2001). Bazı katıların 20°C 'deki serbest yüzey enerjileri (mJ/m^2) aşağıda Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Bazı katıların serbest yüzey enerjileri (20°C) (mJ/m^2) (Yıldırım 2001).

Katı	γ_{Toplam}	γ^{LW}	γ^{AB}
Teflon (Politetrafloretillen)	18,5	18,5	0
Naylon 6,6	37,7	37,7	0
Kömür	39,8	39,8	0
Talk	41,6	37,4	4,2
Kuvars (Doğal)	191	76	115
Kuvars (DAHCI ile muamele edilmiş)	35,3	28,2	7,1
Bentonit	55,5	41,2	14,3
Alfa – Alumina	44,8	43,7	1,1
Barit	52,9	26,2	26,7
Altın	1500	-	-
Mika	4500	-	-

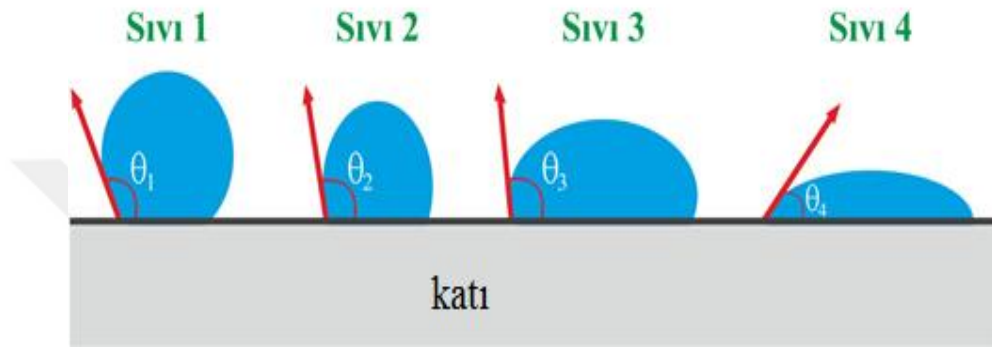
2.3.3.1 Yüzey Enerjisi Hesaplama Yöntemleri

Katıların serbest yüzey enerjisi doğrudan deneysel olarak ölçülebilen bir kavram olmayıp ancak, yüzey gerilimi bileşenleri bilinen polar veya apolar karakterde duruma göre iki, üç veya daha fazla sayıda sıvıların her biri ile bu katı yüzeyi arasında ölçülen temas açısı verileri kullanılarak dolaylı yoldan bazı hesaplamalarla belirlenir. Temas açılarından elde edilen sonuçlar farklı yaklaşımlar (metodlar) ile değerlendirilmektedir. Burada bu yaklaşımlardan en yaygın kullanılan şu üç metod (Zisman – kritik yüzey gerilimi (veya enerjisi), Fowkes – geometrik ortalama ve Van Oss asit-baz) kısaca izah edilmektedir (Van OSS 1994, Shen *et al.* 2000, Yıldırım 2001, Bayramoğlu *et al.* 2004, Karagüzel 2005, Żenkiewicz 2007, Arsoy 2014, İnt. Kyn.-1).

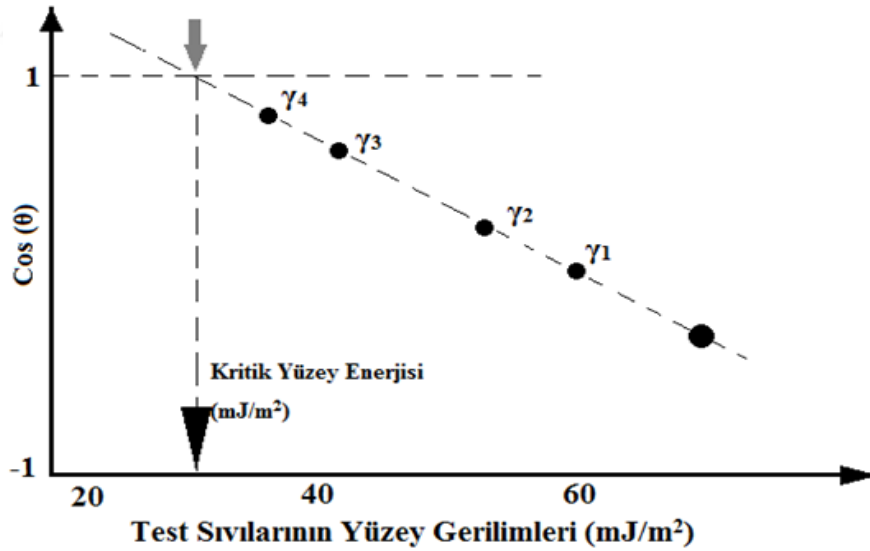
Zisman Metodu

Zisman katıların yüzey enerjilerini ampirik bir yaklaşımla kritik yüzey gerilimi (γ) olarak hesaplamıştır. Bu metotta katının yüzey enerjisini bulabilmek için, yüzey gerilimi bileşenleri bilinen dört-beş (genelde apolar karakterde) sıvı kullanılarak bu

sıvıların yüzey ile yaptıkları temas açıları (θ) ölçülür (Şekil 2.13). Sonra bu sıvıların yüzey gerilimi değerlerine karşı elde edilen temas açılarının kosinüs değerleri grafiğe geçirilerek bir doğru elde edilir ve y ekseninde kosinüs (θ) değerinin “1” olduğu noktadan bu doğrunun kesiştiği nokta birleştirilip x eksenine üzerindeki yüzey gerilimi bulunur. Bulunan bu kritik yüzey enerjisi (veya gerilimi) değeri o katının serbest yüzey enerjisini gösterir (Şekil 2.14).



Şekil 2.13 Katı yüzeyinin farklı sıvılarla temas açısının ölçülmesi.



Şekil 2.14 Zisman yöntemine göre katıların yüzey serbest yüzey enerjilerinin hesaplanması.

Fowkes Metodu

Fowkes tarafından önerilen geometrik ortalama yaklaşımında, katı yüzey enerjisi iki

bileşen halinde incelenmiş olup, bunlar dispersive (γ^d) ve polar (γ^p) enerji bileşenleridir. Fowkes tarafından önerilen aşağıdaki eşitlik (Denklem 2.6), Young eşitliğinin türetilmiş şeklidir. Bu denkleme göre yüzey gerilimi bileşenleri bilinen 2 farklı sıvının bu bileşenleri ile elde edilen temas açıları bu denklemde yerine konulduğunda iki bilinmeyenli iki denklem edilir ve bu denklem çözülünerek katının yüzey enerjisi bulunur.

$$\gamma_S(1 + \cos \theta) = 2 \left[\sqrt{\gamma_S^d \gamma_K^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_K^p} \right] \quad (2.6)$$

Bu Eşitlikte;

- γ_K : Katının serbest yüzey enerjisi (mJ/m²)
- γ_S : Sıvının yüzey gerilimi veya enerjisi (mJ/m²)
- γ_S^d : Sıvının disperse enerjisi (mJ/m²)
- γ_K^d : Katının disperse enerjisi (mJ/m²)
- γ_S^p : Sıvının polar enerjisi (mJ/m²)
- γ_K^p : Katının polar enerjisi (mJ/m²)

Katının toplam serbest yüzey enerjisi γ_K ise, bu iki kuvvet bileşeninin toplamından elde edilmektedir.

$$\gamma_K = \gamma_K^d + \gamma_K^p \quad (2.7)$$

Van Oss Asit-Baz Metodu

Bu metotta yüzey gerilimi/enerjisi bileşenleri bilinen üç farklı (genellikle polar) sıvı ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen temas açısı verileri yardımıyla katı yüzeyinin dispersive (lifshitz van der walls) ve polar (elektron alma/verme) etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjileri hesaplanmaktadır (Van Oss 1994, Yıldırım 2001, Cengiz 2010, Shen *et al* 2000). Van Oss, Chaudry and Good (OCG) eşitliği olarak bilinen bu denklem aşağıda verilmiştir. Bu denklemde katının yüzey enerjisi hesaplaması şu şekilde yapılır: üç farklı sıvının yüzey enerjisi bileşenleri ve elde

edilen temas açısı değerleri 2.5 no'lu denklemde yerine konur ve böylece üç bilinmeyenli üç denklem elde edilerek problem çözülür.

Van Oss, Chaudry and Good (OCG) denklemi:

$$1 + \cos \theta \gamma_S = 2 \left(\sqrt{\gamma_K^{LW} \gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_K^- \gamma_S^+} - \sqrt{\gamma_S^- \gamma_K^+} \right) \quad (2.8)$$

γ_K^{LW} : Katının Lifshitz-Van Der Walls (Keesom, Debye ve London) etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjisi (mJ/m²)

γ_S^{LW} : Sıvının Lifshitz-Van Der Walls etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjisi (mJ/m²).

γ_K : Katının toplam yüzey enerjisi (mJ/m²)

γ_S : Sıvının toplam yüzey enerjisi (mJ/m²)

γ_K^+ , γ_S^+ : Katının/Sıvının Lewis asit [elektron (e⁻) alan] etkileşiminden kaynaklanan yüzey enerjisi (mJ/m²)

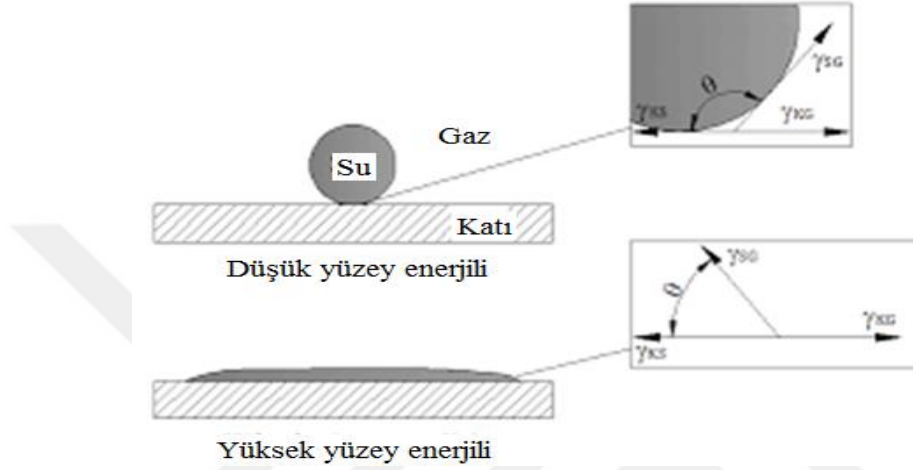
γ_K^- , γ_S^- : Katının/Sıvının Lewis baz [elektron (e⁻) veren] etkileşiminden kaynaklanan yüzey enerjisi (mJ/m²)

Katının toplam yüzey enerjisi (γ_K) ise şu eşitlikle bulunur:

$$\gamma_K = \gamma_K^{LW} + 2\sqrt{\gamma_K^+ \gamma_K^-} \quad (2.9)$$

2.3.3.2 Yüzey Enerjisi – Hidrofobisite İlişkisi

Literatürden bilindiği üzere, genel anlamda katıların yüzey enerjisi arttıkça su ile temas açısı düşer yani hidrofobik karakteri azalır veya tersi katıların yüzey enerjisi azaldıkça hidrofobik karakteri artar (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Düşük ve yüksek yüzey enerjili iki farklı katının su ile temas açıları.

2.3.3.3 Katıların Yüzey Enerjisine ve Hidrofobisitesine Etki Eden Faktörler

Her katının yüzey enerjisi ve hidrofobik karakteri kendine hasdır. Ancak katıların bu iki özelliğini çeşitli faktörler etkileyebilir. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz (Adamson 1976, Leja 1982, Van Oss 1994, Israelachvili 1995):

- Başka bir faz ile etkileşime girmesi
- Yüzeyine yüzey aktif madde adsorplanması
- Isıl işlem görmesi
- Nemli ortama maruz kalması
- Yüzeyin pürüzlü olması
- Yüzeyin kirlenmesi
- Kristal yapı farklılıkları (heterojenlik) ve yapıdaki kusurlar
- Yüzey hazırlama işlemleri (parlatma, yağlama, waxlama, aşındırma, kumlama vb.)
- Boyut küçültme işlemleri

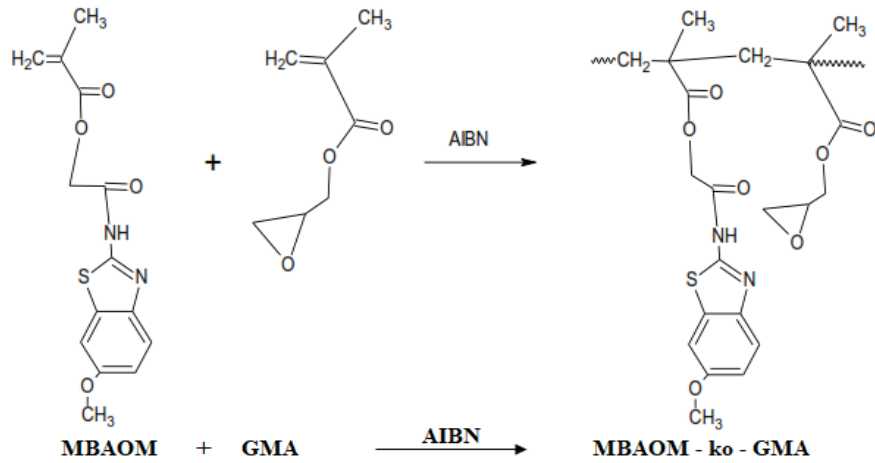
3. MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

Deneylerde, Üniversitemiz Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Prof. Dr. İbrahim Erol danışmanlığında Ahmet Güldiken'in hazırladığı yüksek lisans tezinde (Güldiken 2017) farklı oranlarda Glisidilmetakrilat (GMA) ve 2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2oksoetil metakrilat (MBAOM) monomerleri sentezlenerek elde edilen MBAOM-GMA kopolimerleri kullanılmıştır. Sentezlenen monomerlerin başlangıç karışım ve sentezleme sonrası kopolimerdeki bileşim oranları %mol olarak Çizelge 3.1'de ve kimyasal yapısı ise Şekil 3.1'de verilmiştir. Bu tez çalışmasında grafikler çizilirken kopolimerdeki %mol oranları gözönüne alınmıştır. Şekil 3.1'de verilen MBAOM-GMA bazlı kopolimerin kimyasal yapısı incelendiğinde GMA biriminin MBAOM birimine göre daha az polar gruplar içerdiği görülmektedir. GMA biriminde polar grup olarak sadece karbonil ($-C=O$) ve epoksit halkası bulunurken, MBAOM biriminde karbonil ($-C=O$), amid ($NH-C=O$), halka yapısında kükürt ve azot (N, S) ile benzen halkasına bağlı metoksi (CH_3-O) gibi bir çok fonksiyonel grup ve heteroatom içerdiği görülmektedir.

Çizelge 3.1 Sentezlenen monomerlerin başlangıçtaki karışım oranları ve üretilen kopolimerdeki bileşim oranları (Güldiken 2017).

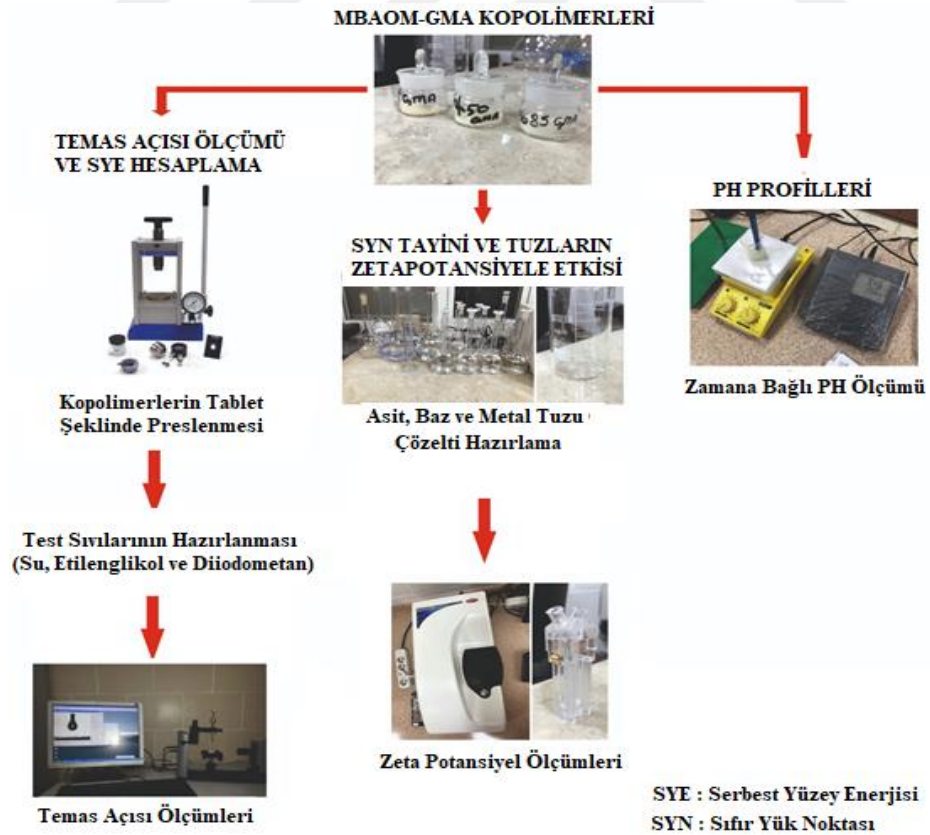
Monomerlerin başlangıç karışım oranları (% mol)		Kopolimer kompozisyonu (% mol)	
MBAOM	GMA	MBAOM	GMA
15	85	19	81
50	50	45	55
90	10	77	23



Şekil 3.1 MBAOM – GMA kopolimer sentezi ve kopolimerin kimyasal yapısı (Güldiken 2017).

3.2 Metod

Polimer laboratuvarından temin edilen kopolimer numuneleri havanda elle öğütülerek yaklaşık -0.3 mm boyutuna getirildikten sonra elektrokinetik ve yüzey özelliklerini belirlemek için uygulanan işlemler Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 MBAOM–GMA kopolimerleri ile yapılan deneysel çalışmaları gösteren akım şeması.

3.2.1 Kopolimerlerin Sıfır Yük Noktası Tayini

Üç farklı kompozisyondaki kopolimerlerin her birinin oda sıcaklığında pH'ya bağlı zeta potansiyelleri ölçülerek eğriler elde edilmiş ve bu sayede sıfır yük noktaları belirlenmiştir. Deney öncesinde 1 M'lık 1 L NaCl stok çözeltisi hazırlandı ve bu stok çözeltisinden iki farklı konsantrasyonda (10^{-2} M ve 10^{-3} M) NaCl tuz çözeltisi türetilti. Ayrıca çözeltilerin pH ayarlaması için farklı derişimlerde (10^{-2} M, 10^{-1} M, 1 M ve 5 M) HCl ve NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan tuz çözeltisinden bir beher içerisine 80 ml ilave edilip, üzerine ölçümü yapılacak kopolimerden 0,015 gr eklendi ve iyi bir dispersiyon sağlamak için 8000 dev/dk'da 30 dk boyunca homojenizatörde (IKA T25 digital Ultra-Turrax) homojen süspansiyon haline getirildi (Şekil 3.3). Hazırlanan süspansiyon daha sonra manyetik karıştırıcıya (Yellow Line) alınarak asit veya baz çözeltileri kullanılarak pH ayarlaması yapıldı. Asidik pH'lar ve bazik pH'lar için iki ayrı taze süspansiyon kullanıldı. Her bir pH ayarlaması sonrası 10 dk beklendi. Oda sıcaklığında yapılan pH ölçümlerinde $\pm 0,01$ hassasiyetli WTW 720 marka pH metre kullanıldı ve manyetik karıştırıcıda 360 dev/dk karıştırma hızı kullanıldı. Daha sonra bu süspansiyondan enjektörle yaklaşık 2 ml çekilip zeta potansiyel cihazının (Malvern Zetasizer Nano-Z) ölçüm hücresine enjekte edildi ve cihazdaki yerine yerleştirildi. Zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan zetametre cihazı Şekil 3.4'de verilmiştir. Cihaz zeta potansiyel ölçümlerini "Laser Doppler Electrophoresis" metodunu kullanarak yapmaktadır. Cihaz 633 nm dalgaboyunda çalışan dahili bir He-Ne lazer kaynağına sahiptir. Cihazın iletkenlik ölçüm aralığı ise 0-200 mS/cm arasındadır. Cihazın numune kompartımanının sıcaklığı 2° - 90° arasında veya daha geniş bir aralıkta cihazın yazılım programı tarafından ayarlanabilmekte ve izlenebilmektedir.



Şekil 3.3 Kopolimer süspansiyon hazırlamasında kullanılan homojenizatör (solda) disperse haldeki kopolimer süspansiyonu (ortada) ve manyetik karıştırıcıda pH-metre ölçümü (sağda).



Şekil 3.4 Deneylerde kullanılan zeta potansiyel ölçüm cihazı ve ölçüm hücresi.

Bu tez çalışması kapsamındaki tüm deneyler için asit, baz ve tuz çözeltilerinin hazırlanmasında laboratuvarımızda üretilen ve iletkenliği $\sim 2 \mu\text{S/cm}$ olan saf su kullanılmıştır.

3.2.2 Kopolimerlerin Sıfır Yük Noktasına CaCl_2 Tuzunun Etkisine İlişkin Yapılan Zeta Potansiyel Ölçümleri

Deney öncesinde 1 M'lık 1 L CaCl_2 stok çözeltisi hazırlandı ve bu stok çözeltisinden iki

farklı konsantrasyonda (10^{-2} M ve 10^{-3} M) CaCl_2 tuz çözeltileri türetildi. Bundan sonraki aşamalarda Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı üzere pH’ya bağlı zeta potansiyel ölçümleri yapıldı.

3.2.3 Metal Tuzu Tipi ve Konsantrasyonuna Bağlı Kopolimerlerin Zeta Potansiyel Ölçümleri

Kopolimerlerin her birinin zeta potansiyeline +1, +2 ve +3 gibi farklı değerlikli metal kationlarının etkisini görebilmek için önce 1 M’lık 1 L KCl, CaCl_2 ve FeCl_3 stok metal tuzu çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bunlardan 10^{-4} , 10^{-3} ve 10^{-2} M’lık çözeltiler türetilerek daha öncekilere benzer şekilde zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirildi. Aşağıda Çizelge 3.2’de kullanılan saf suyun ve hazırlanan metal tuzu çözeltilerinin çözelti pH’ları ölçülerek kaydedilmiştir. Ölçümlerde merck kalite metal tuzları kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 Deneylerde kullanılan saf su ve farklı derişimlerde hazırlanan taze metal tuzu çözeltilerinin pH ve iletkenlik değerleri.

Çözelti	Derişim	pH	İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)
Saf Su	0	4,95	2
KCl	10^{-2} M	5,92	1525
	10^{-3} M	5,95	168
	10^{-4} M	5,82	18
CaCl_2	10^{-2} M	5,86	2300
	10^{-3} M	5,88	272
	10^{-4} M	5,98	30
FeCl_3	10^{-2} M	2,85	4410
	10^{-3} M	3,55	726
	10^{-4} M	4,27	120

3.2.4 Kopolimerlerin pH Profillerinin Çıkarılması

Üç farklı kopolimerden her biri ile zamana bağlı pH ölçümleri yapıldı. Bunun için bir beher içerisine 80 ml saf su eklendi ve içerisine ölçümü yapılacak kopolimerden 0,015 g eklendikten sonra homojenizatörde ve manyetik karıştırıcıda karıştırılırken zamana bağlı süspansiyonun pH değerleri ölçüldü.

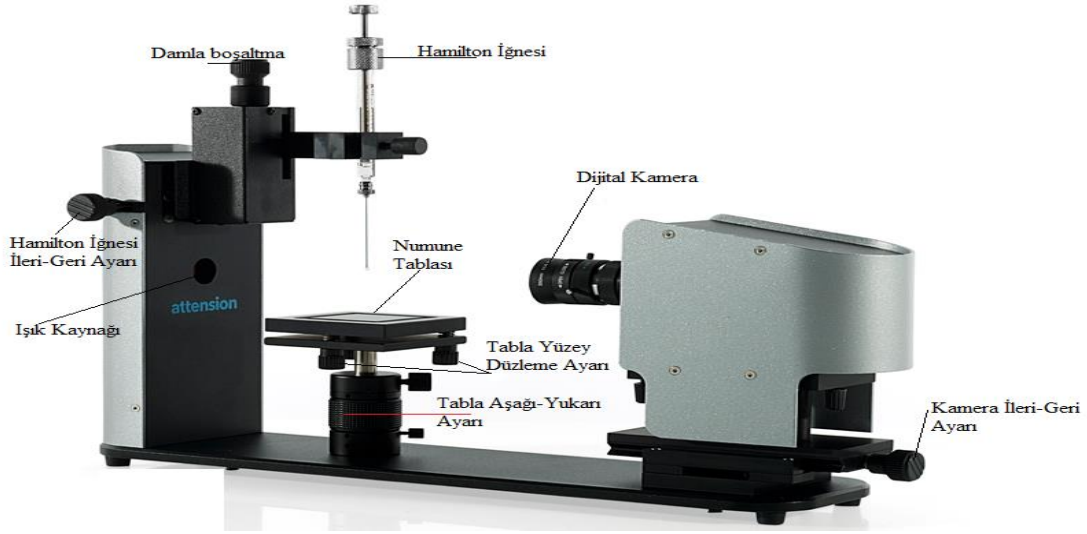
3.2.5 Kopolimerler Üzerinde Farklı Sıvılar (Su, Diiodometan ve Etilen Glikol) İle Temas Açısı Ölçümleri

Kopolimerlerin her birinin gerek hidrofobik karakterini belirlemek ve gerekse serbest yüzey enerjilerini hesaplamak için üç farklı sıvı (Su, Diiodometan ve Etilenglikol) ile bir dizi temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. Yapılan işlemler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Numune Hazırlama: Ölçümü yapılacak olan ince (-0.3 mm) boyutlu kopolimer numunesi etüvde 60 °C’de kurutulduktan sonra laboratuvar tipi Specac GS15011 marka model hidrolik manuel pres kullanılarak 15 mm çapında yüzeyi düzgün tabletler üretilmiştir. Üretilen tabletler ortam neminden etkilenmemesi için desikatöre yerleştirildi ve temas açısı cihazında ölçüme geçilene kadar burada muhafaza edildi.

Ölçüm sıvısının hazırlanması: Temas açısı ölçümüne başlamadan önce cihazın Hamilton mikro şırıngasının temizliği yapıldı. İlk hangi sıvı ile temas açısı ölçülecek ise mikro şırınga kullanılmadan önce, o ölçüm sıvısı ile en az 2 defa yıkandı. Sonra Hamilton mikro şırıngası önce hekzan, sonra aseton ve en son olarak saf su ile temizlendikten sonra etüvde bekletilerek kurutuldu ve bu şekilde ölçüme hazır hale getirildi.

Damla Yayınımı Yöntemiyle Temas açısı ölçümleri: Deneylerde “KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer” cihazı (Şekil 3.5) ile Damla Yayınımı (Sessile Drop) yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. Cihazın çalışma prensibi yüzey gerilimi belli olan sıvıların Hamilton mikro şırınga vasıtasıyla katı yüzeyine damlatılması ve bu sıvı damlasının katı yüzeyinde oluşturduğu temas açısı değerinin optik kamera, bilgisayar programı ve cihaz operatörünün gözlemine bağlı olarak ölçülmesine dayanmaktadır. Temas açısı ölçümleri 5-7 mikrolitre hacminde sıvı damlaları ile gerçekleştirilmiş olup, beşinci milisaniyedeki fotoğraflar esas alınmıştır.



Şekil 3.5 Deneylerde kullanılan temas açısı ölçüm cihazı (Arsoy 2014’den alınmıştır).

3.2.6 Kopolimerlerin Serbest Yüzey Enerjilerinin Hesaplanması

Bilindiği üzere sıvıların yüzey enerjileri (gerilimi) doğrudan bir cihaz ile ölçülebilirken katıların yüzey enerjisi için doğrudan bir ölçüm mümkün değildir. Ancak, yüzey gerilimi bileşenleri belli iki, üç veya daha fazla sayıda polar ve/veya apolar karakterli sıvıların katı yüzeyi ile yaptığı temas açıları ölçülüp, akabinde bu verilerin ilgili eşitliklerde yerine konulmasıyla katının yüzey enerjisi hesaben bulunmaktadır (Ersoy, 2019). Kopolimer numunelerinin serbest yüzey enerjilerinin belirlenebilmesi için 3 farklı polar ve apolar sıvılar kullanılmış olup, deneylerde kullanılan sıvıların özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir. Bu sıvıların her biri ile her bir kopolimer yüzeyinde temas açısı ölçümleri yapıldı ve sonrasında temas açısı ölçüm cihazındaki bilgisayar yazılım programı yardımıyla Zisman, Fowkes ve Van Oss Asit-Baz yöntemine göre kopolimerlerin serbest yüzey enerjileri otomatikmen hesaplandı.

Çizelge 3.3 Temas açısı ölçümlerinde ve kopolimerlerin serbest yüzey enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan sıvılar ve özellikleri.

Sıvının Adı	Kimyasal Yapısı	Özelliği	γ	γ^{LW}	γ^{AB}
Su	H ₂ O	polar	72,8	21,8	51,0
Diiodometan (Metilen iodid)	CH ₂ I ₂	apolar	50,8	50,8	0
Etilen Glikol	HOCH ₂ CH ₂ OH	polar	48,0	29,0	19,0

γ : Sıvının yüzey gerilimi (mJ/m²).

γ^{LW} : Sıvının lifshitz-van der Waals (LW) etkileşim potansiyelinden kaynaklanan yüzey gerilimi bileşeni.

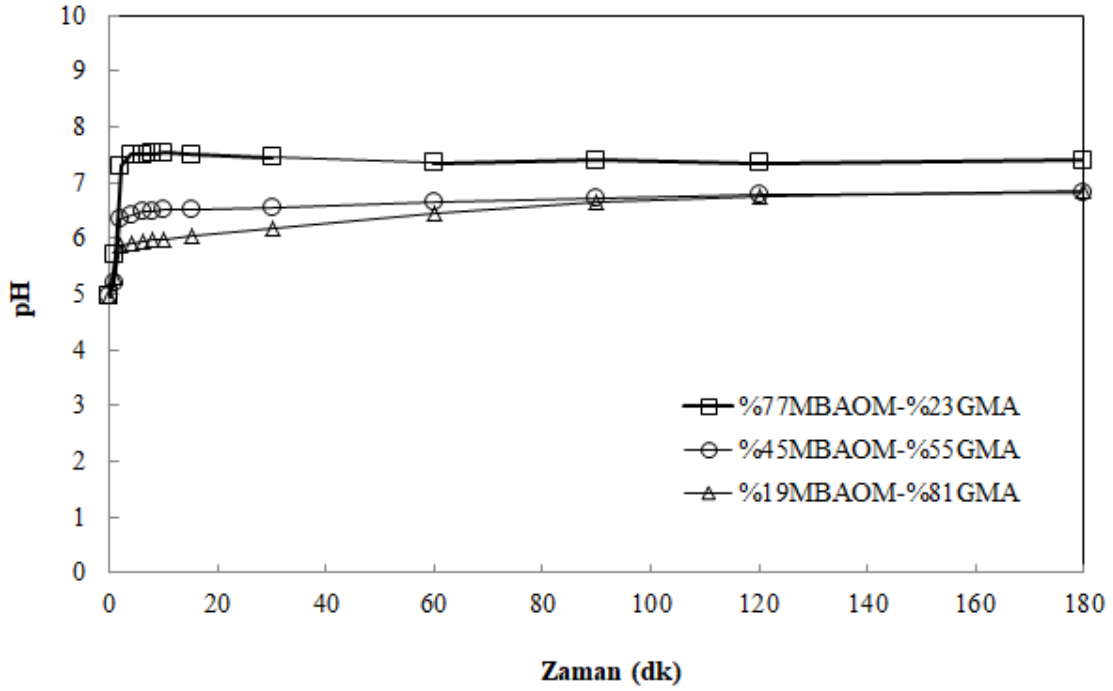
γ^{AB} : Sıvının asit-baz (AB) etkileşim potansiyelinden kaynaklanan yüzey gerilimi bileşeni.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Kopolimer İçeren Süspansiyonların Zamana Bağlı pH Değişimi

Katı süspansiyonların zamana bağlı pH değişimleri katı tane yüzeyleri ile polar karaktere sahip su molekülleri ve sudaki H^+/H_3O^+ ve OH^- iyonları arasında meydana gelen reaksiyonların bir göstergesidir. MBAOM - GMA kopolimeri (bundan sonra sadece kopolimer ifadesi kullanılacaktır) süspansiyonlarının pH profilleri yani zaman bağlı pH değişimi grafikleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere başlangıçta 5,5-6 civarındaki süspansiyonun pH’sının %23 ve %55 GMA içeren kopolimerlerinin ilk 10 dk içerisinde hızla artarak ve sırasıyla pH 7,4 ve 6,5 civarına ulaştığı görülmektedir. %23 GMA içeren kopolimer süspansiyonun pH’sı bu civarda sabit kalırken diğeri kadar tedrici bir artışla 120 dk’da 6,8 civarına çıkmakta ve bundan sonra sabit kalmaktadır. %81 GMA içeren kopolimer süspansiyonu ise diğerlerinden biraz daha farklı bir davranış sergileyerek il zamanlarda ani bir artış yerine 120 dk boyunca yavaş bir artış sergilemekte ve bundan sonra sabit kalmaktadır. Şekle bakıldığında her üç farklı kopolimerin de su molekülleri veya sudaki hidrojen/hidrate hidrojen, hidroksil/hidrate hidroksil iyonlarıyla farklı vesiyede bir etkileşim gösterdiği anlaşılmaktadır. Bunun temel sebebinin kopolimerlerin kimyasal yapısındaki farklılık olduğu söylenebilir. Kopolimerin GMA oranı azaldıkça hidrofilik yani su severlik özelliği artacak ve bu sebeple de pH artışı daha yüksek seviyede olacaktır. Bunun da sebebinin kopolimerdeki GMA biriminin MBAOM birimine göre daha az polar gruplar içermesidir (Bknz Şekil 3.1). GMA biriminde polar grup olarak sadece karbonil ($-C=O$) ve epoksit halkası bulunurken, MBAOM biriminde karbonil ($-C=O$), amid ($NH-C=O$), halka yapısında kükürt ve azot (N, S) ile benzen halkasına bağlı metoksi (CH_3-O) gibi bir çok fonksiyonel grup ve heteroatom içerdiği görülmektedir. Bu nedenle kopolimerin GMA oranının azalıp MBAOM oranının artması ile fonksiyonel grup sayısı artmakta ve bu sayede daha fazla polar karakter (polarite) kazanmaktadır. Polaritenin artması ise kopolimerin hidrofil özelliğinin artması anlamına gelmektedir. Çünkü, kopolimer bu polar gruplar sayesinde su molekülleri ve/veya sudaki hidrojen (H^+), hidrate hidrojen ($H_2O.H^+$ vb.), hidroksil (OH^-), hidrate hidroksil ($H_2O.OH^-$ vb.) iyonları ile iyon-dipol veya dipol-dipol etkileşimleri yaparak hidrojen bağı oluştururlar. İleride (Bölüm 4.5 ve 4.6) bahsedileceği üzere özellikle serbest yüzey enerjisi ve temas açısı verileri de bu

yorumu desteklemektedir.



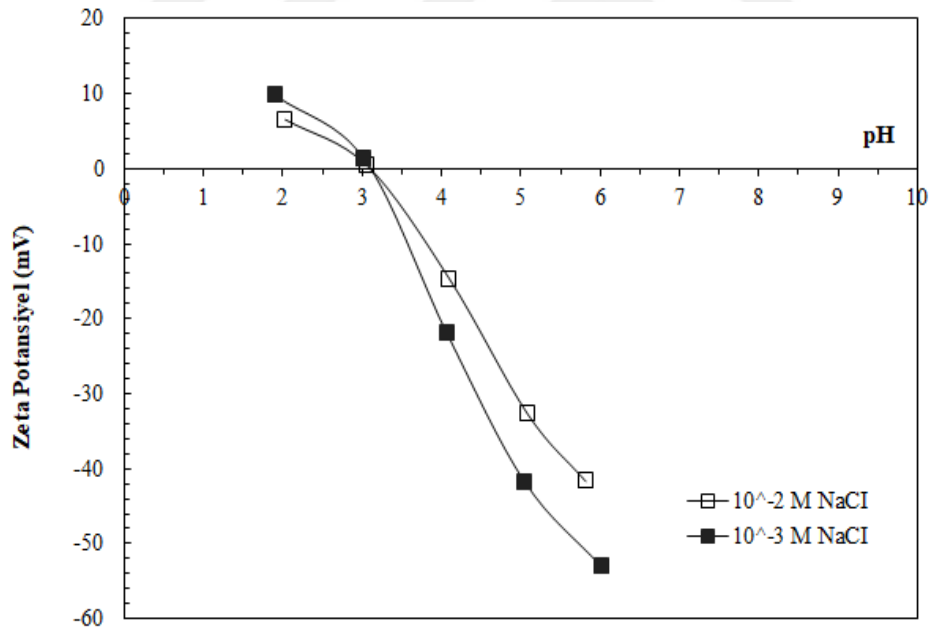
Şekil 4.1 Kopolimer süspansiyonlarının zamana bağlı pH değişimi.

4.2 Kopolimerlerin Sıfır Yük Noktası

%77 MBAOM - %23 GMA Kopolimeri

Şekil 4.2’de %77 MBAOM - %23 GMA kopolimerinin sabit iyonik şiddet şartlarını sağlamak için literatürde etkisiz iyon (indifferent ion) olarak tanımlanan ve simetrik (yani tuzdaki anyon ve katyon aynı değerlikli) elektrolit olarak da bilinen tek değerlikli tuzun (NaCl) çözeltisi içerisinde pH’ya bağlı zeta potansiyel değişimleri ölçülerek elde edilen zeta potansiyel eğrileri görülmektedir. İki farklı (10^{-2} ve 10^{-3}) tuz konsantrasyonu kullanılmasının sebebi katının sıfır yük noktasını daha kesin bir sonuçla elde edebilmektir. Beklenen, her iki eğrinin de zeta potansiyelin sıfır mV olduğu aynı pH değerinden geçmesidir ki grafikte de bu net bir şekilde görülmektedir. Doğal pH’larda (kullanılan saf suyun doğal pH’sı 4,9 civarındadır) yaklaşık - (28-30) mV civarında olan zeta potansiyel, yüksek pH’lara çıkıldıkça yani bazik ortamda negatif yönde artmaktadır. Bunun iki sebebi olabilir (i) ya ortamdaki negatif OH^- (veya hidrate OH^-) iyonları kopolimer yüzeyindeki polar gruplar üzerine adsorplanmakta veya (ii) halihazırda polar gruplar üzerine adsorplanmış halde olan hidrojenin (H^+) iyonizasyon

reaksiyonu sonucu yapıdan ayrılıp suya geçmesidir. Düşük pH'larda yani asidik ortamda ise zeta potansiyel mutlak değer olarak azalmakta ve daha da düşük pH'lara ulaşıldığında sıfır yük noktasından ($\sim$ pH 3,1) geçerek negatiften pozitifte dönüşmektedir. Bunun sebebi ise ortamdaki H^+ (veya hidrate H^+) iyonlarının kopolimerin polar merkezleri üzerine adsorplanarak yüzeye pozitif yük kazandırmasıdır. Bu adsorplanma arttıkça kopolimerin negatif olan zeta potansiyeli ilk önce sıfıra gelmekte daha sonra da pozitifte geçmektedir. Sıfır yük noktası demek esasen kopolimer yüzeyindeki negatif ve pozitif yük sayılarının eşit olması demektir. İki eğri arasındaki fark ise iyon konsantrasyonunun artmasına paralel olarak elektriksel çift tabakanın daha fazla bastırılması nedeniyle mutlak değer olarak zeta potansiyelin düşmesinden kaynaklanmaktadır. Mesela pH 4'de 10^{-3} M NaCl varlığında zeta potansiyel -23 mV iken tuz konsantrasyonu 10^{-2} M olduğunda -17 mV'a düşmektedir. En yüksek zeta potansiyel değerleri negatif yönde yaklaşık -55 mV, pozitif yönde ise 10 mV olarak ölçülmüştür.

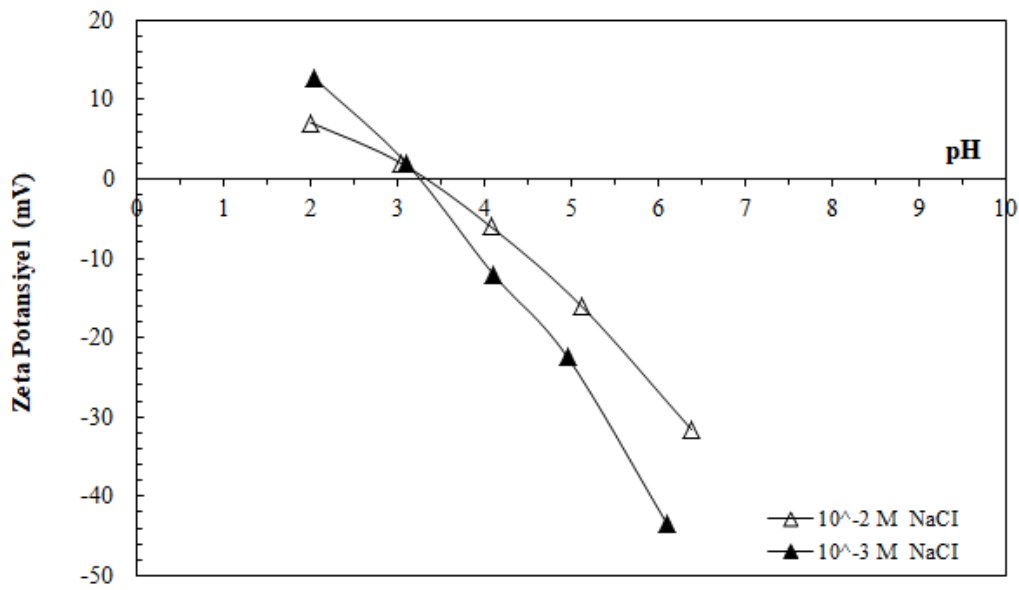


Şekil 4.2 %77 MBAOM - %23GMA kopolimerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrisi ve sıfır yük noktası.

%45 MBAOM - %55 GMA Kopolimeri

Şekil 4.3'de ise %45 MBAOM - %55 GMA kopolimerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrileri verilmiştir. Burada da yine Şekil 4.2'dekine benzer eğriler olmakla birlikte sıfır

yük noktasının sağa doğru bir miktar kayarak pH 3,3 olduğu görülmektedir. Ortamın pH'sı arttıkça OH⁻ adsorpsiyonu veya H⁺ desorpsiyonu sebebiyle kopolimer yüzeyi net negatif yük kazanarak zeta potansiyel maksimum -44 mV'a ulaşmaktadır. Ortamın pH'sı azaldıkça ise yüzeye H⁺ adsorpsiyonu veya yüzeyden hidroksil desorpsiyonu nedeniyle kopolimer yüzeyi net pozitif yük kazanarak zeta potansiyel 13 mV'a çıkmaktadır. Her iki eğri arasındaki farkın sebebi de yukarıda açıklandığı gibi tuz konsantrasyonu artışıyla kopolimer tanesi etrafında oluşan elektriksel çift tabakanın bastırılmasıdır.

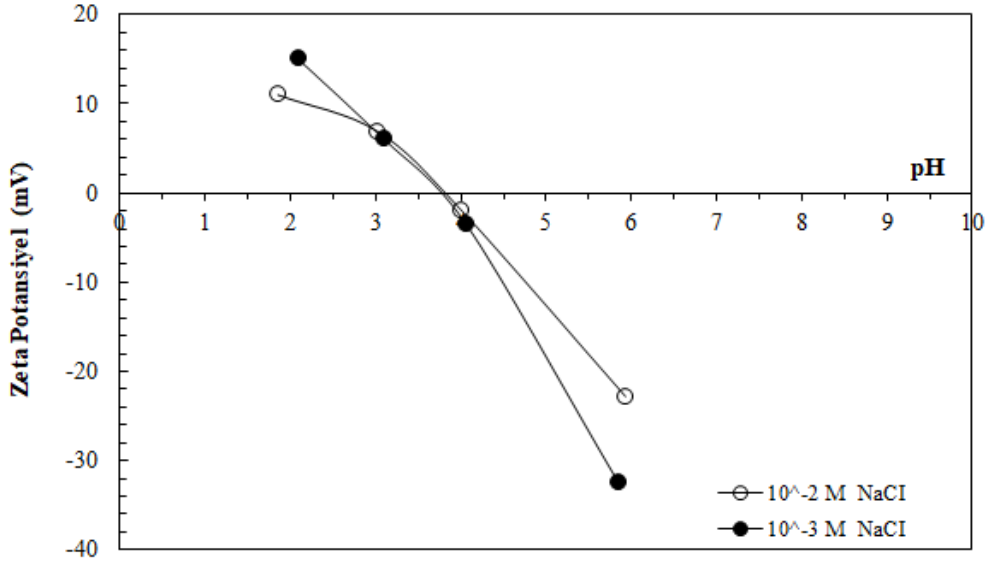


Şekil 4.3 %45MBAOM-%55GMA kopolimerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrisi ve sıfır yük noktası.

%19 MBAOM - %81 GMA Kopolimeri

Şekil 4.4'de ise %19MBAOM - %81 GMA kopolimerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrileri verilmiştir. Burada da yine diğer iki Şekil (4.2 ve 4.3)'dekine benzer eğriler var ancak sıfır yük noktasının sağa doğru bir miktar daha kayarak yaklaşık pH 3,8 civarında olduğu görülmektedir. Kopolimerin zeta potansiyelinin artmasındaki veya azalmasındaki temel mekanizma esas itibarıyla yukarıda Şekil 4.2 ve 4.3'deki diğer 2 kopolimer için anlatılan mekanizmaya benzerdir, dolayısıyla tekrarlamak gereksizdir. Ancak diğerlerinden biraz farklı olarak bu kopolimer için elde edilen en yüksek zeta potansiyel değerleri negatif yönde yaklaşık -34 mV, pozitif yönde ise ~16 mV olarak

ölçülmüştür.

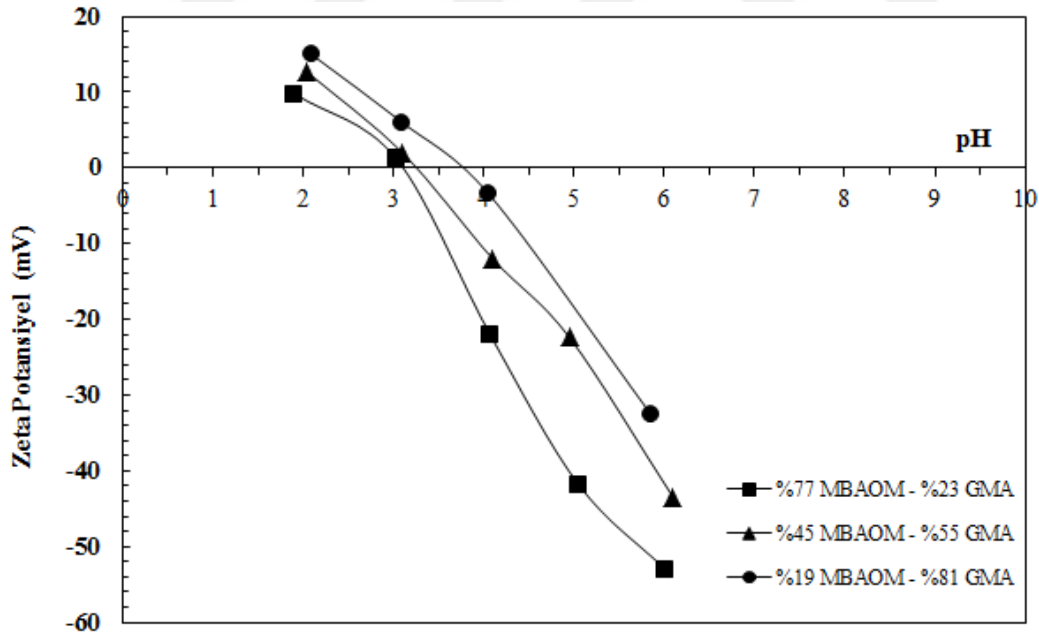


Şekil 4.4 %19 MBAOM - %81 GMA kopolimerinin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrisi ve sıfır yük noktası.

Sıfır Yük Noktası Bakımından Kopolimerlerin Kıyaslanması

Farklı yapıdaki kopolimerlerin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrileri ve elde edilen sıfır yük noktaları Şekil 4.5'de toplu olarak verilmiştir. Eğriler incelendiğinde kopolimerdeki GMA oranının artmasıyla eğrilerin ve elde edilen sıfır yük noktalarının sağa doğru kaydığı ve dolayısıyla %23, %55 ve %81 GMA içeren kopolimerlerin sıfır yük noktalarının sırasıyla pH 3,1, pH 3,3 ve pH 3,8 civarında olduğu görülmektedir. Bu durum, kopolimerin kimyasal yapısının değişmesiyle su içerisindeki elektrokinetik davranışının da değiştiğinin açık bir göstergesidir. Şekle göre aynı pH değerinde mesela pH 4 civarında %23, %55 ve %81 GMA içeren kopolimer için zeta potansiyel değerleri sırasıyla yaklaşık -22, -13 ve -4 mV civarındadır. GMA oranı arttıkça kopolimerin negatif yüzey yükü önemli ölçüde azalmakta ve dolayısıyla kopolimerin bu yüzey yükünü nötrleştirmek/dengelemek için ortama verilmesi gereken H⁺ iyon konsantrasyonu da azalmakta bir başka ifadeyle daha yüksek pH değerinde sıfır yük noktasına ulaşılmaktadır. Bu durum kopolimerin GMA oranının artmasıyla daha hidrofobik hale gelmesi ve dolayısıyla su molekülleri ve sudaki hidrojen/hidroksil iyonlarına karşı ilgisinin azalması ile izah edilebilir. Benzer sonuçlar literatürde Erol ve

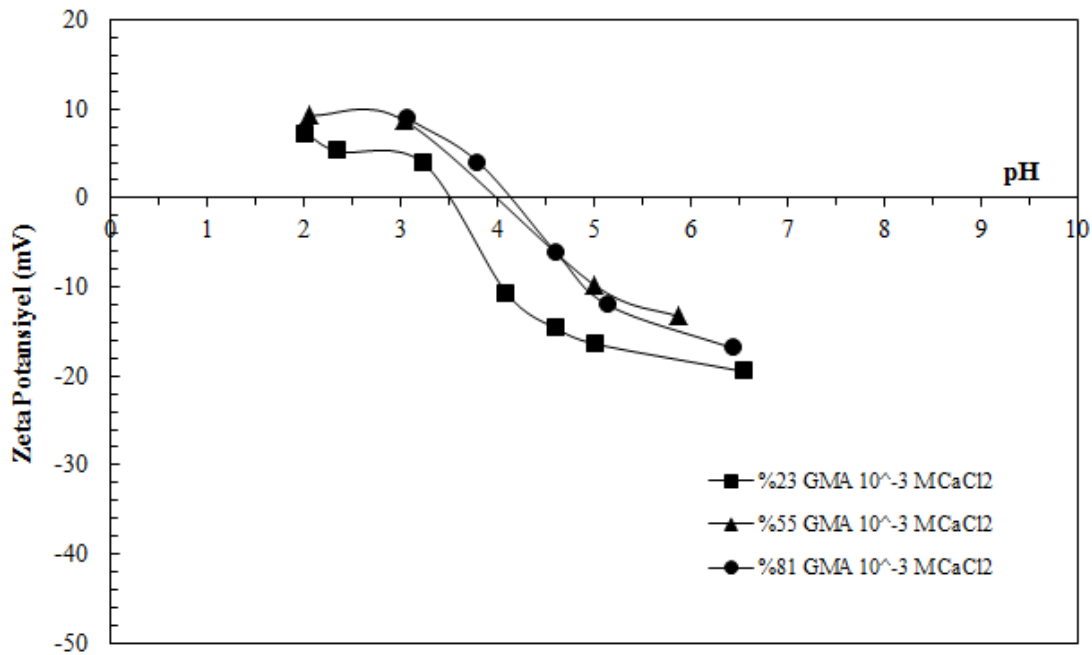
arkadaşları (2017) tarafından yapılan glisidil esaslı metakrilat kopolimerilerindeki yapısal değişimin zeta potansiyele etkisinin incelendiği çalışmada da elde edilmiştir. Erol ve ark (2017) yaptıkları çalışmada farklı bileşim oranlarında sentezledikleri “*NFM* [2-(4-nitrophenyl)-2-oxoethyl-2-methacrylate] ve GMA (glisidil metakrilat)” kopolimerlerinin pH’ya bağlı zeta potansiyel değişimlerini incelemişler ve kopolimerde, GMA oranının artmasına paralel olarak kopolimerin sıfır yük noktasının sağa doğru kaydığı ve 8 farklı yapıdaki kopolimerlerin sıfır yük noktalarının pH 3,2 - 4,5 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Literatürde polimetilmetakrilatın (PMMA) sıfır yük noktasının yaklaşık pH 3 - 4 arasında değiştiği ve ayrıca ortamdaki elektrolit tipinin, iyonik şiddetin ve ortam sıcaklığının zeta potansiyel ölçümlerinde gözönünde tutulması gerektiği ortaya konmuştur (Caslavska and Thorman 2001, Falahati *et al.* 2014). Van de Wetering ve ark. (2000) “Copolymers of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate with ethoxytriethylene glycol methacrylate or N-vinyl-pyrrolidone as gene transfer agents” başlıklı çalışmalarında kopolimer kimyasal yapısının değişiminin kopolimerin yüzey yüküne (zeta potansiyeli) önemli etkisi olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 4.5 Farklı kompozisyondaki kopolimerlerin pH’ya bağlı zeta potansiyel eğrileri ve sıfır yük noktaları (10-3 M NaCl çözeltisinde).

4.3 CaCl₂ Tuzunun Kopolimerlerin Sıfır Yük Noktasına Etkisi

Kopolimerlerin pH'ya bağılı zeta potansiyel değişimine ve buradan elde edilen sıfır yük noktasına iki değerlikli metal katyonlarının etkisini görmek amacıyla 10^{-3} M CaCl₂ varlığında pH'ya bağılı zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6). Elde edilen eğriler Şekil 4.5'deki eğrilerle kıyaslandığında kopolimerlerin daha dar bir zeta potansiyel aralığında olduğu ve ayrıca sıfır yük noktalarını gösteren pH değerlerinin sağa, yani biraz daha yüksek pH'lara doğru kaydığı görülmektedir. Bu durum ortamda bulunan Ca^{+2} iyonlarının kopolimerlerin negatif yük merkezleri ile kuvvetli bir etkileşime girerek elektriksel çift tabakanın sabit tabakasına spesifik adsorplanma yapabildiğini ve ayrıca elektriksel çift tabakayı da bastırarak zeta potansiyeli mutlak değer olarak düşürdüğünü göstermektedir.



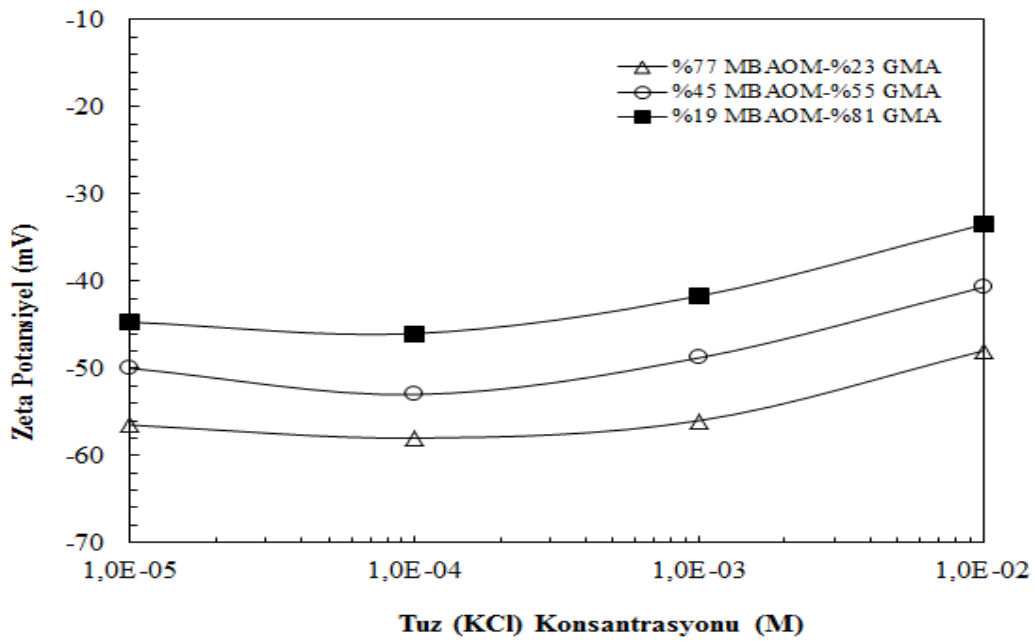
Şekil 4.6 Kopolimerlerin sıfır yük noktasına CaCl₂ tuzunun etkisi.

4.4 Farklı Metal Tuzlarının Kopolimerlerin Zeta Potansiyeline Etkisi

KCl Etkisi:

Şekil 4.7'deki eğriler tek değerlikli metal katyonu içeren KCl tuz konsantrasyonuna bağılı kopolimerlerin zeta potansiyel değişimini göstermektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere tek değerlikli metal iyonlarının kopolimerin zeta potansiyel üzerinde

çok ciddi bir etkisi yoktur. Sadece yüksek KCl konsantrasyonlarında mutlak değer olarak zeta potansiyelde bir miktar azalma görülmektedir. Düşük konsantrasyonda %23, %55 ve %81 GMA içeren kopolimerlerin zeta potansiyelleri sırasıyla -57, -50 ve -45 mV iken 10^{-2} M konsantrasyonda bu değerler sırasıyla -52, -42 ve -34 mV'a düşmektedir. Bunun sebebi ise kopolimerin polar grupları ve buna bağlı negatif yük merkezleri ile K^+ iyonları arasında muhtemelen yeterince kuvvetli bir etkileşim olmaması ve sadece elektriksel çift tabakayı bastırabilmesidir. Bu sebeple K^+ iyonu MBAOM-GMA kopolimerleri için etkisiz iyon olarak kabul edilebilir.

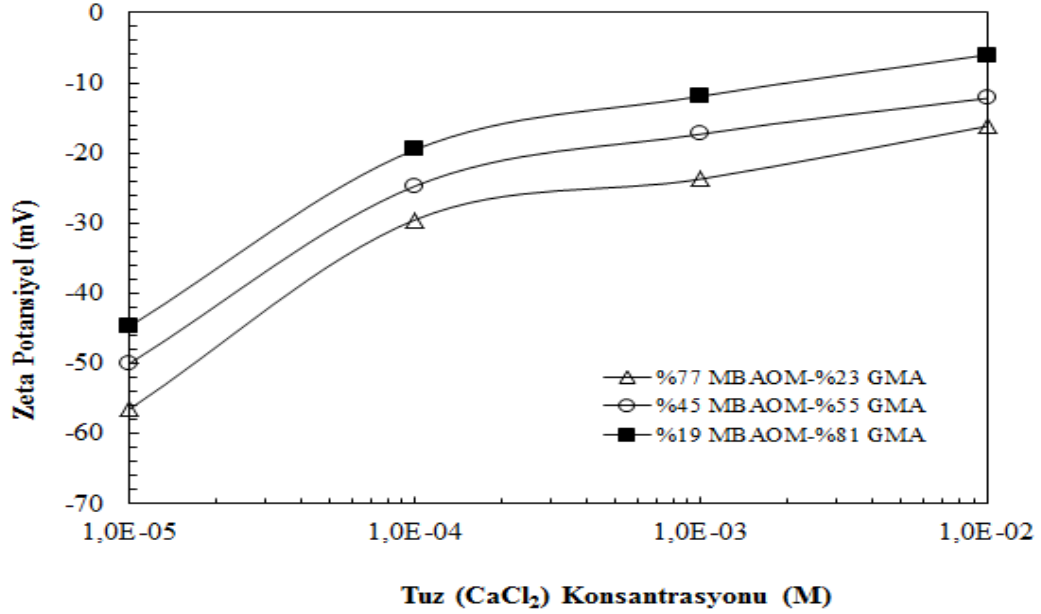


Şekil 4.7 Kopolimerlerin KCl konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel eğrileri (Çözelti pH'sı konsantrasyona bağlı 5,82 - 5,92 arasındadır).

CaCl₂ Etkisi:

İki değerlikli metal katyonu içeren CaCl₂ tuz konsantrasyonuna bağlı kopolimerlerin zeta potansiyel değişimini gösteren eğriler ise Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere iki değerlikli metal katyonlarının (Ca^{+2}) kopolimerlerinin zeta potansiyeli üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ca^{+2} iyonlarıyla kopolimerlerin polar atom grupları ve/veya negatif yük merkezleri arasında kuvvetli sayılabilecek bir etkileşim gerçekleşmekte ve bu katyonlar kopolimer yüzeyine adsorplanabilmektedir. Bunun sonucu olarak 10^{-2} M CaCl₂ konsantrasyonunda %23, %55 ve %81 GMA içeren kopolimerlerin zeta potansiyelleri sırasıyla -16, -12 ve -6 mV civarına düşmektedir. Bu

sebeple Ca^{+2} iyonu MBAOM - GMA kopolimerleri için spesifik adsorplanan iyon olarak kabul edilebilir.

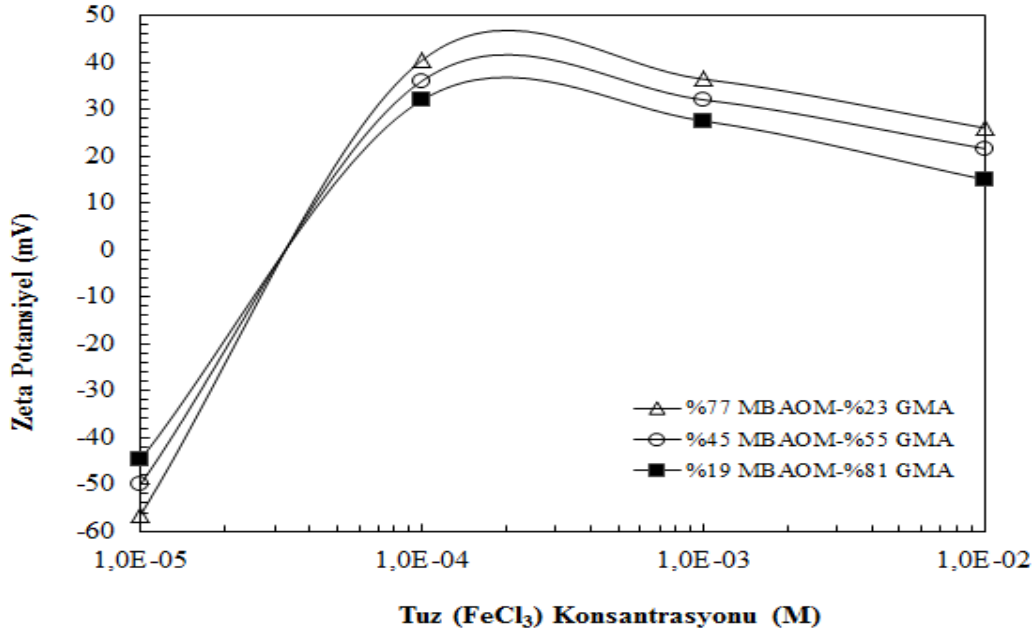


Şekil 4.8 Kopolimerlerin CaCl_2 konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel eğrileri (Çözelti pH'sı CaCl_2 konsantrasyonuna bağlı olarak 5,86 - 5,98 arasındadır).

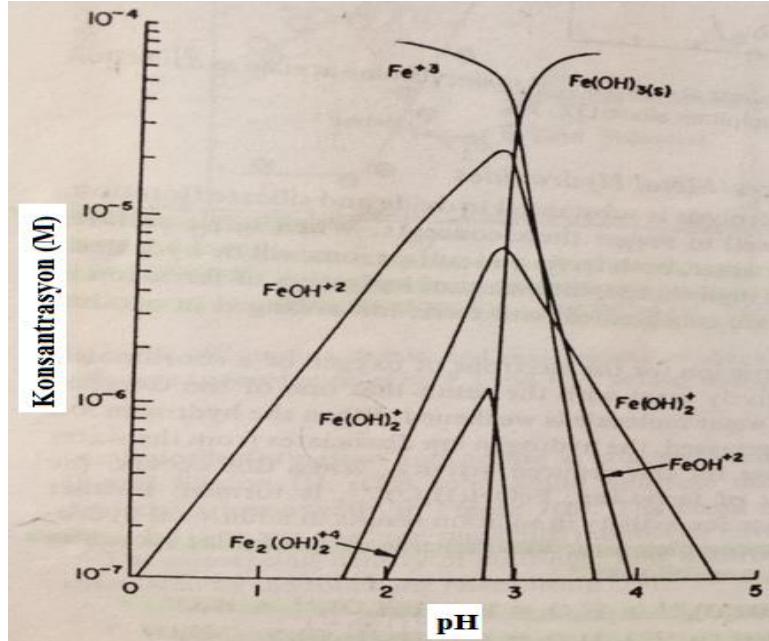
FeCl_3 Etkisi:

Üç değerlikli metal katyonu içeren FeCl_3 tuz konsantrasyonuna bağlı kopolimerlerin zeta potansiyel değişimini gösteren eğriler ise Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere üç değerlikli metal katyonlarının (Fe^{+3}), kopolimerlerin zeta potansiyeli üzerinde çok ciddi bir etkiye sahip olup, kopolimerlerin negatif olan yüzey yükünü tersine yani pozitif'e çevirmişlerdir. Bu durum Fe^{+3} katyonları ile negatif yüke sahip kopolimerler arasında çok kuvvetli bir elektrostatik etkileşim olduğunu göstermektedir ki bu sayede kopolimerlerin elektriksel çift tabakasını oluşturan stern tabaka içerisine adsorplanabilmektedir. Başlangıçta %23, %55 ve %81 GMA içeren kopolimerlerin zeta potansiyelleri sırasıyla -57, -50 ve -45 mV iken, ortama 10^{-4} M FeCl_3 ilave edildiğinde bu değerler tamamen ve hızla pozitif'e dönüşmekte ve sırasıyla 39, 34 ve 30 mV'a yükselmektedir. Burada şu hususu da göz ardı etmemek gerekir. Hazırlanan FeCl_3 çözeltilerinin pH'sı konsantrasyona bağlı olarak 2,85 - 4,27 arasında değişmektedir. Dolayısıyla bu pH aralığında ortamda sadece Fe^{+3} iyonları değil bunun yanında FeOH^{+2} , FeOH_2^{+} gibi pozitif demir hidroksil iyonları da bulunmaktadır (Şekil

4.10). Dolayısıyla, bu tür demirhidroksil türü iyonlar da elbette negatif yüzey yüküne sahip kopolimerler ile etkileşime girip özellikle elektriksel çift tabaka kalınlığını bastırmak suretiyle zeta potansiyelin düşmesine katkı sağlayabilir. Özetle, Fe^{+3} iyonu MBAOM - GMA kopolimerleri için spesifik adsorplanma yapabilen iyonudur.



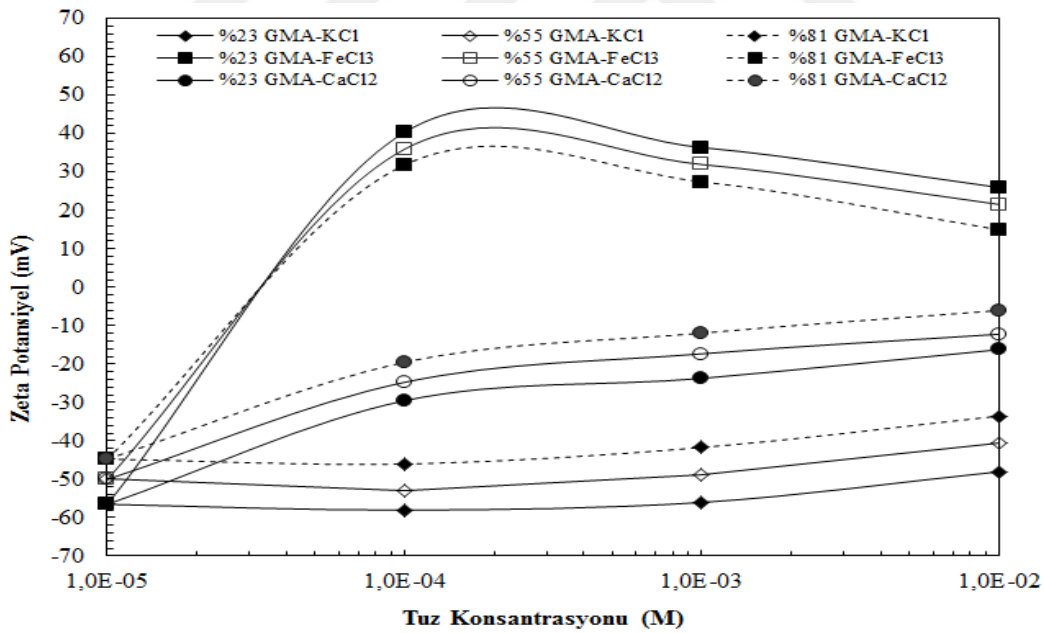
Şekil 4.9 Kopolimerlerin FeCl_3 konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel eğrileri (Çözelti pH'sı FeCl_3 konsantrasyona bağlı olarak 2,85 - 4,27 arasındadır).



Şekil 4.10 1×10^{-4} M Fe^{+3} iyonu için pH'ya bağlı oluşabilecek demir iyonu bileşiklerinin logaritmik konsantrasyon diyagramı (Fuerstenau, 1995).

KCl-CaCl₂-FeCl₃ Tuzlarının Zeta Potansiyele Etkisinin Karşılaştırılması:

Farklı değerlikli metal katyonlarının, kopolimerlerin zeta potansiyellerine etkisini karşılaştırmak için yukarıda verilen grafikler aşağıda Şekil 4.11’de toplu olarak verilmiştir. Metal tuzlarının ve daha önemlisi metal katyonlarının zeta potansiyele etkisi bu şekilde çok daha açık görülebilmektedir. Tuzların ve dolayısıyla metal katyonlarının zeta potansiyele etkisi bakımından sıralaması şudur: FeCl₃>CaCl₂>KCl. Özetle ifade edilecek olursa MBAOM-GMA kopolimerlerinin zeta potansiyeli üzerinde, Fe⁺³ gibi +3 değerlikli metal katyonlarının Ca⁺² ve K⁺ gibi +2 ve +1 değerlikli metal katyonlarına nisbeten çok daha büyük etki meydana getirdiği ve doğal halde negatif olan kopolimer zeta potansiyelini pozitifte çevirebilme gücüne sahip olduğu tespit edilmiştir. Literatürde özellikle +3 değerlikli metal iyonlarının negatif yüzey yüküne sahip katılar için spesifik adsorplanabilen iyon oldukları ve yüzey yükünü pozitifte çevirdikleri bilinmektedir (Ersoy and Çelik, 2002). CaCl₂ ve NaCl tuzlarının PMMA’nın zeta potansiyeline etkisini inceleyen Falahati ve arkadaşları (2014) da benzer sonuçlar elde etmiştir.



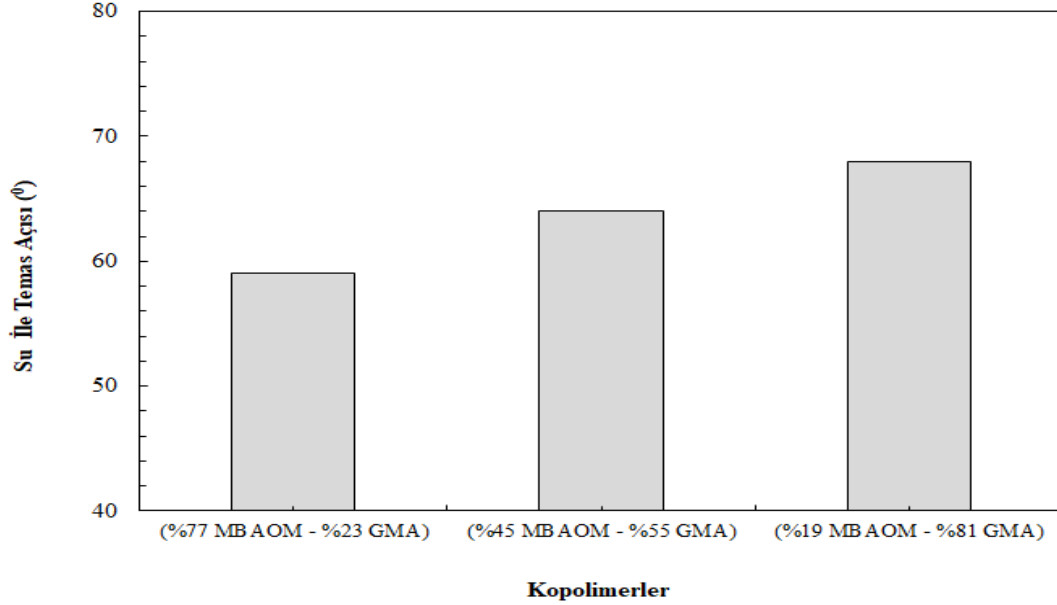
Şekil 4.11 Kopolimerlerin farklı metal tuzları varlığında, tuz konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel değişimleri.

4.5 Kopolimerlerin Hidrofobik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Bilindiği üzere katı yüzeyinin hidrofobik karakterinin en önemli ve en basit göstergesi o

katı yüzeyinin su ile yaptığı temas açısı değeridir. Temas açısı arttıkça katı yüzeyinin hidrofobik karakteri artar. Su ile temas açısı 90° ve üzerinde ise o yüzey kabaca hidrofobik yüzey olarak adlandırılır (Leja 1982, Evcin ve ark. 2018). Bu çalışmada kullanılan farklı monomer bileşim oranlarına sahip ince ($-0,3$ mm) boyutlu MBAOM - GMA kopolimerleri hidrolik presle düz yüzeyli tablet haline getirilmiş ve sonrasında damla yayılım yöntemi kullanılarak su ile temas açıları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar bar grafik olarak Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere kopolimerin GMA oranının artmasıyla temas açısı değeri de artmaktadır. %23 GMA oranına sahip kopolimerin temas açısı yaklaşık 59° iken, %55 GMA içeren kopolimerde bu değer yaklaşık 64° ’ye ve %81 GMA içeren kopolimerde ise yaklaşık 68° ’ye çıkmaktadır. Daha önce de ifade edildiği üzere, kopolimerin GMA monomeri MBAOM monomerine göre çok daha az polar grup içermektedir. GMA biriminde polar grup olarak sadece karbonil ($-C=O$) ve epoksit halkası bulunurken, MBAOM biriminde karbonil ($-C=O$), amid ($NH-C=O$), halka yapısında kükürt ve azot (N, S) ile benzen halkasına bağlı metoksi (CH_3-O) gibi bir çok fonksiyonel grup ve heteroatom içerdiği görülmektedir (Bakınız Şekil 5.1). Bu sebeple kopolimer yapısında GMA oranı arttıkça kopolimerin toplamda polar karakteri azalacak ve dolayısıyla suya karşı ilgisi azalacaktır yani hidrofobik karakteri artacaktır. Elde edilen sonuçlar bu yorumu birebir desteklemektedir. Bu sonuçlara benzer şekilde, literatürde Erol ve arkadaşlarının (2017) glisidil metakrilat esaslı NFM-GMA kopolimerlerin yüzey özelliklerini araştırdıkları çalışmada kopolimerin GMA oranının artmasıyla kopolimerin su ile temas açısının arttığı yani hidrofobisitesinin arttığı %100 NFM’den oluşan kopolimerin temas açısı 65° iken %74 NFM - %26 GMA’dan oluşan kopolimer için bu değer 88° ’ye yükselmiştir. Öte yandan MBAOM-GMA esaslı kopolimer ile elde edilen ve 59° - 68° arasında değişen bu temas açısı değerleri diğer epoksi, polyester vb. esaslı polimerlere (Evcin ve ark. 2018, Adamson,1976) nisbeten daha düşük olduğu görülmekte olup bu durum metakrilat polimerlerinin kimyasal yapıları sebebiyle diğer çoğu polimerlere göre hidrofobik özelliğinin düşük olduğunu hidrofilik karakterinin biraz daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır (Ma et al. 2007). Literatürde çeşitli [*poly(methyl methacrylate)* (PMMA), *poly(ethyl methacrylate)*, (PEMA), *poly(isopropyl methacrylate)* (PiPMA), *poly-(isobutyl methacrylate)* (PiBMA) and *poly(phenyl methacrylate)* (PPhMA)] metakrilat polimerlerinin su ile temas açısı değerlerinin

polimerin yapısına bağılı olarak 64°-86° olduğı tesbit edilmiştir (Ngai *et al.* 2017) olup bu çalışmadaki temas açısı sonuçlarıyla genel anlamda uyumlu olduğı görölmektedir.

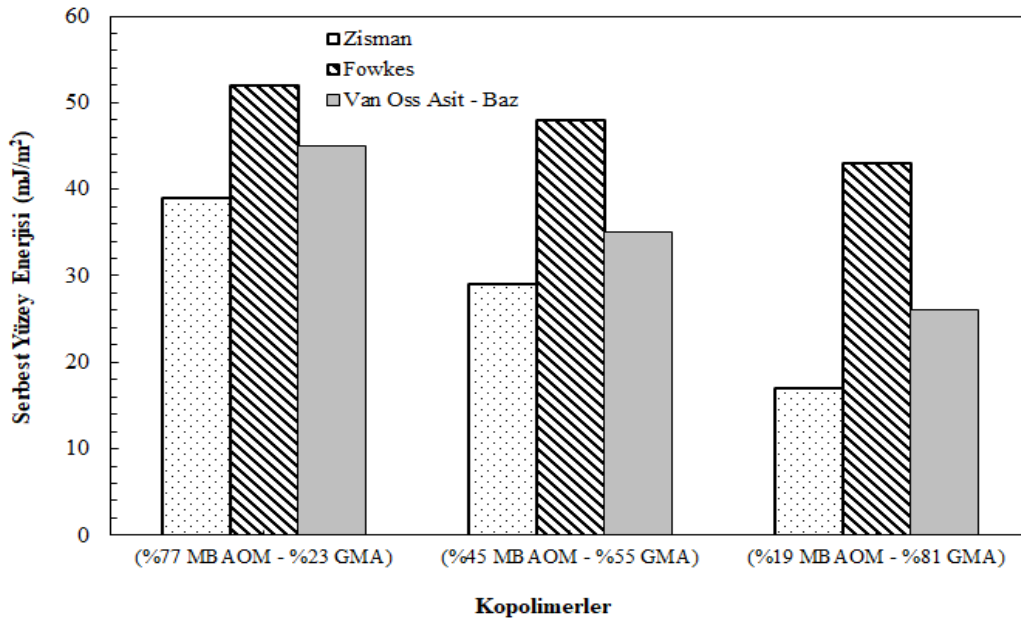


Şekil 4.12 Kopolimerlerin su ile ölçölen temas açısı değeri.

4.6 Serbest Yüzey Enerjisi Bakımından Kopolimerlerin Karşılaştırılması

Kopolimerlerin serbest yüzey enerjileri farklı yöntemler (Zisman, Fowkes ve Van Oss Asit – Baz) kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 4.13). Kopolimerin GMA oranının artmasıyla yüzey enerjisinin azaldığı ve fakat yöntemlere göre hesaplanan yüzey enerji değeri arasında önemli farklılıkların olduğı görölmektedir. Bu farklılık, hesaplama yöntemlerindeki yaklaşımların ve buna bağılı matematiksel eşitliklerin farklı olmasının tabii bir sonucudur ki bu durum literatürden bilinmektedir (Zenkiewicz 2007). Hangi metodun daha uygun olduğı/olacağı konusu araştırmacının kendi tecrübesi ve tercihine kalmıştır. Bazan araştırmacıların tavsiyesi olmaktadır ancak kesin bir kanaat belirtilmemektedir (Zenkiewicz 2007). Bir başka husus ise, yüzey enerjisi hesaplaması için kullanılan sıvıların türü değıştiğinde mesela su/etilenglikol/diiodometan 3'lü sıvısı yerine su/formamid/bromaptalan 3'lüsü kullanıldığında elde edilen sonuçlar da değışebilmekte (Zenkiewicz 2007) olup, bu durumu da akıldan çıkartmamak gerekir. Daha önce de ifade edildiğı gibi GMA oranının artması kopolimerin hidrofobik karakterini arttırmaktadır. Bilindiğı gibi hidrofobisite ile serbest yüzey enerjisi arasında

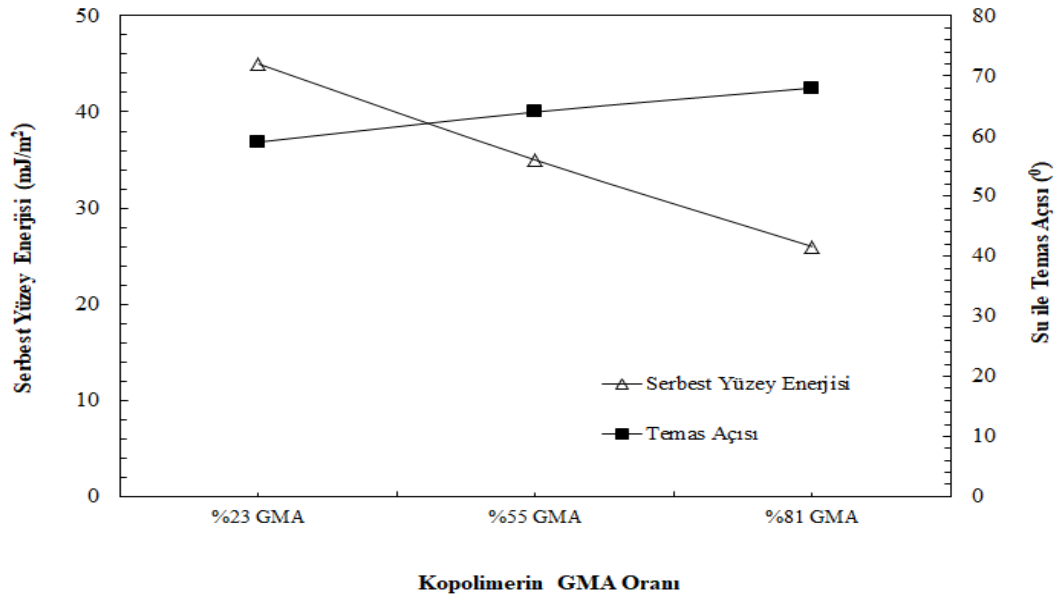
ters bir ilişki mevcuttur ve biri artarsa diğeri azalmaktadır. Dolayısıyla kopolimerin hidrofobik karakterinin artması serbest yüzey enerjisinin azalması anlamına gelmektedir. Şekil 4.13'deki veriler de bunu göstermektedir. Mesela kopolimerin fowkes yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerlerine bakıldığında en düşük değerin ($\sim 43 \text{ mJ/m}^2$) en yüksek GMA oranında (%81) elde edildiği görülmektedir. Literatürde Erol ve arkadaşlarının (2017) glisidil metakrilat esaslı NFM(2-(4-nitrofenil)-2-oxoetil-2-metakrilat)-GMA(glisidil metakrilat) kopolimerlerin yüzey özelliklerini araştırdıkları çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiş ve kopolimerin GMA oranının artmasıyla kopolimerin serbest yüzey enerjisinin azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.13 Kopolimerlerin farklı yöntemlerle hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

4.7 Kopolimerlerin Su ile Temas Açıları ile “Van OSS Asit-Baz” Metoduna Göre Hesaplanan Serbest Yüzey Enerjilerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.14 yukarıda ifade edilen hidrofobisite/yüzey enerjisi ilişkisini doğrulayan temas açısı ve yüzey enerjisi verilerini göstermektedir. Buna göre, kopolimerin GMA oranının artmasıyla su ile temas açısı yani hidrofobik özelliği artmakta ve buna uygun olarak da yüzey enerjisi azalmaktadır. En yüksek temas açısı (68°) ve en düşük serbest yüzey enerjisi (26 mJ/m^2) %81 GMA içeren MBAOM-GMA kopolimerinde elde edilmiştir.



Şekil 4.14 Kopolimerlerin su ile temas açılarının ve van oss asit-baz yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjilerinin karşılaştırılması.

5. SONUÇLAR

Çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

- (i) MBAOM (2-[(*metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il*)amino]-2oksoetil metakrilat)-GMA(*glisidilmetakrilat*) kopolimerleri su içerisinde doğal halde negatif yüzey yüküne ve zeta potansiyele sahiptir. Bu durum kopolimerdeki karbonil, amid vb. fonksiyonel grupların ve polar yapıdaki atomların su molekülleri ve sudaki hidrojen(H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları ile girdiği elektrostatik (dipol-dipol, iyon-dipol) etkileşimlerden ve/veya bu grupların iyonizasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.
- (ii) Kopolimer kompozisyonunun değişmesi zeta potansiyeli ciddi oranda etkilemektedir. GMA oranının artmasına paralel mutlak zeta potansiyel azalmaktadır. Bu husus GMA monomerinin MBAOM monomerine göre daha apolar karakterde olmasından yani polar grup sayısının daha az olmasından kaynaklanmaktadır.
- (iii) Kopolimerlerin sıfır yük noktaları GMA oranına göre değişmekte ve GMA oranı arttıkça sıfır yük noktası biraz daha yüksek pH'lara doğru kaymaktadır. %23, %55 ve %81 GMA içeren kopolimerlerin sıfır yük noktalarının sırasıyla pH 3,1, pH 3,3 ve pH 3,8 civarında olduğu tesbit edilmiştir. Ancak bu sıfır yük noktası değerleri, ortama +2 değerlikli metal katyonu içeren tuz ilave edilirse ($CaCl_2$ gibi) değişebilmektedir ki bu durum Ca^{+2} iyonunun kopolimerin elektriksel çift tabakasındaki sabit tabaka içerisine spesifik adsorplanma yapabilmesinden kaynaklanmaktadır.
- (iv) Sulu ortamda bulunabilecek katyon tipi ve miktarı kopolimerlerin zeta potansiyeli üzerinde önemli rol oynamaktadır. Ortama az miktarda (5×10^{-5} M) +3 değerlikli Fe^{+3} iyonu içeren $FeCl_3$ tuzu ilave edildiğinde kopolimerlerin yüzey yükleri negatiften pozitif dönüşmektedir. Diğer +2 ve +1 değerlikli katyonların (Ca^{+2} , K^+) böyle bir etkisi yoktur.
- (v) MBAOM-GMA kopolimerleri için H^+ ve OH^- potansiyel tayin eden iyonlar; Fe^{+3} ve Ca^{+2} spesifik adsorplanma yapabilen iyonlar, K^+ ve Na^+ ise etkisiz iyonlardır.
- (vi) Su ile temas açısı verilerine göre MBAOM-GMA kopolimerleri diğer çoğu polimerlerin aksine nispeten hidrofilik yapıdadır ve literatür verileri de bunu

doğrulamaktadır. Kopolimerin GMA oranı arttıkça temas açısı ve dolayısıyla hidrofobik karakteri artmaktadır. Bu durum GMA ile MBAOM arasındaki kimyasal yapı farklılığından kaynaklanmaktadır. GMA monomeri MBAOM'ye göre çok daha az polar gruplar/atomlar içermekte ve dolayısıyla su sevmelik özelliği MBAOM'ye göre daha yüksektir. En yüksek temas açısı (68°) GMA oranı en fazla (%81) olan kopolimer ile elde edilmiştir.

- (vii) Kopolimerlerin farklı yöntemlerle (Zisman, Fowkes, Van Oss Asit-Baz) hesaplanan serbest yüzey enerjileri temas açısı verileriyle uyumlu olup kopolimerin GMA oranı arttıkça serbest yüzey enerjisi azalmaktadır. En düşük serbest yüzey enerjisi değerleri (Zisman: 17 mJ/m^2 , Fowkes: 43 mJ/m^2 ve Van Oss Asit-Baz: 26 mJ/m^2) GMA oranı en fazla (%81) olan kopolimer ile elde edilmiştir.
- (viii) Kopolimerlerin serbest yüzey enerjisi değeri hesaplama yöntemine göre farklılık arz etmektedir. Bu durum kullanılan matematiksel eşitliklerin farklı olmasının tabi bir sonucudur.

6. KAYNAKLAR

- Abbasian, A., Ghaffarian, S.R., Mohammadi, N., Fallahi, D. (2004). The contact angle of thin-uncured epoxy films: thickness effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **236**:133–140.
- Adamson, A. W. (1976). *Physical Chemistry of Surfaces* (third edition), JohnWiley&Sons, New York.
- Arsoy Z., (2014).Talkın Yüzey Özelliklerine Öğütmenin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Arsoy, Z., Ersoy, B., Evcin, A., İçduygu M.G. (2017). Influence of Dry Grinding On Physicochemical And Surface Properties Of Talc. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **53**: 288–306.
- Arukalam I.O., Oguzie E.E., Li Y., (2016). Fabrication of FDTs-modified PDMS-ZnO nanocomposite hydrophobic coating with anti-fouling capability for corrosion protection of Q235 steel, *Journal of Colloid and Interface*, **484**: 220–228.
- Asano H., Shiraishi Y., (2015). Development of paper-based microfluidic analytical device for iron assay using photomask printed with 3D printer for fabrication of hydrophilic and hydrophobic zones on paper by photolithography, *Analytica Chimica Acta*, **883**: 55–60.
- Azemar F., Fay F., Réhel K., Linossier I., (2015). Development of hybrid antifouling paints”, *Progress in Organic Coatings*, **87**: 10–19.
- Brian JK., Ernest F., Hasselbrink JR., (2004). Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations, *Electrophoresis*, **25**: 187–202.
- Brugnara, M., Volpe, C.D., Siboni, S., Zeni, D. (2006). Contact angle analysis on polymethylmethacrylate and commercial wax by using an environmental scanning electron microscope. *Scanning*, **28**: 267–273.
- Caslavska, J., Thorman, W. (2001). Electrophoretic separations in PMMA capillaries with uniform and discontinuous buffers. *Journal of Microcolumn Separations*, **13**: 69-83.

- Çelik, M.S. and Ersoy, B., (2004). Mineral Nanoparticles: Electrokinetics. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Ed.: J.A. Schwarz, C.I. Contescu and K. Putyera, Marcel-Dekker Inc, New York.
- Chakradhar, R.P.S., Dinesh Kumar, V., Rao, J.L., Basu, B.J. (2011). Fabrication of superhydrophobic surfaces based on ZnO–PDMS nanocomposite coatings and study of its wetting behaviour, *Applied Surface Science*, **257**: 8569– 8575.
- Chrazan, K.L., (2007). Performance of hydrophobic epoxy insulators under industrial pollution, XVth Int. Symposium on High Voltage Eng., University of Ljubljana, Slovenia.
- Constantinides G, Tweedie CA, Holbrook DM., (2008). Quantifying deformation and energy dissipation of polymeric surfaces under localized impact, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **489**: 403-412.
- Dobrzanski, L.A., (2006). Engineering Materials and Materials Design, Fundamentals of Materials Science and Physical Metallurgy, WNT, Warsaw.
- Ebnasajjad S., (2011). Handbook of Adhesive and Surface Preparation (Technology, Applications and Manufacturing), Elsevier Inc., Oxford. 34. Erol, İ., Synthesis, characterization, and biological activity of (2-oxo-2-(4-acetyl) phenyl amino) ethylene methacrylate and its derivatives, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **42**: 3157-3169.
- Erol İ., Soykan C., (2003). Synthesis and characterization of new aryl-oxycarbonyl methyl methacrylate monomers and their polymers, *Reactive and Functional Polymers*, **56**: 147-157.
- Erol İ., Soykan C., (2002). Synthesis, characterization, and polymerization of new methacrylate esters having pendant amide moieties, *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, **A39**: 405-417.
- Ersoy B. (2018). Minerallerin Yüzey Özellikleri, Ders Notları.
- Ersoy B. (2019). Kil-Su Kolloidal Sistemlerin Stabilitesi, Ders Notları.
- Ersoy B. and Çelik M. S. (2002). Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono and multivalent electrolytes, *Microporous and Mesoporous Mat.*, **55**: 305-312.

- Evcin, A., Ersoy, B., Uygunoğlu, T., Güneş, İ. (2018). Farklı mineral katkıların epoksi zemin kaplama malzemesinin ıslanmazlığına ve yüzey enerjisine etkisi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, **33**: 581-590.
- Falahati, H., Wong, L., Davarpanah, L., Garg, A., Schmitz, P., Barz, D.P.J. (2014). The zeta potential of PMMA surfaces in contact with electrolytes of various conditions: Theoretical and experimental investigation, *Electrophoresis*, **35**: 870-82.
- Fan WC, Zheng SX., (2008). Reaction-induced microphase separation in thermosetting blends of epoxy resin with poly(methyl methacrylate)-block-polystyrene block copolymers: Effect of topologies of block copolymers on morphological structures, *Polymer*, **49**: 3157-3168.
- Fowkes, F.M. 1983, Acid – Base interactions in Polymer Adhesion: Physicochemical aspects of Polymer Surfaces, Ed: K.L. Mital, Plenum Press, New York.
- Fuerstenau, M.C. (1995). Oxide and Silicate Flotation, In: Matis, K.A. (Ed.), Flotation Science and Engineering, Marcel Dekker Inc., New York. 90-126.
- Gao Z., Zhai X., Liu F., Zhang M., Zang D., Wang C., “Fabrication of TiO₂/EP super-hydrophobic thin film on filter papersurface”, *Carbohydr. Polym.*, **128**: 24–31, 2015.
- Gnedenkova S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyalyi I.E, (2016). Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy, *Surf. Coat. Technol.*, **307**: 1241-1248.
- Gönül, N. (2000). Süspansiyon ve Emülsiyon Teknolojisi, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Eczacılık Teknolojisi Bölümü, Ankara.
- Good, R. J., and van Oss, C. J., (1992). The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies in Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications, (Eds): M. E. Schrader, and G. Loeb, Plenum Press, New York, pp. 1-27.
- Hachisu, S. (1984). Electrokinetics, In: Electrical Phenomena at Interfaces, Fundamentals, Measurements and Applications; Kitahara, A. and Watanabe, A., (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 99–118.

- Hiemenz, P.C. (1986). Principles of Colloid and Surface Chemistry (2nd Edition), Marcel Dekker Inc., New York.
- Hölck, O., Bauer, J., Wittler, O., Michel, B., Wunderle, B., (2012). Comparative characterization of chip to epoxy interfaces by molecular modeling and contact angle determination, *Microelectronics Reliability*, **52**: 1285–1290.
- Hua YJ, Zou HH, Zeng MH., (2009). Two bis-(1-(aryliminomethyleny)-2-oxy-naphthalen) nickel catalysts for the polymerization of methyl methacrylate, *Journal of Organometallic Chemistry*, **694**: 366-372.
- Hunter, J.R., (1988), Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications; Academic Press: San Diego.
- Israelachvili, J.N., (1995). Intermolecular and Surface Forces (Second Edition), Academic Press Inc., San Diego.
- Kapilashrami A., Eskilsson K., Bergström L., Malmsten M., (2004). Drying of oil-in-water emulsions on hydrophobic and hydrophilic substrates, *Colloids Surf., A, Physicochem. Eng. Aspects*, **233**: 155–161.
- Karagüzel, C., (2005), Na-K Feldspat Minerallerinin Flotasyon Yöntemi ile Ayrımında Hidrofobositeyi Etkileyen Parametreler, Osmangazi Üniversitesi, *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Cevher Hazırlama Bilim Dalı, Eskişehir.
- Karaman, M. and Uçar, T., (2016). Enhanced mechanical properties of low-surface energy thin films by simultaneous plasma polymerization of fluorine and epoxy-containing polymers” *Appl. Surf. Sci.*, **362**: 210–216.
- Khutoryanskaya OV, Mayeva ZA, Mun GA., (2008). Designing Temperature-Responsive Biocompatible Co-polymers and Hydrogels Based on 2-Hydroxyethyl(meth)acrylates, *Biomacromolecules*, **9**: 3353-3361.
- Kolluri, O.S., (1994) Plasma Surface Engineering of Plastics, ASM Handbook vol. 5, Surface Engineering, ASM International, USA.
- Kovan, V. ve Şekercioğlu, T., (2005). Yapıştırma bağlantılarında yapışma teorileri ve yüzey enerjilerinin incelenmesi, *Yüzey İşlemleri*, **42**: 22-26.

- Kwok D.Y., Neumann A.W. (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation, *Adv.Colloid Interface Sci.*, **81**: 167-249.
- Leja, J, 1982, Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Pres (Second Edition), New York.
- Lipatov,Y. and Feinerman, A., (1979). Surface tension and surface free energy of polymers” *Advances in Colloid and Interface Science*, **11**: 195-233.
- Lung, C.Y.K. and Matinlinna, P. (2015). Surface Pretreatment Methods and Silanisation in Handbook of Oral Biomaterials, Ed. Jukka P. Matinlinna; CRC Press, London.
- Ma, Y., Cao, X., Feng, X., Ma, Y., Zou, H. (2007). Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90. *Polymer*, **48**: 7455-7460.
- Miller, C.A. and Neogi, P. (1985). Interfacial Phenomena (Equilibrium and Dynamic Effects), Marcel Dekker Inc., New York.
- Ngai, J. H. L. Johnny, Ho, K. W., Chan, R. K. H., Cheung, S. H., Leung, L. M. and So, S. K. (2017). Growth, characterization, and thin film transistor application of CH₃NH₃PbI₃ perovskite on polymeric gate dielectric layers. *RSC Adv.*, **7**: 49353-49360.
- Race A, Miller MA, Mann KA., (2008). A modified PMMA cement (Sub-cement) for accelerated fatigue testing of cemented implant constructs using cadaveric bone, *Journal of Biomechanics*, **41**: 3017-3023.
- Riddick, T.M. (1968). Control of Colloid Stability Through Zeta Potential. Zeta-Meter Inc., Creative Press, New York.
- Rymuszka, D., Terpiłowski, K., Sternik, D., Tomczynska-Mleko, M., Goncharuk, O. (2017). Ukraine Wettability and thermal analysis of hydrophobic poly(methyl methacrylate)/silica nanocomposites. *Adsorption Science & Technology*, **35**: 560–571.
- Sabaa MW, Farag ZR, Mohamed NA., (2008). Thermal Degradation Behavior of Poly(vinyl chloride) in the Presence of Poly(glycidyl methacrylate), *Journal Of Applied Polymer Science*, **110**: 2205-2210.

- Sabaa MW, Farag ZR, Mohamed NA., Thermal Degradation Behavior of Poly(vinyl chloride) in the Presence of Poly(glycidyl methacrylate), *Journal Of Applied Polymer Science*, **110**: 2205-2210 (2008).
- Saçak, M. (2005). Polimer Teknolojisi, Gazi kitabevi, Ankara.
- Schroeder WF, Borrajo J, Aranguren MI., (2007). Poly(methyl methacrylate)-modified vinyl ester thermosets: Morphology, volume shrinkage, and mechanical properties, *J. App. Polym. Sci.*, **106**: 4007-4017.
- Syakur, A., Be Rahim, H., Rochmadi T. (2012). Hydrophobic contact angle and surface degradation of epoxy resin compound with silicon rubber and silica, *Electrical and Electronic Engineering*, **2**: 284-291.
- Tandon, V., Bhagavatula SK., Nelson WC, Kirby, BJ, (2008). Zeta potential and electroosmotic mobility in microfluidic devices fabricated from hydrophobic polymers: 1. The origins of charge, *Electrophoresis*, **29**: 1092–1101.
- Tran TA, Leonardi F, Bourrigaud S., (2008). All acrylic block copolymers based on poly (methyl met-hacrylate) and poly (butyl acrylate). A link between the physico-chemical properties and the mechanical behaviour on impact tests, *Polymer Testing*, **27**: 945-950.
- Usui, S. (1984). Electrical Doble Layer, In: Electrical Phenomena at Interfaces, Fundamentals, Measurements and Applications; Kitahara, A. and Watanable, A., (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 15–46.
- Usui, S.; Hachisu, S. (1984). Interaction of Electrical Double Layers and Colloid Stability. In: Electrical Phenomena at Interfaces, Fundamentals, Measurements and Applications; Kitahara, A. and Watanable, A., (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 47–98.
- Van de Wetering P., Schuurmans-Nieuwenbroek, N.M.E., van Steenberg, M.J., Crommelin, D.J.A., Hennink, W.E. (2000). Copolymers of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate with ethoxytriethylene glycol methacrylate or N-vinyl-pyrrolidone as gene transfer agents. *Journal of Controlled Release*, **64**: 193–203.
- Van Giessen A.E., Bukman D.J., Widom B., (1997). Contact Angles of Liquid Drops on

Low-Energy Solid Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, **192**: 257–265.

Van Oss, C.J. (1994). *Interface Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker Inc., New York.

William D. Callister and David G. Rethwisch (2013). *Material Science&Engineering (The Eight Edition) [Malzeme Bilimi ve Mühendisliği]*, Çeviri Editörü: K. Genel, Nobel Akademik Yayıncılık Eğ. Dan. Tic. Ltd. Şti., Ankara.

Xi XJ, Liu GX, Lu W., (2009). Optically active copolymers of N-(oxazolinyl)phenylmaleimides with methyl methacrylate: Synthesis and chiral recognition ability, *Polymer*, **50**: 404-409.

Yao CH, Qi L, Jia HY., (2009). A novel glycidyl methacrylate-based monolith with sub-micron skeletons and well-defined macropores, *Journal of Materials Chemistry*, **19**: 767-772.

Yıldırım, İ. (2001), *Surfaces Free Energy Characterization Of Powders*, Doctor of Philosophy In Mining and Minerals Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia, USA.

Yoon, R.- H. and Yordan, J. L., (1991). The critical rupture thickness of thin water films on hydrophobic surfaces, *J. of Colloid and Interface Science*, **146**: 101-108.

Zdziennicka, A., Szymczyk, K., Janczuk, B. (2009). Correlation between surface free energy of quartz and its wettability by aqueous solutions of nonionic, anionic and cationic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **340**: 243–248.

Żenkiewicz, M. (2007). Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **24**: 137-145.

İnternet Kaynakları

1) <https://www.biolinscientific.com/measurements/surface-free-energy>, 02.04.2019

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yılmaz MERDİVENCİ
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar, 1992
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : +90 546 616 00 86, ymerdivenci@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyon Cumhuriyet Lisesi, (2005-2009)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği
Bölümü, (2009-2015)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı,
(2016-2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Merdivenci Mermer ve İnş. San. Tic. Ltd. Şti.
(2013 – Devam Ediyor)