

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Ahmet Celalettin TURAN

**PERFLOROPOLİETER-POLİ(BÜTİLEN-ETİLEN-2,2-DİMETİL-
PROPİLEN) TEREFİTALAT BLOK KOPOLİMER SENTEZİ VE
YÜZEY KARAKTERİZASYONU**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2009

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PERFLOROPOLİETER-POLİ(BÜTİLEN-ETİLEN-2,2-
DİMETİL-PROPİLEN) TEREFİTALAT BLOK KOPOLİMER
SENTEZİ VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU**

Ahmet Celalettin TURAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez/...../2009 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....

Prof. Dr. Hunay EVLİYA
DANIŞMAN

İmza.....

Prof. Dr. Halime PAKSOY
ÜYE

İmza.....

Prof. Dr. Serdar ÖZTEKİN
ÜYE

İmza.....

Prof. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN
ÜYE

İmza.....

Doç. Dr. Tunç TÜKEN
ÜYE

**Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No :**

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı fikir ve sanat eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

PERFLOROPOLİETER-POLİ(BÜTİLEN-ETİLEN-2,2-DİMETİL PROPİLEN) TEREFİTALAT BLOK KOPOLİMER SENTEZİ VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Ahmet Celalettin TURAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Hunay EVLİYA
Yıl : 2009, Sayfa:65
Jüri : Prof. Dr. Hunay EVLİYA
Prof. Dr. Halime PAKSOY
Prof. Dr. Serdar ÖZTEKİN
Prof. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN
Doç. Dr. Tunç TÜKEN

Polietilen terefitalat temelli malzemelerin yüzey enerjilerinin düşürülmesi amacı ile yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılabilecek perfloropolieter-poli(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) terefitalat blok kopolimeri sentezlenmiş ve geliştirilen polimerin yüzey özellikleri karakterize edilmiştir. Sentez sırasında polimerdeki perfloropolieter kayıplarını engellemek amacı ile polikondensasyon yöntemi yanında reaktif ekstruzyon yöntemi ile sentez metodu geliştirilmiş ve perfloropolieter kayıpları büyük oranda engellenmiştir. Bu çalışmada uygulanan reaktif ekstruzyon yöntemi ile sentezde perfloropolieter kayıpları büyük oranda azaltılmış olmasına karşın, polikondensasyon yönteminin reaktif ekstruzyon yöntemine göre polimerin yüzey enerjisinin düşürülmesinde daha etkin olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Perfloropolieter, PET, Perfloropolieter-Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Terefitalat, Hidrofobik Poliester, Düşük Yüzey Enerjili Poliester

ABSTRACT

PhD THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PERFLOUROPOLYETHER-POLY(BUTHYLENE- ETHYLENE-2,2-DIMETHYL-PROPYLENE) TEREPHTHALATE BLOCK COPOLYMER

Ahmet Celalettin TURAN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Hunay EVLİYA
Year : 2009, Pages:65
Jury : Prof. Dr. Hunay EVLİYA
Prof. Dr. Halime PAKSOY
Prof. Dr. Serdar ÖZTEKİN
Prof. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN
Assoc. Prof. Tunç TÜKEN

A perfluoropolyether-poly(buthylene-ethylene-2,2-dimethyl-propylene) terephthalate block copolymer is synthesized and characterized as a coating polymer to decrease the surface energies of polyethylene terephthalate based articles. In addition to the polycondensation, a reactive extrusion technique is also developed to decrease the perfluoropolyether losses during synthesis. Even though perfluoropolyether losses are eliminated by using the reactive extrusion technique, it is found that, polycondensation synthesis technique to integrate perfluoropolyether blocks into the polyester chain is more effective to decrease the surface energies.

Key Words : Perfluoropolyether, PET, Perfluoropolyether-poly(buthylene-ethylene-2,2-dimethyl-propylene) terephthalate, hydrophobic polyester, low surface energy polyester

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı hazırlamamda bana her türlü yardımı yapan, desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Hunay Evliya' ya candan minnettarlığımı belirtmek ister ve kendisine sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Onun yönlendirmesi, tavsiyeleri, sürekli cesaretlendirmesi ve deneyimi olmadan, bu tez asla tamamlanamazdı.

Tez izleme komitesindeki hocalarıma yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyleri yapmamdaki yardımlarından dolayı Hasan Aksoy ve Zübeyir Arslan'a ve analizlerde destek olan Engin Küçükaltın'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ürettiğimiz polimerlerin bazı yüzey özelliklerinin belirlenmesinde destek olan Solvay&Solexis firmasına özellikle teşekkür etmek isterim.

Test donanımlarının ve hammaddelerin sağlanmasındaki katkılarından dolayı Advansa'ya teşekkür ederim. Reaktif ekstrüzyon çalışmaları sırasında pilot ekstruderlerini kullanımına açan Enplast firmasına da minnettarlığımı belirtmek isterim.

Oğlum Emre'nin ve kızım Zeren'in büyük sevgileri tez çalışmalarımda bana her zaman manevi motivasyon kaynağı olmuştur. Tüm hayatım boyunca beni destekleyen, cesaretlendiren, benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen eşim, annem ve babama minnettarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL ve METOD.....	10
3.1. Materyal.....	10
3.2. Metod.....	13
3.2.1. Sentez.....	13
3.2.1.1 Pilot Polikondenzasyon Reaksiyonu Pilot Tesisi.....	13
3.2.1.2. Poliesterler için Genel Polikondensasyon Koşulları..	15
3.2.1.3. Poly(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Terefitalat Sentezi.....	17
3.2.1.4. Perfloropolieter-Poly(butilen-etilen-2,2-dimetil- propilen) Terefitalat Blok Kopolimerlerin In-Situ Polimerizasyonu.....	18
3.2.1.5. Perfloropolieter-Poly(butilen-etilen-2,2-dimetil propilen) Terefitalat Blok Kopolimerlerinin Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile Üretilmesi.....	19
3.2.1.6. Polimerlerin Filme Dönüştürülmesi.....	20
3.2.1.7. Polimerlerin Plakaya Dönüştürülmesi.....	21
3.2.2. Sentezlenen Polimerlerin Tanımlanması.....	21
3.2.2.1. Viskozite Ölçümü.....	21
3.2.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Çalışmaları.....	22
3.2.2.3. Polimerde Renk Tayini.....	22

3.2.2.4. Hidrolitik Kararlılık Testi.....	23
3.2.2.5. Yüzey Sürtünme Katsayısı Ölçümü.....	23
3.2.2.6. Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi Ölçümü.....	24
3.2.2.7. WDS XRF ile Flor Tayini.....	27
3.2.2.8. İyonik Kromatografi ile Flor Tayini.....	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. Perfloropolieter Monomerinin Bağlanacağı Polimerin Tasarım Özellikleri.....	29
4.2. Düşük Erime Noktalı, Kristallenebilen ve Şeffaf Poliester: Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Tereftalat Kopolimerlerinin Sentezinin Tartışılması	30
4.3. Perfloropolieter-Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Tereftalat Blok Kopolimerlerinin Sentezinin Sonuçları	36
4.3.1. Polikondensasyon Yöntemi İle Sentezin Tartışılması.....	36
4.3.2. Reaktif Ekstrüzyon Yöntemi İle Sentezin Sonuçları.....	38
4.4. PFPE Segmentinin Polimer Rengine Etkisi.....	39
4.5. Polikondensasyon ve Reaktif Ekstrüzyon Sentez Yöntemlerinin PFPE Kaybına Etkisinin Tartışılması.....	40
4.6. % PFPE Segmentinin Dinamik Sürtünme Katsayısına Etkisi.....	43
4.7. % PFPE Segmentinin Poliesterlerin Temas Açılarına Etkileri.....	45
4.8. % PFPE Segmentinin Yüzey Enerjisine Etkisi.....	49
4.9. % PFPE Segmentinin Poliesterlerin Hidrolitik Kararlılığına Etkisi.....	53
4.10. % PFPE Segmentinin Poliesterlerin Termal Özelliklerine Etkisi.....	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Yıllara göre Dünya PET Tüketimi	1
Çizelge 3.1. FLK E10H Ticari İsimli Perfloropolieterinin Genel Özellikleri.....	11
Çizelge 3.2. ADR 4368 Ticari İsimli Zincir Uzaticının Genel Özellikleri.....	11
Çizelge 3.3. Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Terefitalat Sentezinde Kullanılan Kimyasallar.....	18
Çizelge 3.4. Perfloropolieter-Poly(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Terefitalat Blok Kopolimerleri.....	19
Çizelge 3.5. Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile Perfloropolieter-Poly(butilen-etilen-2,2- dimetil propilen) Terefitalat Blok Kopolimerlerinin Sentezi.....	20
Çizelge 3.6. Reaktif Ekstruzyon Prosesinde Ekstruderin Farklı Segmentlerinin Sıcaklık Profili (°C).....	20
Çizelge 4.1. Referans Polimer Sentezleme Çalışmaları.....	31
Çizelge 4.2. Perfloropoliester Segmentinin Temel Etkileri.....	37
Çizelge 4.3. Deneylerin Perfloropolieter Segmenti Yüzdeleri.....	37
Çizelge 4.4. Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile Sentez.....	39
Çizelge 4.5. L Rengi Skalası.....	39
Çizelge 4.6. PFPE Segmentinin Polimer Rengine Etkisi.....	40
Çizelge 4.7. Polikondensasyon ve Reaktif Ekstruzyon Yöntemlerinin PFPE Kaybına Etkisi.....	41
Çizelge 4.8. AG 129 E ve AG 130 E WD-XRF ile Element Tayini.....	43
Çizelge 4.9. % PFPE Segmentinin Dinamik Sürtünme Katsayısına Etkisi.....	44
Çizelge 4.10. % PFPE Segmentinin Poliesterin Yüzey Özelliklerine Etkisi.....	46
Çizelge 4.11. N-Hekzadekan ve Suyun Yüzey Gerilimleri.....	49
Çizelge 4.12. Sentezlenen Polimerlerin Yüzey Enerjileri.....	50
Çizelge 4.13. Bazı Polimerlerin Yüzey Enerjileri.....	52
Çizelge 4.14. % F Oranının Poliesterlerin Hidrolitik Kararlılığına Etkisi.....	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. Farklı PFPE Tiplerinin TGA Analizleri	5
Şekil 2.2. Oksidesilperflorodesil Tutturulmuş Poli(p-fenilen izofitalat).....	6
Şekil 2.3. Florlanmış Poliestester-PSU Blok Kopolimer.....	7
Şekil 2.4. 4,4'-Bis(oxifenil)Pentanoik Asit'e Tutturulmuş Kopolimer.....	7
Şekil 2.5. Sentezlenen Stiren-Akrilik Bazlı Zincir Uzaticının Genel Molekül Yapısı: R ₁ ,R ₂ -R ₃ -R ₄ -R ₅ : H,CH ₃ veya daha yüksek bir alkil grup;R ₆ :alkil grup; X,Y,Z :1'den 20'ye kadar olan bir sayı.....	8
Şekil 2.6. Sentezlenen Stiren-Akrilik Bazlı Zincir Uzaticının Düşük Molekül Ağırlıklı Poliestesterlerin Molekül Ağırlığını Artırmasını Gösteren Şema.....	8
Şekil 2.7. Sentezlenen Sitiren-Akrilik Bazlı Zincir Uzaticının Farklı İntrensik Viskoziteli Poliestesterlerin Molekül Ağırlığındaki Artışı Gösteren Grafik.....	9
Şekil 3.1. Hidroksil ile Sonlandırılmış Perfloropolieter'in Kimyasal Yapısı.....	10
Şekil 3.2. Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile PFPE'nin Zincire Bağlanması.....	12
Şekil 3.3. Polikondensasyon Reaksiyonlarının Yapıldığı Pilot Tesis.....	14
Şekil 3.4. Polikondensasyon Reaksiyonlarının Yapıldığı Pilot Tesis Şeması.....	14
Şekil 3.5. Polietilen Tereftalat Sentezi.....	15
Şekil 3.6. TPA'dan Başlayan Direk Esterleşme Reaksiyonu	16
Şekil 3.7. DMT'den Başlayan Ester Değişim Reaksiyonu.....	16
Şekil 3.8. Genel Film Üretim Teknolojisi.....	21
Şekil 3.9. Renk Koordinatları.....	23
Şekil 3.10. Temas Açısı.....	24
Şekil 3.11. Hidrofobik ve Hidrofilik Yüzey Temas Açıları.....	25
Şekil 3.12. Sıvı-Buhar Ara Yüzeyi.....	26
Şekil 3.13. Sıvı-Buhar Ara Yüzeyi.....	26
Şekil 4.1. Titan Katalizörlerinin Renk Oluşturma Mekanizması.....	32
Şekil 4.2. 1177 Numaralı Referans Polimerinin Ester Değişim Sıcaklık Koşulları...	32
Şekil 4.3. 1170 Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.....	34

Şekil 4.4.1177 Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.....	34
Şekil 4.5. 1177 Numaralı Referans Polimerinin Ester değişim Metanol Çıkış Hızı....	35
Şekil 4.6.1177 Numaralı Referans Polimerinin Polimerleşme Sıcaklık Koşulları....	35
Şekil 4.7. 1177 Numaralı Referans Deneyin Zaman-Karıştırıcı Torku Değişim Grafiği.....	36
Şekil 4.8. 1264 Numaralı Deneyin Zaman Reaktör Karıştırıcı Torku Değişim Grafiği.....	38
Şekil 4.9. 1267 Numaralı Deneyin Zaman Reaktör Karıştırıcı Torku Değişim Grafiği.....	38
Şekil 4.10. AG 129E Deneyinde WD-XRF Metodu ile Flor Tayini.....	41
Şekil 4.11. AG 129E Deneyinde WD-XRF Metodu ile Flor Tayini.....	42
Şekil 4.12. AG 130E Deneyinde WD-XRF Metodu ile Flor Tayini.....	42
Şekil 4.13. AG 130E Deneyinde WD-XRF Metodu ile Flor Tayini.....	43
Şekil 4.14. Polikondensasyon Yöntemi ile Üretilmiş Polimerlerde % F Oranının Dinamik Sürtünme Katsayısına Etkisi.....	44
Şekil 4.15. Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile Üretilmiş Polimerlerde % F Oranının Dinamik Sürtünme Katsayısına Etkisi.....	45
Şekil 4.16. Polikondensasyon Yöntemi ile Üretilmiş Polimerlerde % F Oranının Su- Polimer Temas Açısına Etkisi.....	46
Şekil 4.17. Polikondensasyon Yöntemi ile Üretilmiş Polimerlerde % F Oranının n- Hekzadekan-Polimer Temas Açısına Etkisi.....	47
Şekil 4.18. Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile Üretilmiş Polimerlerde % F Oranının Su- Polimer Temas Açısına Etkisi.....	48
Şekil 4.19. Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile Üretilmiş Polimerlerde % F Oranı- n- Hekzadekan-Polimer Temas Açısı Regresyon Grafiği.....	48
Şekil 4.20. Polikondensasyon Yöntemi ile Üretilmiş Polimerlerde % F Oranı- Yüzey Enerjisi Regresyon Grafiği.....	50
Şekil 4.21. % F Oranının 24 Saat 105 °C Koşullarında İntrinsik Viskozite Kaybına Etkisi.....	54
Şekil 4.22. .% F Oranının 60 Saat 105 °C Koşullarında İntrinsik Vizkozite Kaybına Etkisi.....	54

Şekil 4.23. 1177 Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.....	55
Şekil 4.24. 1262 Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.....	56
Şekil 4.25. 1263 Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.....	56
Şekil 4.26.1264 Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.....	57
Şekil 4.27.1265 Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.....	57
Şekil 4.28.1266 Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.....	58
Şekil 4.29.1267 Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.....	58
Şekil 4.30.AG129E Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.	59
Şekil 4.31.AG130E Numaralı Deneyin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Grafiği.	59

SİMGELER ve KISALTMALAR

MEG	:Monoetilen Glikol
DEG	:Dietilen Glikol
PET	:Polietilen tereftalat
IV	:İntrinsik Viskozite
Tg	:Yumuşama Sıcaklığı
Tc	:Kristalleşme Sıcaklığı
Tm	:Erime Sıcaklığı
PFPE	:Perfloropolieter
PTFE	:Teflon
BDO	:Bütandiol
NPG	:2,2-Dimetil Propandiol (Neopentil Glikol)
DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EG	:Etilen Glikol
DMT	:Dimetil Tereftalat
PBT	:Polibütillen Tereftalat
EI	:Ester Interchange (Ester Değişim)
FLK E 10H	:Solvay Perfloropolieterinin Ticari Markası
Vertec AC 340	:JM Firmasının Tetra-n-Bütoksi Titanat Ticari Markası
PTC	:Polimerleşme Reaksiyon Süresi
ADR-4368	:BASF firmasının Epoksi Temelli Zincir Uzatıcısı
PMDA	: Piromelitik Dianhidrit
TMA	:Trimelitik Dianhidrit

1. GİRİŞ

Poliesterler ve kopoliesterler içerdikleri diasit ve glikol bileşimlerine göre çeşitli farklılıklar gösterirler. Poliester üretiminde kullanılan diasit ve glikollerin farklılaştırılması ile polimerlerin fiziksel, termal ve elektriksel özelliklerinde önemli iyileştirmeler yapmak mümkündür. Çizelge 1,1’de görüldüğü üzere, en önemli poliesterlerden birisi olan polietilen tereftalat (PET) tüketimi her yıl ortalama % 9 oranında artmıştır(Nadkarni,1999). PET günümüzde film, şişe, tekstil, teknik tekstiller ve mühendislik uygulamaları gibi alanlarda vazgeçilmez bir polimerdir. Her geçen gün yeni geliştirilen uygulamalar sayesinde PET tüketimi her yıl artmaya devam etmektedir. Her geliştirilen yeni uygulama ise PET’ e yeni fonksiyonlar kazandırmayı gerektirmektedir.

Çizelge 1.1. Yıllara göre Dünya PET Tüketimi (Nardkarni,1999)

	1990	1994	1998
	(Ton)	(Ton)	(Ton)
Tekstil	8500000	11157000	16500000
Şişe	1200000	2460000	4200000
Film	900000	1000000	1200000
Diğer	900000	1000000	850000
Toplam	11500000	15617000	22750000

Birçok uygulama alanında malzemelerin yüzey özelliklerinin kontrol edilebilmesi konusunda giderek artan bir ilgi söz konusudur. Bu uygulamalardan örneğin yapıştırıcılarda ıslanma ve yapışma, boya ve kaplama uygulamalarında sürtünme ve film uygulamalarında bariyer, su iticilik ve su emicilik özelliklerinin kontrol edilebilmesi son derece önemlidir. Bazı medikal uygulamalarda, organizmaların yüzeye tutunmasının istenmesi veya istenmemesine göre plastiklerin yüzey enerjilerinin değiştirilmesi talep edilmektedir. Yukarıda bahsedilen uygulamalardan özellikle film uygulamasında pazarlanan tamamen ürünün yüzey

özellikleridir. Bütün bu sebeplerden dolayı malzemenin yüzey özelliklerinin kontrol edilebilmesinin önemi giderek artmaktadır.

Polimerlerin bulk özellikleri, molekül ağırlığı, polimer morfolojisi ve molekül yapısında yapılacak değişikliklerle kontrol edilebilir. Ancak polimerlerin yüzey özelliklerinin kontrol edilmesi daha farklı teknolojiler gerektirmektedir. En sıklıkla uygulanan yüzey modifikasyon teknikleri plazma, çözücü kaplama ve koekstruzyondur. Plazma teknolojisi büyük yatırım gerektiren ve aynı zamanda uygulama olarak da maliyeti yüksek bir teknolojidir. Çözücü yüzey kaplama teknolojisi, kaplanacak polimerin uygun çözücülerde çözülüp malzeme yüzeyine uygulanmasını ve sonra özel tasarlanmış fırınlarda çözücülerin geri kazanılmasını kapsamaktadır. Yüzey modifikasyonunda bir diğer teknoloji de koekstruzyon teknolojisidir. Bu yöntem film üretiminde sıklıkla kullanılan bir teknolojidir. Filmin yüzeyine istenen özelliklerde olan başka bir polimer eriyik olarak kaplanır. Yukarıda anlatılan yöntemlerden özellikle çözücü kaplama ve koekstruzyon yöntemleri istenen özelliklere sahip uygun polimerlerin geliştirilmesine gereksinim duymaktadır. Örneğin hidrofobik bir yüzey istenmesi durumunda bu özelliği verecek ve aynı zamanda yüzeyi kaplanacak polimer ile uyumlu olacak başka bir polimere ihtiyaç vardır. Yüzeye uygulanan polimer uygulandığı yüzey ile uyumlu olmaması durumunda tabaka ayrışması kaçınılmazdır.

Perfloropolieterlerin çeşitli plastiklerin yüzeylerinin hidrofobik olarak tasarlanmasında etkili olduğu ile ilgili çeşitli çalışmalar vardır. Perfloropolieterler polimer bulk yapısı içinde yüzey enerjisi farkı ile yüzeye çıkmakta ve dolayısıyla yüzeydeki flor zenginliği sebebiyle polimer yüzeyi hidrofobik hale gelmektedir. (Zisman,1964)

Bu çalışmada poliestерlerin ve özellikle polietilen tereftalat temelli malzemelerin yüzeylerinin hidrofobik hale getirilebilmesi için bir kaplama polimeri geliştirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilecek kopolimerin yüzey enerjisinin düşürülmesinde flor içeren oligomer olan perfloropolieter kullanılmıştır. Perfloropolieterler ile polietilen tereftalat ve polibutilen tereftalat (PBT) yüzey enerjilerinin düşürülmesi konusunda literatürde çalışmalar vardır ancak bu çalışmalar yüksek PFPE kayıpları nedeniyle endüstriyel olarak uygulanabilir bir yöntem olarak

görülmemektedir(Pilati,1990). Bu çalışmada ticari olarak bulunabilen kimyasallar kullanarak endüstriyel olarak uygulanabilir bir yöntem ile kaplama polimeri olarak kullanılacak poliester-perfloropolieter blok kopolimer sentez yöntemi önerilmiş ve bu polimerin yüzey özellikleri karakterize edilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Zisman (1964), perfloro içeren bileşiklerin yüzeyde çok sıkı bir şekilde paketlenmiş CF_3 tabakası oluşturduğunu ve bunun sonucu olarakta 6 mN/m' ye kadar düşen serbest yüzey enerjisini rapor etmişlerdir.

Pilati (1990), metil ester ile sonlanmış perfloropolieter makromonomerlerini esterleşme aşaması öncesi ve sonrası PET reaksiyon ortamına eklemiştir. Perfloropolieterlerin esterleşme öncesi eklenmesi durumunda esterleşme reaksiyonunun tamamlanmadığı gösterilmiştir. PFPE monomerlerinin bilinmeyen bir mekanizma ile esterleşme katalizörlerinin etkisini tamamen ortadan kaldırmıştır. Bu denemelerde esterleşme katalizörü olarak Ca, Mn ve Zn katalizörleri kullanılmıştır. Bu katalizörlerin miktarları üç katına çıkartılmasına rağmen esterleşmede herhangi bir ilerleme görülmemiştir. Sadece Ti bazlı polimerizasyon katalizörleri en uygun reaksiyon hızını sağlamıştır. Ti bazlı katalizörlerin miktarı aynı şekilde üç kat artırıldığında esterleşme hızında ilerleme görülmüştür. PFPE monomerleri esterleşme aşaması bittikten sonra eklendiğinde eklenen PFPE moleküllerinin sadece % 30'unun reaksiyona girdiği saptanmıştır.

Höpken (1991), PFPE segmentini polistiren polimerine bağlayarak polistirenin yüzey enerjisini düşürmüşlerdir.

Jariwala (1993), metakrilat temelli polimerlerin yüzey enerjilerini benzer yöntem kullanarak düşürmüşlerdir.

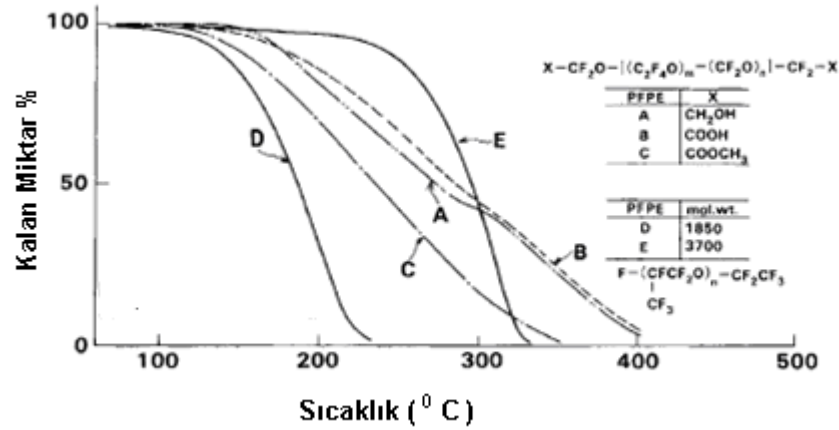
Katano (1994) , alkil flor uzantılı polimerden üretilmiş film yüzeylerini tanımlamışlardır.

Toselli (1994), hidroksil ile sonlanmış perfloropolieter oligomerini PBT polimerine standart polikondenzasyon yöntemleri ile bağlamışlardır. PFPE segmentinin PBT içersinde faz olarak ayrıldığı saptanmıştır. Ayrıca yüzeyin sürtünme katsayısında az da olsa bir iyileşme olduğu rapor edilmiştir.

Hoshino (1996), farklı molekül yapısına sahip perfloropolieter moleküllerini TGA ile analiz ederek ısısal kararlılıklarını karşılaştırmışlardır. Bu çalışmaya göre, termal kararlılığı en yüksek PFPE'nin yapısal özellikleri aşağıdaki gibi olmalıdır:

1. Tek taraflı hidroksil veya karboksil ile sonlanmış PFPE'ler çift taraflı fonksiyonel gruplu PFPE'lere göre ısısal kararlılığı daha düşüktür.

- Şekil 2.1’de gösterildiği gibi, PFPE’lerin ısısal dayanımları molekül ağırlığına ve molekül ağırlığı dağılımına göre değişmektedir. Molekül ağırlığının artması termal dayanımı artırmaktadır.
- Ana bozunma ürünü hekzafloropropilendir.

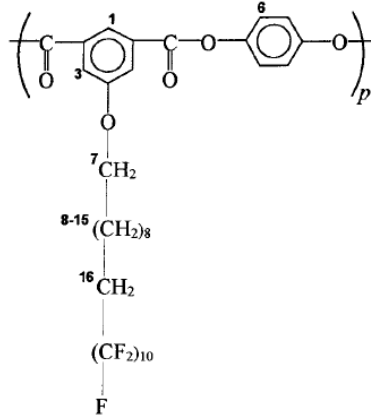


Şekil 2.1. Farklı PFPE tiplerinin TGA analizleri(Hoshino,1996)

Bottino (1998), Poli(etilen-izo/terefitalat)-perfloropolieter blok kopolimerlerinin yüzeylerini XPS ile tanımlamışlardır. PFPE segment uzunluklarının yüzey kompozisyonuna etkisi XPS ile araştırılmıştır. Bu çalışmalarında aşağıdaki sonuçlara ulaşmışlardır:

- Yüzey faz ayrılmasının maksimum olması için ideal PFPE molekül ağırlığının 2200 olması gerektiği saptanmıştır.
- PFPE segmentinin bağlandığı poliesterin molekül ağırlığının da yüzey faz ayrılmasını etkilediği saptanmıştır. PFPE'nin bağlandığı poliester molekül ağırlığı azaldıkça yüzeydeki PFPE segment faz ayrışmasının azaldığı saptanmıştır.

Friedel (1999), Şekil 2.2’de gösterilen molekülün yüzey yapısını moleküler modelleme yöntemiyle hesaplamışlar ve X-ray saçılması teknikleri ile önerdikleri yüzey yapısını desteklemişlerdir.



Şekil 2.2.Oksidesilperflorodesil Tutturulmuş Poli(p-fenilen izofitalat) (Fridel,1999)

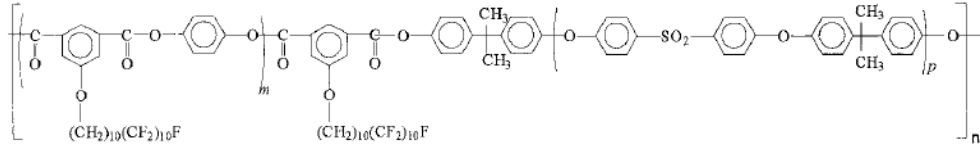
Pospiech (2001), PTMO-Polisulfon ve yarı florlanmış polisulfon blok kopolimerlerinin sentezini ve yüzey karakterizasyonunu tartışmışlardır. Polimerik film yüzeyinin gerek hidrofilik gerekse ultra hidrofobik yapılmasının model proteinlerin absorblanmasını azalttığını saptamışlardır.

Pospiech (2002), Şekil 2.2’de belirtilen polimerin DSC ile ısısal özelliklerini tanımlamışlardır. Ayrıca bu çalışmalarında, yüzey düzgünlüğü ve yüzey morfolojisini karakterize etmişlerdir.

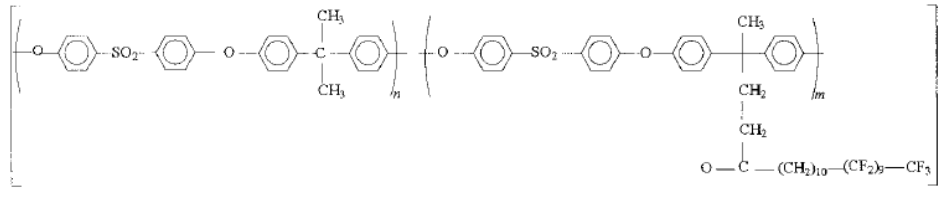
Pospiech (2002), Şekil 2.2’te belirtilen kopolimerdeki oksidesilperflorodesil segmentinin yüzeydeki faz ayrılması ve bu faz ayrılmasının polimerin vizkoelastik özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir.

GOTTWAL (2002), yarı florlanmış poliesterlerin viskoelastik özelliklerini tanımlamışlardır.

Pospiech (2003), Şekil 2.3 ve Şekil 2.4’de belirtilen yapıların sentezlenmesi için yöntem önermişlerdir. Her iki polimerik yapının yüzey serbest enerjilerinin çok düşük olduğunu ve her iki polimerin de polisulfon polimeri ile karıştırılabileceğini önermişlerdir.



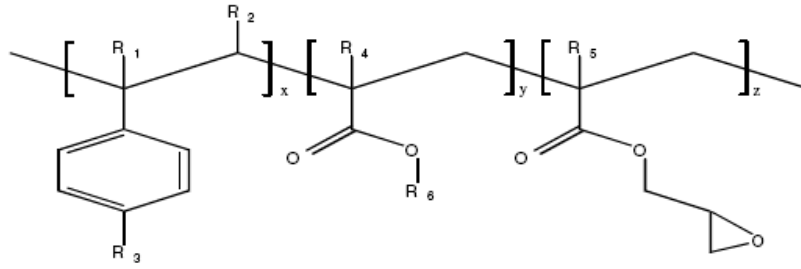
Şekil 2.3. Florlanmış Poliester-PSU Blok Kopolimer(Pospiech,2003a)



Şekil2.4.4,4'-Bis(oksifenil)PentanoikAsit'eTutturulmuş Kopolimer(Pospiech,2003a)

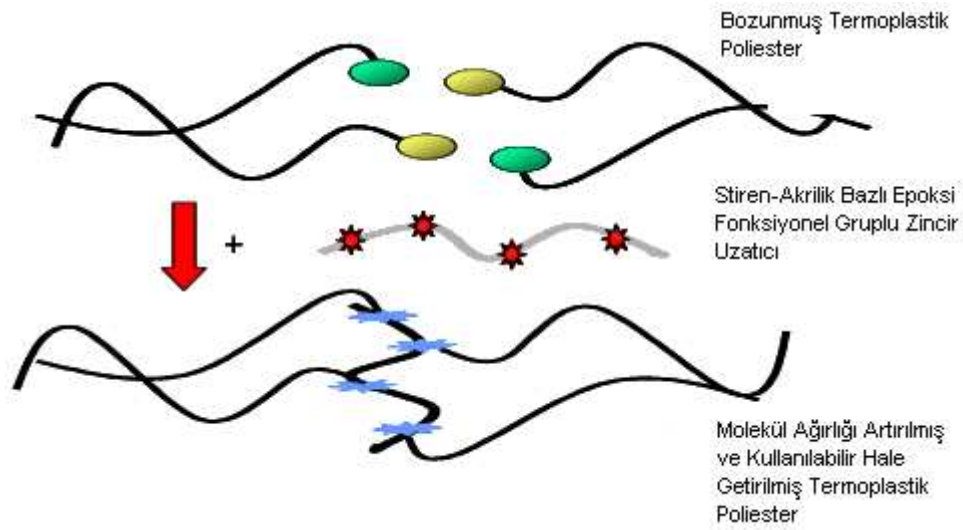
Pospiech (2003b), polisulfon temelli superhidrofobik polimerik malzeme üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada Şekil 2.2, 2.3 ve Şekil 2.4' de belirtilen kopolimerler ile PSU'nun belirli oranlardaki karışımları trifloroasetik asitte çözülerek hazırlanmıştır. Polimerik malzemelerden ince filmler hazırlanıp dinamik temas açısı ölçümü ile yüzey özellikleri ölçülmüştür.

Villalobos (2003), epoksi fonksiyonel grubu içeren düşük molekül ağırlıklı dörtten büyük fonksiyonel grup sayısına sahip stiren-akrilik temelli oligomerler sentezlemişler ve bu oligomerlerin poliesterler için zincir uzatıcı olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Bu çalışmalarında geri kazanılmış düşük molekül ağırlıklı poliesterlerin molekül ağırlıklarının sentezlenen zincir uzatıcılar kullanılarak konvansiyonel çift vidalı extruderler kullanılarak uzatılabileceğini göstermişlerdir. Önerilen zincir uzatıcının genel molekül yapısı Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



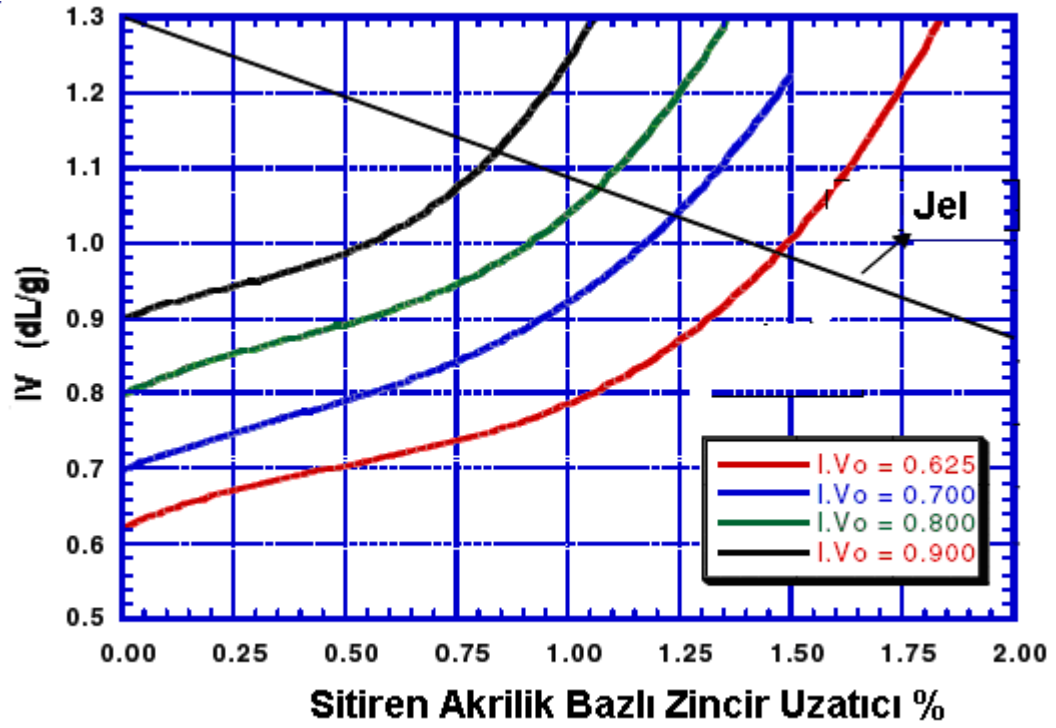
Şekil 2.5.Sentezlenen Sitiren-Akrilik bazlı zincir uzatıcının genel molekül yapısı:
 $R_1, R_2-R_3-R_4-R_5$: H, CH_3 veya daha yüksek bir alkil grup; R_6 :alkil grup;
 X, Y, Z :1'den 20'ye kadar olan bir sayı(Villalobos,2003)

Şekil 2.6'de sentezlenen zincir uzatıcının çalışma mekanizması gösterilmektedir. Poliester temelli ürünlerin geri kazanılmasında öne çıkan en önemli problemlerden bir tanesi geri kazanılmış poliesterlerin molekül ağırlığının hedeflenen uygulamaya göre düşük olmasıdır.



Şekil 2.6.Sentezlenen sitiren-akrilik bazlı zincir uzatıcının düşük molekül ağırlıklı poliesterlerin molekül ağırlığını artırmasını gösteren şema

Bu çalışmada sentezlenen epoksi temelli zincir uzatıcının kullanımı ile kısalmış poliester zincirlerinin zincir uzatıcı ile molekül ağırlıklarının istenilen uzunluklara çıkarılabileceği gösterilmiştir. Şekil 2.7' de farklı viskozitelere sahip poliesterlere eklenen belirli miktarlardaki epoksi temelli zincir uzatıcının poliesterlerin molekül ağırlığını hangi seviyelere yükselttiğini ve hangi kullanım oranlarından sonra çapraz bağlanma sebebiyle jel oluşumu olduğu gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Sentezlenen Sitiren-Akrilik bazlı zincir uzatıcının farklı intrinsik viskoziteli poliestерlerin molekül ağırlığındaki artışı gösteren grafik (Villalobos, 2003)

3. MATERYAL ve METOD**3.1. Materyal**

Bu çalışmada aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır:

1. Dimetil Tereftalat

Dimetil tereftalat Advansa'dan temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan dimetil tereftalatın saflık oranı % 99,5'ten büyüktür.

2. 1,4-Butandiol (BDO)

Deneylerde kullanılan 1,4 butandiol Advansa'dan temin edilmiştir ve saflık oranı % 98'den büyüktür.

3. 2,2-Dimetil Propandiol (NPG)

Deneylerde kullanılan 2,2-Dimetil Propandiol Advansa'dan temin edilmiştir ve saflık oranı % 98'den büyüktür.

4. 1,2-Etilen Glikol

Deneylerde kullanılan 1,2-etilen glikol Advansa'dan temin edilmiştir ve saflık oranı % 98'ten büyüktür.

5. Hidroksil ile Sonlanmış Perfloropolieter

Polimerin hidrofobik olarak modifikasyonu için hidroksil ile sonlandırılmış perfloropolieter kullanılmıştır. Perfloropolieter Solvay Solexis firmasından FLK-E10-H ticari isimle sağlanmıştır. Şekil 3.1' de deneylerde kullanılan hidroksil ile sonlanmış perfloropolieterin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Çizelge 3.1' de FLK 10H kimyasalının genel özellikleri verilmiştir.



Şekil 3.1. Hidroksil ile Sonlandırılmış Perfloropolieter'in Kimyasal Yapısı

Çizelge 3.1. FLK E10H Ticari İsimli Perfloropolieterin Genel Özellikleri

Eşdeğer Ağırlık(g)	750
Yüzey Gerilimi(dyn/cm 20 °C)	23
Flor Miktarı (% g)	57
Kinematik Viskozite(cSt 20 °C)	115
Refraktif İndeks nD ₂₀	1,317
Camsı Geçiş Sıcaklığı(°C)	-100
Görünüş	Şeffaf

6. Katalizör

Deneylerde katalizör olarak titanyum (tetra n-butoxid) kullanılmıştır. Katalizör Advansa'dan temin edilmiştir. Kullanılan katalizörün ticari ismi Vertec AC 340'dır.

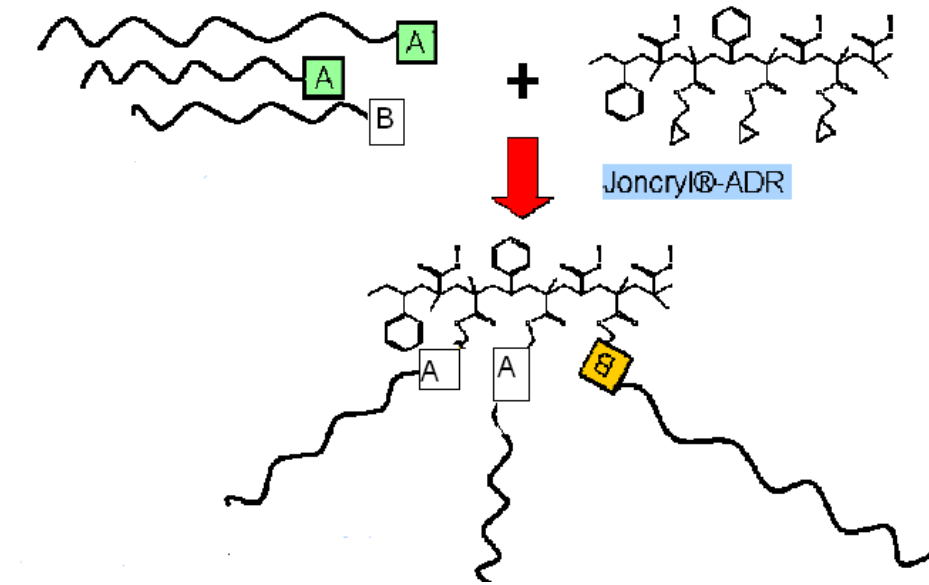
7. Zincir Uzatici (Chain Extender)

Reaktif ekstruzyon yöntemi ile hidroksil ile sonlanmış perfloropolieteri poliestere bağlamada zincir uzatici olarak BASF'tan Joncryl ADR 4368 kullanılmıştır. ADR 4368 çok fonksiyonel gruplu akrilik polimerdir. ADR 4368'in genel özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. ADR 4368 Ticari İsimli Zincir Uzaticının Genel Özellikleri

Görünüş	Flake
Mol. Ağırlık(g/mol)	6800
T _g (°C)	54
Epoksi Eşdeğer Ağ.(g)	285
Fonksiyonel Grup Sayısı	23 Adet

Şekil 3.2'de bu çalışmada kullanılan zincir uzaticının çalışma mekanizması gösterilmiştir. A ile belirtilmiş fonksiyonel gruplar poliesterdeki hidroksillerdir. B ile gösterilmiş fonksiyonel gruplar perfloropolieterdeki hidroksillerdir. Poliesterdeki ve perfloropolieterdeki hidroksil grupları epoksi grupları ile reaksiyona girmekte ve her iki yapı birbirlerine bağlanmaktadır.



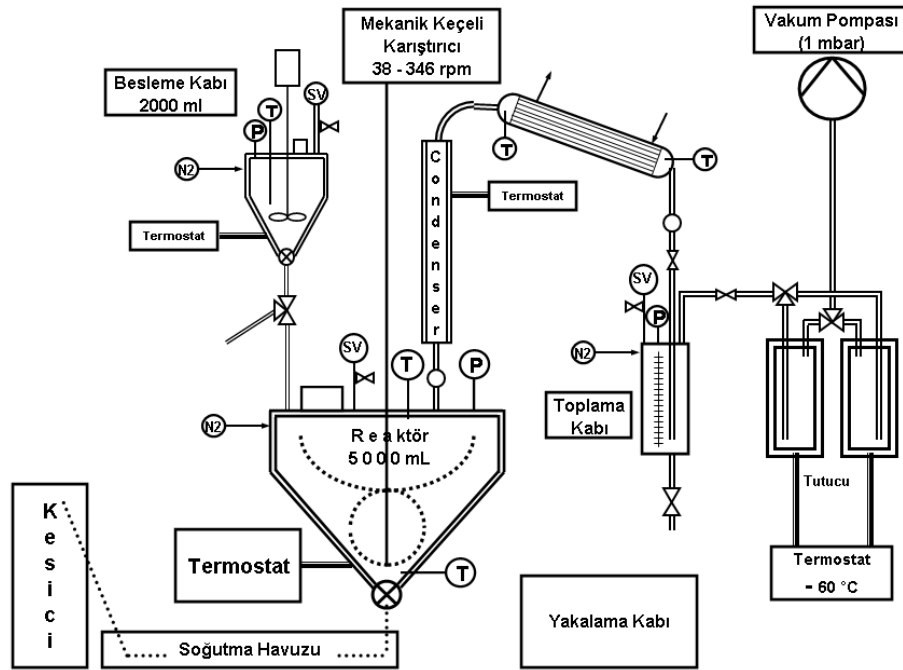
Şekil 3.2. Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile PFPE'nin Zincire Bağlanması

3.2. Metod**3.2.1. Sentez****3.2.1.1. Polikondensasyon Reaksiyonu Pilot Tesisi**

Deneylerde kullanılan polikondensasyon prosesinin gerçekleştirildiği pilot tesis Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Pilot tesis temel olarak bir adet reaktör, kolon, toplama kabı, vakum sistemi ve ısıtma sistemi içermektedir. Reaktör ceketten ısıtılmalı olup sıcaklık kontrolü polimer sıcaklığına göre ve ısıtma yağı sıcaklığına göre yapılabilmektedir. Reaktör ve diğer ısıtılacak bölgelere belirli sıcaklıklardaki ısıtma yağı gönderilerek sıcaklık kontrolü yapılır. Isıtma yağı bir termostatta ısıtılır. Termostat sonrasında bir de soğutucu vardır. Sıcaklık kontrolcüsü termostat ve soğutucu yardımıyla hedeflenen sıcaklık aralığında sıcaklığı kontrol eder. Kolon, kolon ceketine hedeflenen sıcaklıktaki ısıtma yağı gönderilerek ısıtılmaktadır. Kolon sıcaklık kontrolü sayesinde yan ürün olarak çıkan metanol kondenserde yoğunlaştırılarak toplama kabında toplanır. Polimerleşme aşamasında prosese vakum uygulanması gereklidir. Vakum pompasını korumak amacı ile oluşturulan vakum, hat yardımı ile önce soğuk tutuculara sonrada toplama kabına bağlanarak prosese bağlanmıştır. Vakum polimerleşmenin ilk aşamalarında kontrollü olarak düşük seviyelerde verilebilmektedir. Vakum kontrolünün olmaması durumunda düşük viskoziteli monomerler vakum hatlarına çekilerek vakum hatlarını tıkayacaktır. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı reaktör karıştırıcısına bağlı olan tork metre yardımı ile ölçülmektedir. Polimerin molekül ağırlığı arttıkça karıştırıcı tork değeri artmaktadır. Hedeflenen tork değerine ulaşıldığında reaktör azot basıncı ile basınçlandırılarak polimer reaktörden su havuzuna akıtılmaya başlanır. Polimer ipleri kesiciye ulaştırılarak polimer granülleri elde edilir.



Şekil 3.3. Polikondensasyon reaksiyonlarının yapıldığı pilot tesis

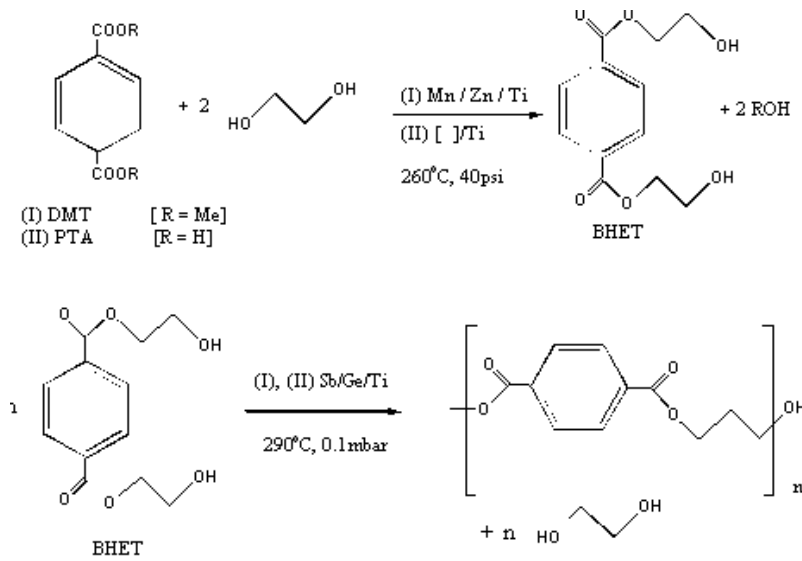


Şekil 3.4. Polikondensasyon reaksiyonlarının yapıldığı pilot tesis şeması

3.2.1.2. Poliesterler için Genel Polikondensasyon Koşulları

Polietilen tereftalat, tereftalik asit veya dimetil tereftalat'ın monoetilen glikol ile reaksiyonu ile elde edilen bir polimerdir.

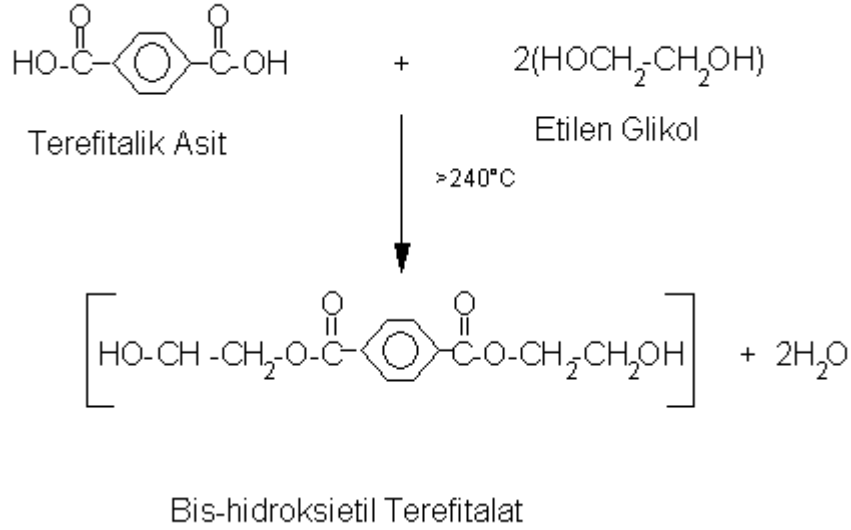
Polietilen tereftalat üretiminde iki hammadde kullanılmaktadır: Dimetil tereftalat veya tereftalik asit. Şekil 3.5'de tereftalik asitten başlayan PET sentezinin reaksiyon basamakları gösterilmiştir.



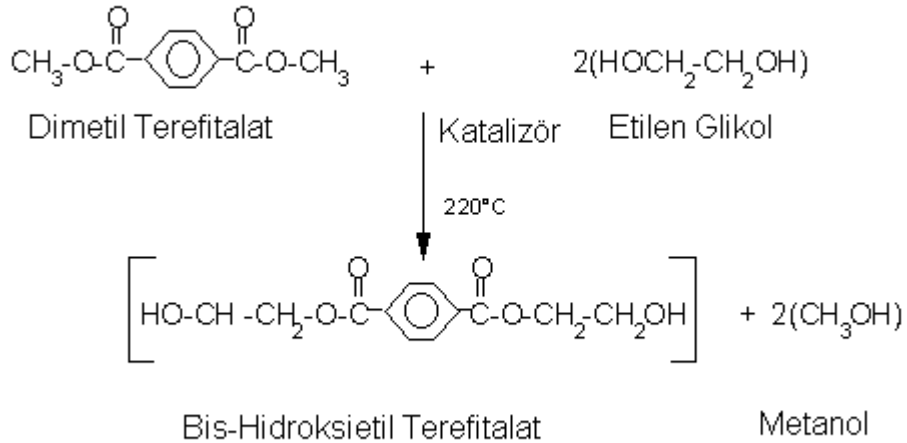
Şekil 3.5. Polietilen Tereftalat Sentezi

Tereftalik asitin etilen glikol ile esterleşmesi için tereftalik asitin asidik olması sebebiyle herhangi bir esterleşme katalizörüne ihtiyaç duyulmaz. Ancak dimetil tereftalatın ester değişim reaksiyonunda katalizör olarak mangan asetat veya çinko asetat kullanılmaktadır (Serio, 1998). Bis-hidroksietil tereftalat oluşumundan sonraki polimerleşme evresinde her iki durum için polimerleşme katalizörü olarak antimon trioksit kullanılmaktadır. Tereftalik asitten başlayan PET sentezi son 20 yıldan bu yana dimetil tereftalattan başlayan PET sentezine üstünlük sağlamıştır. Tereftalik asitten başlayan PET sentezinin avantajlarından bir tanesi renk avantajıdır. TPA temelli PET prosesinin bu avantajı özellikle şişe uygulamasında çok önem

kazanmıştır. TPA prosesinin renk avantajının en büyük sebeplerinden bir tanesi de herhangi bir esterleşme katalizörüne ihtiyaç duymamasıdır.



Şekil 3.6. TPA'dan başlayan esterleşme reaksiyonu



Şekil 3.7. DMT'den başlayan ester değişim reaksiyonu

Monoetilen glikol yerine 260 °C’lerde 1,4-Butandiol kullanılması ile polibutilen tereftalat elde edilir. Poliesterleri oluşturan monomerlerin farklı bileşimleri ile poliesterlerin özellikleri farklı uygulamalar için sınırsız şekilde değiştirilebilir.

3.2.1.3. Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Tereftalat Sentezi

Isıtma yağı sıcaklığı 80 °C’ye gelince Çizelge 3.3’te belirtilen kimyasallar belirtilen miktarlarda Şekil 3.3’te gösterilen reaktöre beslenmiştir. Karıştırıcı hızı 52 rpm olarak belirlenmiştir. Sıcaklık yükselmesi sırasında metanolü ortamdan uzaklaştırırken glikolleri ortamda tutabilmek için kolon sıcaklığı 105 °C’ de tutulmuştur. Isıtma yağı sıcaklığı 200 °C’ ye bir saatte çıkartılmıştır. Sıcaklık 200 °C’ye gelince bu sıcaklıkta 30 dakika beklenmiştir. 30 dakika sonunda reaktör sıcaklığı 230 °C’ye set edilmiş ve bu sıcaklıkta toplama kabında 493 gram metanol birikinceye kadar ester değişim reaksiyonuna devam edilmiştir. Toplam esterleşme süresi ortalama olarak 150 dakikadır. Metanol çıkışı bittikten sonra reaktöre 180 gram etilen glikol ilave edilmiş ve kolon sıcaklığı 260 °C’ye ve reaktör ısıtma yağı sıcaklığı 240 °C’ye ayarlanmıştır. Vakum pompası 600 mbar’a ayarlanmış ve 15 dakikalık aralıklarla vakum 200 mbar, 50 mbar, 10 mbar ve 1 mbar’a kademeli olarak ayarlanmıştır. Reaktör karıştırıcı tork değeri 3,7 Nm değerine geldiğinde reaktör 6 bar azot basıncı ile basınçlandırılmış ve reaktör alt vanası açılarak polimer granül haline getirilmiştir.

Çizelge 3.3. Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Tereftalat sentezinde kullanılan kimyasallar

Batch No	1177	Birim	Verilme Yeri	Miktarı
REÇETE	D.M.T	g	Ester Öncesi	1480
	B.D.O.	g	Ester Öncesi	750
	Ester Son Sic	C		230
	Pol.Son Sic	C		240
	NPG	g	Ester Öncesi	387
	EG	g	Ester Sonrası	180
	VERTEC AC 340	g	Ester Öncesi	2
HESAPLAMALAR	TOPLAM BATCH AĞIRLIĞI(G)			1675
	TOPLAM ASİT MOL			7,6
	BDO MOL			8,3
	NEOPENTİL GLİKOL MOL			3,7
	EG MOL			2,9
	% BDO			55,7
	% EG			19,4
	% NPG			24,9
	NPG/BDO			0,45
	Total glycol / acids			1,96
	NPG Mole/Acıt			0,5
	(BDO+NPG)/Acids			1,6
	BDO moles/Acid			1,09

3.2.1.4. Perfloropolieter-Poly(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Tereftalat Blok Kopolimerlerin In-Situ Polimerizasyonu

Isıtma yağı sıcaklığı 80 °C'ye gelince Çizelge 3.4'de belirtilen kimyasallar belirtilen miktarlarda Şekil 3.3'te gösterilen reaktöre beslenmiştir. Karıştırıcı hızı 52 rpm olarak belirlenmiştir. Sıcaklık yükselmesi sırasında metanolü ortamdan uzaklaştırırken glikolleri ortamda tutabilmek için kolon sıcaklığı 105 °C' de kontrol edilmiştir. Isıtma yağı sıcaklığı 200 °C' ye bir saatte çıkartılmıştır. Sıcaklık 200 °C'ye gelince bu sıcaklıkta 30 dakika beklenmiştir. 30 dakika sonunda reaktör sıcaklığı 230 °C'ye ayarlanmış ve bu sıcaklıkta toplama kabında 493 gram metanol birikinceye kadar ester değişim reaksiyonuna devam edilmiştir. Toplam esterleşme süresi ortalama olarak 150 dakikadır. Metanol çıkışı bittikten sonra reaktöre 180 gram etilen glikol ile beraber FLK E10H isimli hidroksil ile sonlanmış

perfloropolieter kimyasalı reaktöre boşaltılmıştır. Kolon sıcaklığı 260 ° C'ye ve reaktör ısıtma yağı sıcaklığı 240 ° C'ye ayarlanmıştır. Vakum pompası 600 mbar'a ayarlanıp 15 dakikalık aralıklarla 200 mbar, 50 mbar, 10 mbar ve 1 mbar'a düşürülmüştür. Reaktör karıştırıcı tork değeri 3,7 Nm değerine geldiğinde reaktör 6 bar azot basıncına getirilmiş ve reaktör alt vanası açılarak polimer soğutma havuzuna akıtılmıştır.

Çizelge 3.4. Polikondensasyon yöntemi ile sentezlenen Perfloropolieter-Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Tereftalat blok kopolimerlerinin reaksiyon koşulları

Kimyasallar	Birim	Deney Numarası					
		1262	1263	1264	1265	1266	1267
D.M.T	g	1480	1480	1480	1480	1480	1480
B.D.O.	g	750	750	750	750	750	750
NPG	g	387	387	387	387	387	387
EG	g	180	180	180	180	180	180
FLK E10H	g	8,3	16,6	25	33,2	41,5	49,8
VERTEC AC 340	g	2	2	2	2	2	2
% FLK		0,5	1	1,5	2	2,5	3
Toplam Polimer(kg)		1675	1675	1675	1675	1675	1675
Asit Mol		7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
BDO Mol		8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
NPG Mol		3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
EG Mol		2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
% BDO		55,7	55,7	55,7	55,7	55,7	55,7
% EG		19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4
% NPG		24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9
NPG/BDO		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Total glikol / asit		2	2	2	2	2	2
NPG Mol/Asit		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
(BDO+NPG)/Asit		1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
BDO Mol/Asit		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

3.2.1.5. Perfloropolieter-Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil propilen) Tereftalat Blok Kopolimerlerinin Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile Üretilmesi

Bu çalışmanın hedeflerinden bir tanesi de Perfloropolieter-Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil propilen) Tereftalat blok kopolimerlerinin reaktif ekstruzyon yöntemi ile flor kayıplarının en aza indirgenerek sentezidir. Çalışmada uygulanan kimyasallar Çizelge 3.5'te verilmiştir. 15 kg Poly(butilen-etilen-2,2-dimetil propilen) polimeri,

belirtilen miktarlarda AD4368 ticari isimli epoksi bazlı zincir uzatıcı ile FLK E10H (hidroksil ile sonlanmış perfloropolieter) kimyasalları karıştırılmıştır.

Çizelge 3.5. Reaktif ekstruzyon yöntemi ile Perfloropolieter-Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil propilen) Tereftalat blok kopolimerlerinin sentezi

	Deney 1	Deney 2
Polimer(g)	15000	15000
ADR 4368(g)	100	157
ADR EQ.Sayısı	0,35	0,55
FLK E10H(g)	150	300
FLK EQ. Sayısı	0,2	0,4
Toplam(g)	15250	15457
% FLK E10H	0,98	1,94
% Teorik F(g/g)	0,56	1,1

Leistritz marka 27 HP, L/D oranı 44 olan çift vidalı bir ekstruderde 40 kg/saat kapasite ile ve 800 rpm burğu hızı ile yukarıda hazırlanmış olan karışım ekstrudere beslenmiştir. Ekstruder sıcaklık profili Çizelge 3.6’da belirtilmiştir.

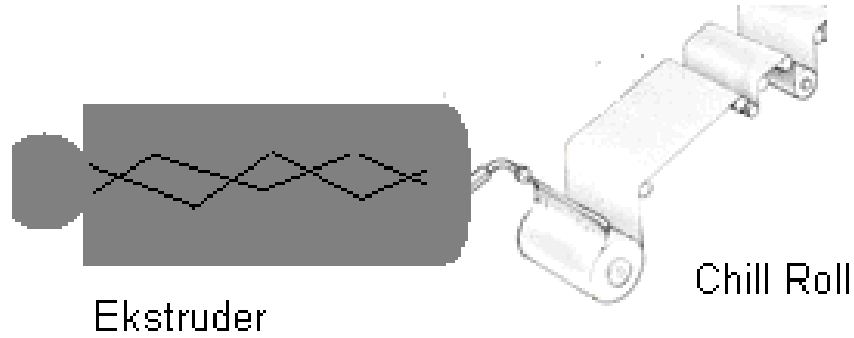
Çizelge 3.6. Reaktif ekstruzyon prosesinde ekstruderin bölge sıcaklık profili (°C)

Ekstruder Bölge Sıcaklıkları(°C)											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
245	260	260	255	255	255	250	250	250	245	245	245

3.2.1.6. Polimerlerin Filme Dönüştürülmesi

3.2.1.3, 3.2.1.4 ve 3.2.1.5’te belirtilen koşullarda hazırlanan polimerler pilot film hattında filme dönüştürülmüştür. Ekstruder sıcaklık profili sırasıyla 225-230-235-240-245 °C olarak belirlenmiştir. Ekstruder çıkışı polimer sıcaklığı 241°C’dir. Ekstruder vidası 90 rpm hızla döndürülmüştür. Chill roll sıcaklığı 25 °C’de kontrol edilmiştir. Soğutma merdanesi hızları(Chill roll) 1,4-1,8 ve 36 rpm’dir. Polimerlerin

filme dönüştürülmesi işlemi Sabancı Üniversitesinde yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan pilot film makinası Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Genel film üretim teknolojisi

3.2.1.7. Polimerlerin Plakaya Dönüştürülmesi

Polimer örnekleri öncelikle öğütülerek toz haline getirilmiş ve aliminyum levhalar arasında eritilerek plakaya dönüştürülmüştür. Eritme işlemi 230 °C de yapılmıştır. 230 °C ye ulaşıldıktan sonra bu sıcaklıkta 7 dk beklenmiş ve polimer 80 °C’ye soğutularak bu sıcaklıkta bir saat bekletilmiştir. Polimerlerin plakaya dönüştürülmesi işlemi Solvey&Solexis firmasının İtalya’daki laboratuarlarında yapılmıştır.

3.2.2. Sentezlenen Polimerlerin Tanımlanması

3.2.2.1.Viskozite Ölçümü

Üretilen polimerlerin viskozite ölçümü Octavisc Model OV-8 otomatik viskozimetre ile yapılmıştır. Kullanılan çözücü orto-kloro fenol’dür (OKF). OKF ile polimer çözeltisi 125 °C’de hazırlanmıştır. Relatif ve intrinsik viskozite otomatik olarak

bulunmuştur. Ölçümlerde önce tüm aletler tamamıyla temizlenmiş, çözücü ve polimer temizliği de kontrol edilmiştir.

3.2.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Çalışmaları

Sentezlenen polimer örnekleri Perkin Elmer Inst. Jade DSC model DSC ile termal özellikleri araştırılmıştır. Bu analizlerde aşağıdaki ısıtma ve soğutma metodu kullanılmıştır:

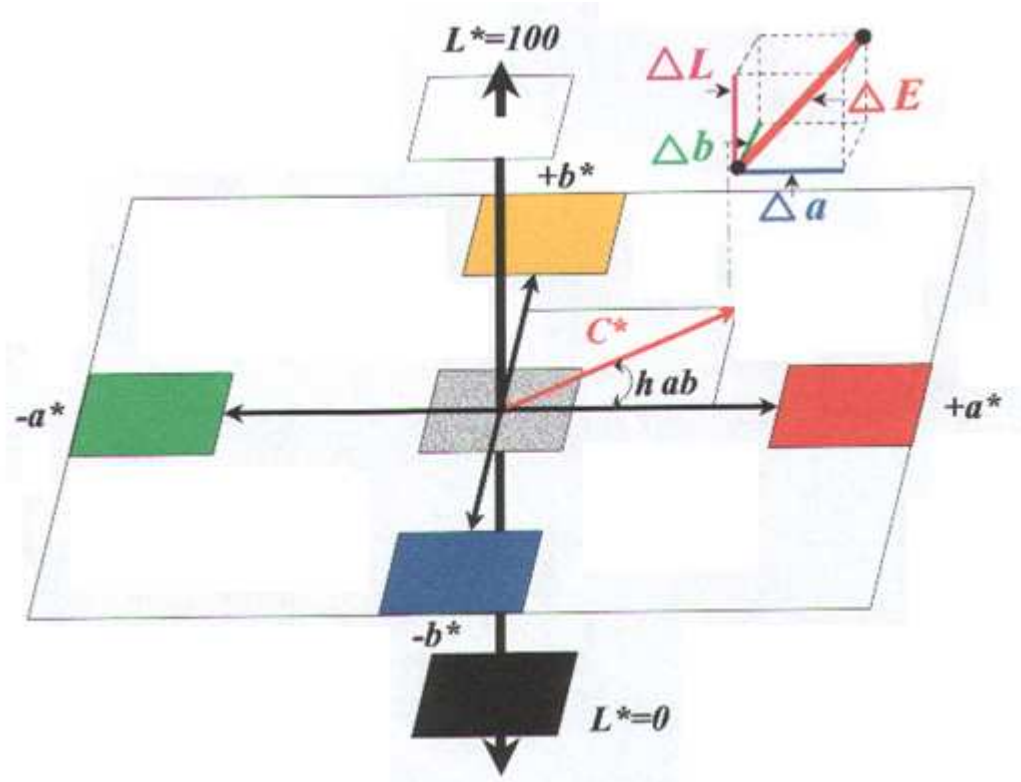
- 20 °C de 2 dakika beklenir.
- 20 °C den 300 °C ye 20 °C/dk ile ısıtılır.
- 300 °C de 5 dk beklenir.
- 300 °C den -20 °C ye 20 °C/dk ile soğutulur.
- 20 °C de 5 dk beklenir.
- 20 °C den 300 °C ye 20 C/dk ile ısıtılır.

3.2.2.3. Polimerde Renk Tayini

HunterLab Scan XE renk cihazı ile L/a/b koordinatlarını tespit ederek, örneğin toplam yansıması, a: kırmızılık veya yeşillik, b: sarılık veya mavilik olarak ölçülmüştür (Şekil 3.9). Ölçümler iç ve dış gün ışığı tipi lambalarla yapılmıştır. Gerekli ekipmanlar şunlardır;

- 1- HunterLab Scan XE cihazı
- 2- Terazî
- 3- Numune kabı
- 4- Polimer cipsi

Tayin şu şekilde yapılmıştır; 5 gram polimer örneği alınmış, renk cihazı kabının içerisine yerleştirilmiş ve renk değerleri okunmuştur. (L: Parlaklık , a: Kızılık, b: sarılık)



Şekil 3.9. Renk Koordinatları

3.2.2.4. Hidrolik Kararlılık Testi

2,5 gram polimerik levha 200 mL su dolu bir cam kabın içersine konulur. Kabın ağzı alüminyum folyo ile kapatılır. Bu kaplar 105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde 24 saat ve 60 saat bekletilir. Numunelerin başlangıç vizkoziteleri, 24 saat ve 60 saat sonraki vizkozite değerleri hidrolik kararlılığın ölçümünde dikkate alınır. Numunelerin su içerisindeki bekleme süresince intrinsik viskozite kaybındaki düşüşün ne kadar az olduğuna bağlı olarak hidrolik kararlılık o ölçüde büyük olarak düşünülmüştür.

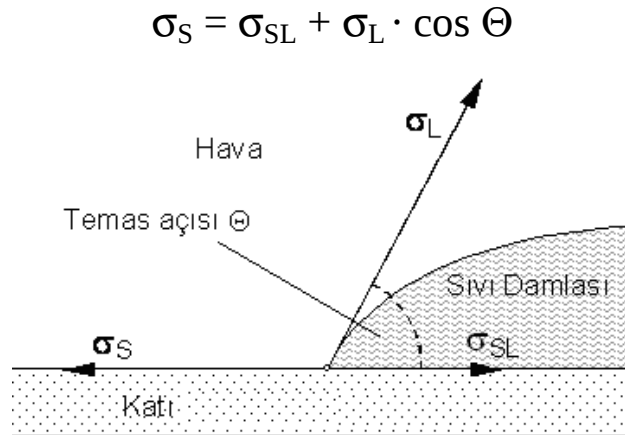
3.2.2.5. Yüzey Sürtünme Katsayısı Ölçümü

Yüzey sürtünme katsayısı ASTM D-1894-87 numaralı metod ile Solvay Solexis(İtalya) firması laboratuvarlarında yapılmıştır. 63,5x63,5 mm² plaka yüzeyler

200 mm yüzeyli bir çelik levha üzerinde 150 mm/dk hız ve yüzeye uygulanan 200 g ağırlıkla kaydırılarak yapılmıştır.

3.2.2.6. Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi Ölçümü

Su iticilik kavramı (Hidrofob) bir molekülün sudan kaçınma özelliğini ifade eder. Hidrofobik bir yüzey üzerine damlatılan bir su molekülü yüzey enerjisini en aza indirmek için küre şeklini alır. Bu oluşumu ölçmek için temas açısı ölçümü geliştirilmiştir. Hidrofobik bir yüzeyin üzerinde bulunan suyun temas açısı büyük olur. Bu nedenle “ıslanabilirlik” leri çok az veya yoktur. Hidrofobik moleküllere örnek olarak alkanlar ve yağlar sayılabilir.

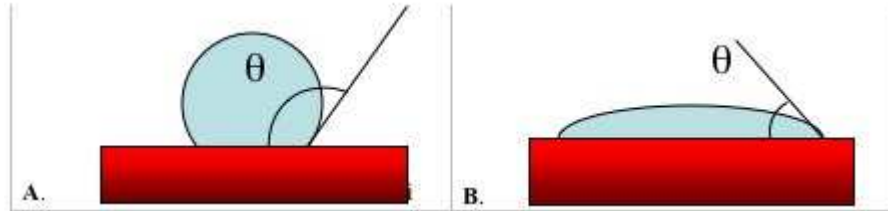


Şekil 3.10. Temas Açısı

Yukarıdaki şekilde, tüm vektörler sıvı, katı ve havanın temas ettiği tek bir nokta orijinelidir. Sıvının yüzey gerilimini gösteren σ_L damla yüzeyine teğettir. Katı-sıvı yüzey gerilim vektörü σ_{SL} karakteristik Θ temas açısını oluşturur. Bu eşitlik bize şunu anlatır: temas açısı Θ ne kadar küçükse sıvının katı üzerindeki dağılımı o kadar iyidir.

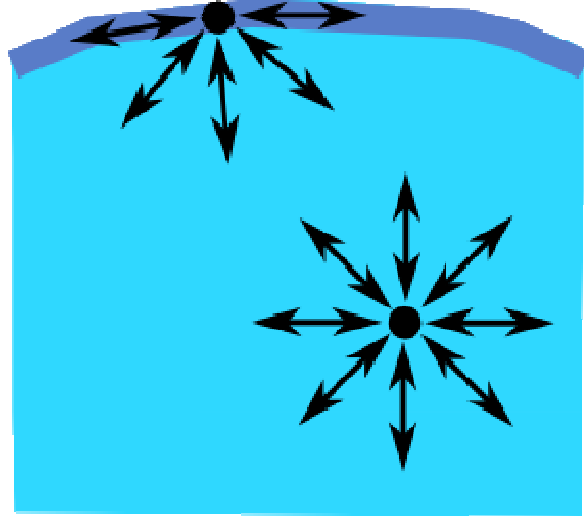
Şekil 3.11’de A şekli hidrofobik bir yüzeydeki suyun temas açısını gösterirken B hidrofilik bir yüzeydeki suyun temas açısını göstermektedir. Temas açısı 150° ’nin üzerinde olan yüzeyler ‘Superhidrofobik Yüzeyler’ olarak

sınıflandırılmışlardır. Temas Açıları 0° olan yüzeyler ise superhidrofilik yüzeyler olarak sınıflandırılmışlardır.



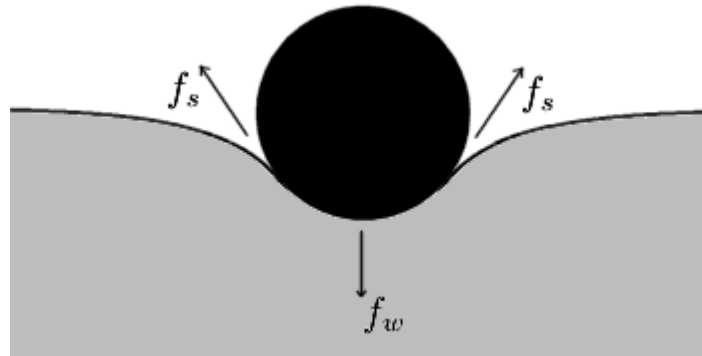
Şekil 3.11. Hidrofobik ve Hidrofilik Yüzey Temas Açıları

Bütün sıvılarda şiddeti sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) bulunmaktadır. Sıvının çeşitli derinliklerinde bulunan moleküller çevresindeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Böylece sıvı içerisindeki bir moleküle etkiyen kuvvetler birbirlerini dengeler. Oysa sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül (sıvı-buhar ara yüzeyi göz önüne alındığında) buhar fazındaki yoğunluk sıvı fazdan düşük olduğundan, sadece yüzeyin altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Şekil 3.12 sıvı içerisinde bulunan bir moleküle sıvı yüzeyinde bulunan bir moleküle etki eden kuvvetleri göstermektedir. Sıvı içindeki moleküllere etki eden kuvvetler birbirlerini dengelerken yüzeydeki moleküllerin serbest enerjisi yüksektir. Yüzeydeki moleküller enerjilerini minimize etmek için yüzeylerini en aza indirmeye çalışırlar.



Şekil 3.12. Sıvı-Buhar Ara Yüzeyi

Bir sıvının yüzey gerilimi; yüzey üzerinde sıvının yüzey genişlemesine zıt olan birim uzunluk başına düşen kuvvettir. Yüzey gerilimi, yüzeye paralel olarak etkir. Şekil 3.13'te f_s kuvvetleri yüzey gerilimini temsil etmektedir ve su yüzeyine paraleldir.



Şekil 3.13. Sıvı-Buhar Ara Yüzeyi

İki taraflı f_s yüzey gerilim kuvvetleri X ekseninde birbirlerini yok ederken Y ekseninde birleşerek cismin ağırlığını dengelemektedir.

Yüzey geriliminin SI sistemindeki birimi metre başına Newton (Nm⁻¹) veya (1J=Nm olduğundan) Jm⁻² dir. CGS sistemindeki birimi ise dyn/cm yada erg/cm² dir. Suyun yüzey gerilimi 20 °C’de 72.8 dyn/cm veya 72.8 erg/cm² olduğundan suyun yüzeyini 20 °C’de 1cm², genişletebilmek için 72.8 erglik bir enerjiye veya 1cm boyunca sıvı yüzeyinde yer alan moleküller arası ilişkileri kesebilmek için 72.8 dyn’lik bir kuvvete ihtiyaç var demektir. Yüzey gerilimi ölçüm metotlarından en önemlisi temas açısı ölçümüdür.

Bu yöntemde bir damla sıvı katı yüzeye damlatılıp dengeye ulaşıldıktan sonra ölçüm yapılır. Temas açıları damla damlatıldıktan 10 sn sonra fotograflama yöntemi ile ölçülmüştür. Temas açısı ölçümü Solvay Solexis firması laboratuvarlarında yapılmıştır. Temas açısından yola çıkarak Fowkes metoduna göre yüzey gerilimi hesap edilmiştir.

Fowkes metodunda yüzey gerilimi bilinen iki sıvının hedeflenen yüzeyde temas açıları ölçülür. Genellikle bir polar(su) ve bir de polar olmayan (n-hekzadekan) sıvı kullanılır.

$$\frac{(\gamma_{1A}^d)^{1/2}}{\gamma_{1A}}(\gamma_2^d)^{1/2} + \frac{(\gamma_{1A}^p)^{1/2}}{\gamma_{1A}}(\gamma_2^p)^{1/2} = \frac{1 + \cos \theta_A}{2}$$
$$\frac{(\gamma_{1B}^d)^{1/2}}{\gamma_{1B}}(\gamma_2^d)^{1/2} + \frac{(\gamma_{1B}^p)^{1/2}}{\gamma_{1B}}(\gamma_2^p)^{1/2} = \frac{1 + \cos \theta_B}{2}$$

Yukarıdaki denklemlerde A’nın suyu ve B’nin N-hekzadekanı temsil ettiği

düşünülürse $(\gamma_2^d)^{1/2}$ ve $(\gamma_2^p)^{1/2}$ için çözüldüğünde katıların yüzey enerjisi hesaplanmış olur (Hansen, 2004).

3.2.2.7. WDS XRF ile Flor Tayini

Bu ölçüm Pananalytical Axiospol Model WDS XRF ile yapılmıştır.

Katı numuneler için numune aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

1. Numunenin öğütülmesi

2. Uygun düzenele ile 5 gram numunenin 20 ton basınçta preslenerek pellet haline getirilmesi. Örnek üzerinde tozlanma olmadığından ve sağlamlığından emin olunmalıdır. WD XRF aleti ile yapılan ölçümler Advansa’da yapılmıştır.

X-Ray Fluorescence genel olarak şu temele dayanır:

1. X-Ray ışınlarının oluşturulduğu kaynak
2. Spektrometre: Numuneden ortaya çıkarılan fotonların birbirlerinden ilgili dalga boylarına ayrılması
3. Çeşitli dalga boylarındaki X-Ray ışınlarının şiddetini ölçmeyi sağlayan bir sistem.
4. Verilerin anlamlı hale getirilmesi için program

Ölçülecek numuneye X ışınları gönderilir ve numuneden geri gelen fotonlar detektör tarafından tutulur. Detektör farklı enerji seviyelerini sayar ve buradan da elementlerin türlerini ve miktarlarını ölçer. Genel olarak iki farklı XRF aleti vardır: EDXRF (Energy Dispersive XRF) ve WDXRF(wavelength dispersive XRF)

WDXRF Bragg kanununa göre dalga boylarını ayıran bir kristal içerir. Dalga boyunun şiddeti ilgili elementin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. EDXRF’te ise, enerji yoğunluğunun şiddeti ile ilgili elementin konsantrasyonu doğru orantılıdır. WDXRF XRF’e göre daha pahalıdır ancak hassaslığı daha yüksektir.

3.2.2.8. İyonik Kromatografi ile Flor Tayini

Polimer numuneleri öğütülmüş ve yakılmıştır. Bu aşamada oluşan flor iyonları iyonik kromatografi yöntemi ile ölçülmüştür. Bu ölçümler Solvay Solexis laboratuvarlarında İtalya’da yapılmıştır.

İyonik kromatografi durağan fazla olan iletişimine göre ayrılmış olan iyonik grupların konsantrasyonlarını ölçmede kullanılır. İyonik gruplar kolonda tutulur. İyonlar tip ve büyüklüklerine göre, ekstrasyon sıvısı tarafından sürüklenir. İyonların bekleme süresine göre iyon tipleri ve konsantrasyonları saptanır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Polietilen tereftalat temelli malzemelerin yüzeylerinin endüstriyel olarak uygulanabilir bir yöntem ile hidrofobik hale getirilmesi talep edilmektedir. Bu amaca yönelik olarak poliester temelli malzemelerin yüzeylerinin kaplanarak hidrofobik hale getirilebilmesi için bir kaplama polimeri geliştirilmiştir. Bu çalışmada poliesterlere yeni bir perfloropolieter bağlama yöntemi önerilmiş ve sentezlenen polimerin yüzey özellikleri tanımlanmıştır.

Bu çalışmada perfloropolieterlerin küçük kayıplarla poliester zincirlerine bağlanması için iki yöntem önerilmiştir:

- Polikondensasyon
- Reaktif ekstruzyon

Bu yöntemlerde perfloropolieterin ısısal bozunma oranını azaltmak için düşük erime noktasına sahip bir kopoliester temel olarak alınmış ve perfloropolieter sentezlenen düşük erime noktalı kopolimere bağlanmıştır.

4.1. Perfloropolieter Monomerinin Bağlanacağı Polimerin Tasarım Özellikleri

Bu çalışmada polimerleşme ve işleme sırasındaki ısısal bozunmaları en aza indirmek için minimum erime noktasına sahip ancak kristalleşebilen bir kopoliester sentezleyip bu kopoliestere PFPE segmenti bağlanmıştır. Polimerin ileri seviyede değiştirilerek erime noktasının düşürülmesi amorf bir polimer elde edilmesini sağlayacaktır ve buda tercih edilmemektedir. Dolayısıyla bu çalışmada erime noktası düşük ama kristalleşme özellikleri yeterince iyi olan bir temel kopolimer sentezlenerek bu kopolimere perfloropolieter bağlanmıştır.

Hidroksil ile sonlanmış perfloropolieterlerde 250 °C' de % 30 oranında ağırlıkça kayıp olduğu geçmiş çalışmalarda gösterilmiştir. (Hoshino ve Arkadaşları, 1996) PFPE'lerin polikondensasyon yöntemi ile PET ve PBT polimerlerine bağlanmasında büyük oranda ısısal bozunma kaynaklı PFPE kayıpları söz konusudur. (Pilati ve Arkadaşlar, 1990) (Toselli ve Arkadaşları, 1994) Bu çalışmada perfloropolieterin PET ve PBT' ye bağlanmasının tercih edilmemesinin sebebi ısısal bozunma kaynaklı perfloropolieter kayıplarını en aza indirmektir. Bu

nedenle, sentezlenen kaplama polimeri düşük sıcaklıklarda PET film yüzeyine uygulanabilecek şekilde ve düşük polimerleşme sıcaklıklarına sahip olacak şekilde düşük erime noktalı olarak tasarlanmıştır.

Bu çalışmada, perfloropolieterin bağlanacağı temel polimer olarak PBT homopolimerinin tercih edilmeyip özellikle yeni bir kopolimer geliştirilmek istenmesinin ısısal bozunma dışındaki bir diğer sebebi de, PBT homopolimerinin hızlı kristalleşmesi nedeniyle mat renge sahip olmasıdır. PBT temelli PFPE segmenti içeren bir blok kopolimerin PET film yüzeyine kaplanması sonucunda PET film tamamen şeffaflığını kaybedecektir.

Yukarıda anlatılan sebeplerle şeffaf, yeterince kristalleşebilen ve düşük erime noktalı bir polimer geliştirilip bu polimere PFPE segmenti bağlanmıştır.

4.2. Düşük Erime Noktalı, Kristallenebilen ve Şeffaf Poliester: Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Tereftalat Kopolimerlerinin Sentezinin Tartışılması

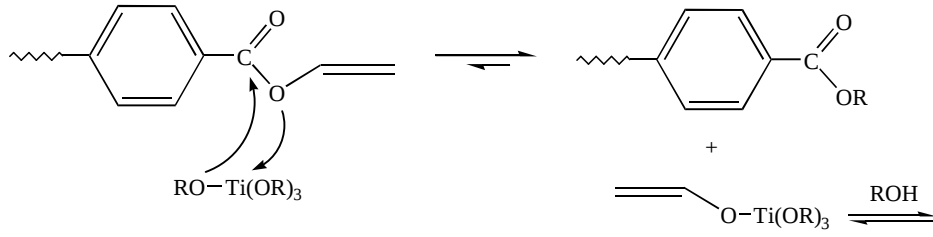
Kristallenebilen düşük erime noktasına sahip bir poliester sentezlemek için başlangıç noktası olarak PBT homopolimeri alınmış ve farklı olarak reaksiyon ortamına neopentil glikol ve etilen glikol ilave edilmiştir. PFPE kayıplarını azaltmak için PBT çalışma koşullarından farklı olarak çalışma sıcaklıkları 20 ° C aşağı çekilmiştir (Çizelge 4.1).

1164 numaralı deneyde PBT' ye göre % 9,8 mol oranında neopentil glikol (NPG) ilavesi yapılmıştır. (NPG Mol/(BDO mol + NPG Mol) Bu değişim sebebi ile erime noktası PBT' nin erime noktası olan 225 ° C'den 212 ° C' ye düşürülmüştür. Hedeflenen intrinsik viskozite değerine 115 dakikada ulaşılmıştır (Çizelge 4.1). Bu değer PBT homopolimerinin intrinsik viskozitesi ile eşdeğerdir. 1170 numaralı deneyde reaksiyon ortamına NPG' nin yanında etilen glikol(EG) ilavesi de yapılmıştır. Toplam glikol / asit oranı 1164 numaralı deney ile aynı kalacak şekilde BDO miktarı azaltılmış ve ortama toplam glikol mol oranının % 16,8' i kadar NPG ve % 15,7' si kadar EG ilavesi yapılmıştır. Bunun sonucu olarak erime noktası 189 °C'ye düşürülmüştür(Şekil 4.3).

Çizelge 4.1. Referans Polimer Sentezleme Çalışmaları

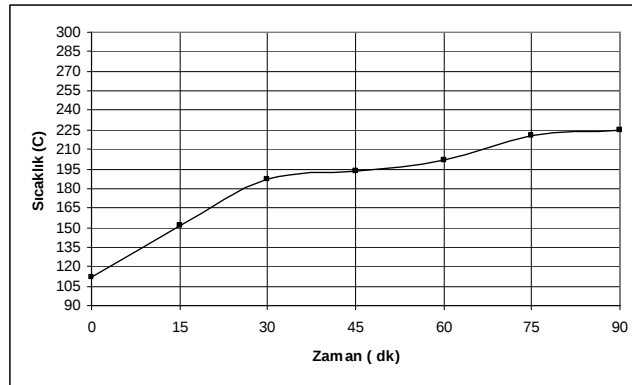
	Batch Numarası	1164	1170	1177
Reçete	Dimetil Tereftalat (g)	1480	1480	1480
	Butandiol(g)	1030	750	750
	Ester Son Sıc(C)	230	230	230
	Pol.Son Sıc(C)	258	258	240
	Neopentil Glikol (g)	129	215	387
	Monoetilen Glikol(g)		120,00	180
	Tetra-n-butoxytitanate(g)	2,000	2,000	2,000
	ÇIKAN B.D.O(g)	312 gr	205	460
	ÇIKAN MEOH(g)	515 gr	441	518
Analizler	Torque(Nm)	4,0	2,2	3,7
	PTC (min)	115	140	120
	E.I (min)	95	90	95
	IV(dl/g)	0,928	0,984	0,757
	B Rengi	1,9	8,7	4,0
	L Rengi	74,7	58,0	62,3
	A Rengi	-1,9	-1,2	-0,3
	Erime Noktası C	212,0	189,0	173,0
Teorik Hesaplamalar	Dolum Ağırlığı (g)	1675,0	1675,0	1675,0
	Toplam Asit (mol)	7,6	7,6	7,6
	Butandiol Mol	11,4	8,3	8,3
	Neopentil Glikol Mol	1,2	2,1	3,7
	Monoetilen Glikol Mol	0,0	1,9	2,9
	% BDO	90,2	67,6	55,7
	% EG	0,0	15,7	19,4
	% NPG	9,8	16,8	24,9
	NPG/BDO	0,11	0,25	0,45
	Toplam Glikol/Asit	1,66	1,62	1,96
	NPG Mol/Asit Mol	0,2	0,3	0,5
	(BDO+NPG)/Asit	1,7	1,4	1,6
	BDO mol/Asit	1,5	1,1	1,09

Hedeflenen intrinsik viskozite değerine 140 dakikada ulaşılmıştır. Polimerin b renginde büyük bir artış gözlemlenmiştir. B rengindeki artışın temel sebebi reaksiyon ortamına eklenen etilen glikolün titan katalizörleri ile olan etkileşimidir. Etilen glikolün zincire bağlanması sırasında oluşan yan ürünlerden vinil uç gruplarının titan katalizörleri ile oluşturdukları komplekslerin renk oluşumuna yol açtığı düşünülmektedir(Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Titan katalizörlerinin renk oluşturma mekanizması

Şekil 4.2’ de 1177 numaralı deneyin ester değişim reaksiyonunda uygulanan sıcaklık koşulları gösterilmektedir. Ester değişim reaksiyonunda sıcaklık 90 dakikada $110^{\circ}C$ ’den $240^{\circ}C$ ’ye çıkartılmıştır. Sıcaklık $110^{\circ}C$ ’den $200^{\circ}C$ ’ye 30 dakika içerisinde çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika sabit sıcaklıkta devam edilmiştir. Esterleşme sıcaklığı $190^{\circ}C$ ’nin üzerine çıkarıldıktan sonra reaksiyon yan ürünü olan metanol toplama kabında toplanılmaya başlanmıştır.

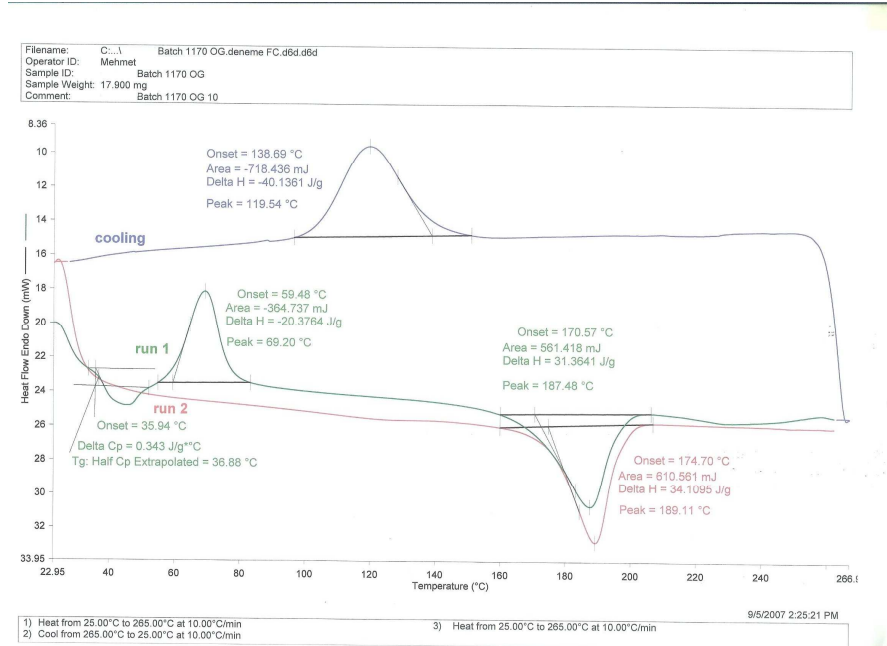


Şekil 4.2. 1177 Numaralı referans polimerinin ester değişim sıcaklık koşulları

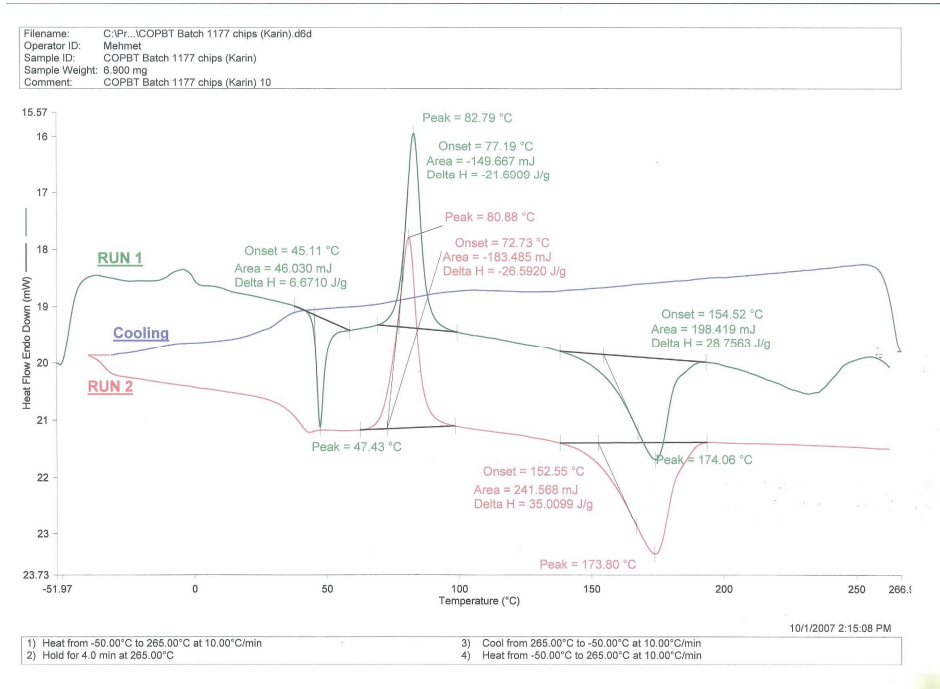
1177 numaralı deneylerde sırasıyla NPG ve EG safsızlık miktarları daha da artırılmış ve DSC ile polimerin ısısal özellikleri incelenmiştir. (Şekil 4.4) . Erime noktası $173^{\circ}C$ ’ ye düşürülmüştür. Neopentil glikol ve etilen glikol safsızlıklarının daha fazla artırılması polimerin kristalleşebilme kabiliyetini ortadan kaldırdığı için en uygun erime noktası $173^{\circ}C$ olarak saptanmıştır. Şekil 4.3 ve 4.4’deki DSC grafiklerinde görülen erime endotermi ile T_g arasındaki ekzoterm, sentezlenen

polimerlerin kristallenebilme kabiliyetlerinin devam ettiğini göstermektedir. 1177 numaralı deneyde elde edilen polimer yüksek şeffaflıkta ve kabul edilebilir renklere sahip bir polimerdir.

189 °C erime noktalı 1170 numaralı deneyde üretilen polimerin Şekil 4.3' de gösterilen DSC grafiğinde polimerin soğuma evresinde kristallenme ekzotermi görülmektedir. Polimer, soğutma evresinde tamamen kristallendiği için 2. eritme evresinde hiç kristallenme görülmemektedir. Bu durum Şekil 4.4' de belirtilen 1177 numaralı örnek için geçerli değildir. 1177 numaralı örnek soğutma evresinde yavaş kristallenme hızı nedeniyle kristallenmeye zaman bulamadığı için 2. eritme evresinde kristallenme ekzotermi görülmektedir. Bunun nedeni 1177 numaralı deneyde polimerdeki NPG ve EG safsızlıklarının artması, polimerin kristallenme hızını beklediği şekilde azaltmış olmasıdır. 1164,1170 ve 1177 numaralı deneyler incelendiğinde reaksiyon ortamına ilave edilen NPG ve EG, polimerin kristallenme hızlarını azaltmıştır. Bu durum DSC grafiklerinin kontrollü soğutma eğrilerinden görülebilir(Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). Ancak 1170 numaralı deneyin DSC grafiğinin soğutma evresinde görülen ekzoterm bu polimerin kristallenme hızının daha yüksek olduğunun göstergesidir. Kristallenme hızındaki yavaşlama örneklerin L renklerindeki değişimden de görülebilir. Polimerlere ilave edilen safsızlık miktarları arttıkça L rengi düşmektedir. L rengindeki düşmenin sebebi ise polimerin şeffaflaşmasındandır. PBT homopolimerinin yüksek kristallenme hızı nedeniyle polimer mat görünümündedir. Mat görünümünden şeffaf görünüme doğru polimerin L rengi düşmektedir. Dolayısıyla polimerin L rengindeki değişim polimerin termal bozunmasından kaynaklanmamaktadır. L renginin azalması polimerin daha beyaz olması aynı zamanda ışık geçirgenliğinin azalması ile açıklanabilir.

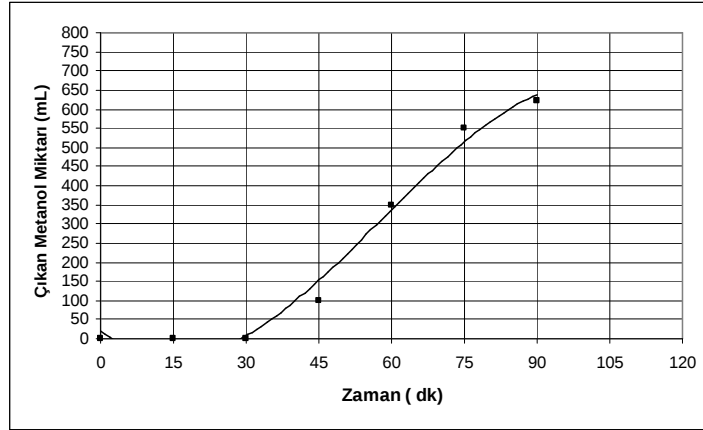


Şekil 4.3. 1170 Numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği



Şekil 4.4. 1177 Numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği

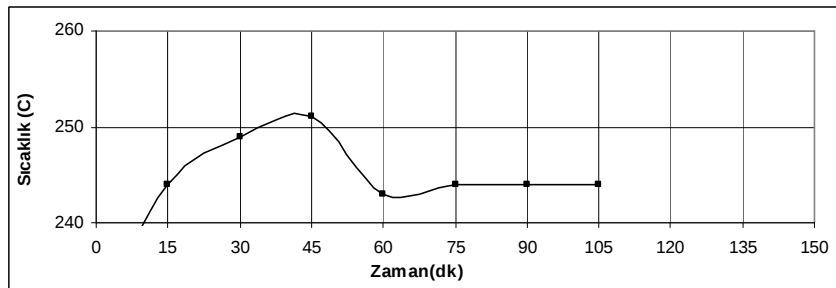
Şekil 4.5’de 1177 numaralı deneyde uygulanan reaksiyon koşulları için, ester değişim yan ürünü olan metanolün çıkış hızı gösterilmektedir.



Şekil 4.5. 1177 Numaralı referans deneyin ester değişim metanol çıkış hızı

Metanolün çıkış hızı esterleşme hızının bir ölçüsüdür. 90 dakika sonunda toplam 630 mL metanol toplama kabında toplanmıştır. Reaktör kolunu sonrasında bulunan soğutucuda metanol gelişi tamamlanana kadar reaksiyon devam ettirilmiştir. Metanol gelişinin durması esterleşme aşamasının tamamlandığının göstergesidir.

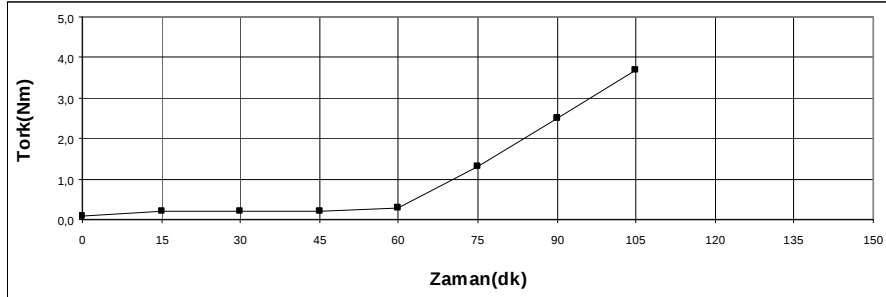
Şekil 4.6’ de polimerleşme sıcaklık koşulları görülmektedir.



Şekil 4.6. 1177 Numaralı referans polimerinin polimerleşme sıcaklık koşulları

Şekil 4.7’ de uygulanan sıcaklık ve vakum şartlarında polimerleşme hızı tork cinsinden gösterilmektedir. Molekül ağırlığı arttıkça reaktör karıştırıcı torku artmaktadır. Bu nedenle karıştırıcı tork değerinin zamana göre değişimi polimerleşme derecesinin arttığını göstermektedir. 1177 numaralı deney ile

homopolimer PBT' nin reaksiyon süreleri karşılaştırılırsa her iki polimerin de reaksiyon sürelerinin aynı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.7. 1177 Numaralı referans deneyin zaman-karıştırıcı torku değişim grafiği

4.3. Perfloropolieter-Poli(butilen-etilen-2,2-dimetil-propilen) Tereftalat Blok Kopolimerlerinin Sentezi

4.3.1. Polikondensasyon Yöntemi ile Sentez Sonuçları

PFPE oligomeri reaksiyon koşullarında büyük değişim yapılmadan ester değişim reaksiyonu sonunda reaktöre eklenmiştir. (Bölüm 3.2.1.3 ve 3.2.1.4)

Şekil 4.2 ve 4.5'te 1177 numaralı referans deneyin esterleşme koşulları görülmektedir. Bu çalışmadaki tüm deneylerde aynı esterleşme koşulları uygulanmıştır. Şekil 4.7' de gösterilen zaman tork grafiği polikondensasyon reaksiyon hızının ölçüsü olarak alınmıştır. Polimerleşme derecesi arttıkça reaktör karıştırıcısının tork değeri artmaktadır ve bu da reaksiyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca üretilen polimerde ölçülen intrinsik viskozite değeri de polimerleşme reaksiyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere, PFPE'nin eklendiği deneylerde 1262. deneyden başlayarak 1177 numaralı PFPE içermeyen(referans) deneye göre aynı intrinsik viskozite değerine ulaşmak için gereken süre beklendiği üzere uzamıştır. Ancak PFPE'nin artmasıyla reaksiyon süresi daha fazla artmamıştır. Ester sürelerindeki değişim PFPE ester sonrası ilave edildiği için bir etken değildir.

Çizelge 4.2. Perfloropoliester segmentinin temel etkileri

Dolum No	Reaktör Tork(Nm)	Pol. Süresi(dk)	Ester Süresi(dk)	IV (dl/g)	b Rengi	L Rengi	A Rengi	COOH (eq/ton)
1177	3,7	120	95	0,757	4	62,3	-0,3	
1262	3,7	160	110	0,745	4,9	64,2	-0,4	19,7
1263	3,7	152	150	0,711	3,72	68,75	-0,88	18,1
1264	3,7	155	120	0,716	2,9	71,48	-0,98	17,6
1265	3,7	155	120	0,721	2,0	73,6	-1,1	17,3
1266	3,7	145	95	0,720	2,3	74,7	-1,0	16,7
1267	3,7	150	120	0,722	3,9	77,0	-1,0	18,7

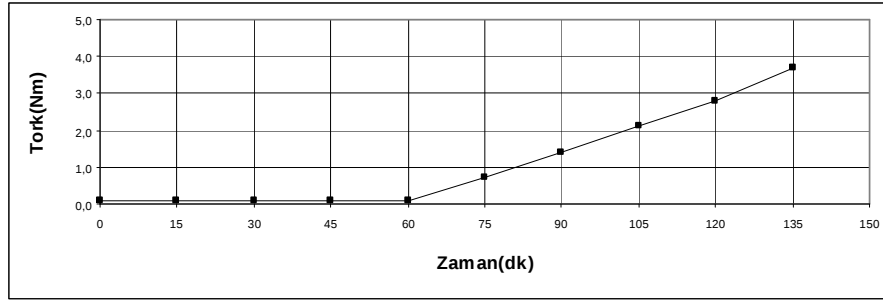
Polimerdeki ölçülen PFPE segmenti 1262. deneyden 1267 numaralı deneye kadar % 0,3-1,8 aralığında değiştirilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Deneylerin perfloropoliester segmenti yüzdeleri

Dolum No	% Teorik Flor(g/g)	% Ölçülen F-Ölçülen(g/g)	% Teorik PFPE(g/g)	% Ölçülen PFPE(g/g)
1177	0	0	0	0
1262	0,285	0,18	0,5	0,3
1263	0,57	0,29	1,0	0,5
1264	0,89	0,31	1,6	0,6
1265	1,14	0,43	2,0	0,8
1266	1,425	0,54	2,5	1,0
1267	1,71	1,0	3,1	1,8

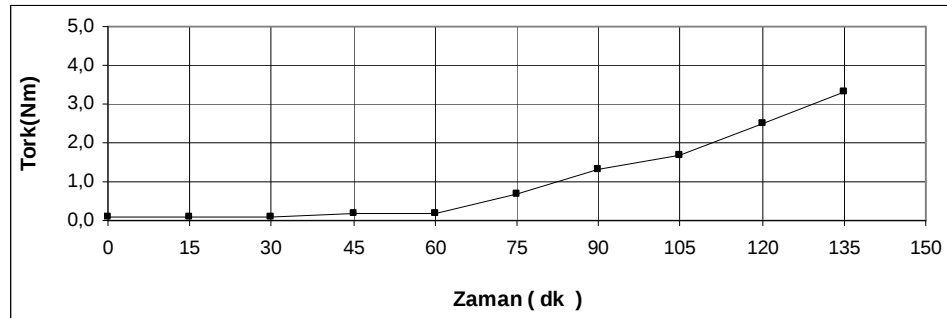
PFPE segmentinin % 0,3-1,8 aralığında reaksiyon hızına herhangi bir olumsuz etkisi yoktur. Ancak PFPE eklenen deneylerin reaksiyon hızları hiç PFPE içermeyen 1177 numaralı referans deney ile karşılaştırıldığında reaksiyon süresinde dikkate alınması gereken bir yavaşlama söz konusudur. Sonuç olarak, ortama PFPE eklenmesi ile reaksiyon süresi uzamış, ancak PFPE miktarının artırılması ile reaksiyon süresi daha fazla uzamayıp sabit kalmıştır. Reaksiyon süresindeki uzama PFPE molekülleri ile ortamdaki diğer monomerlerin kısmi faz ayrılmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.8’ de görüldüğü üzere, 1264 numaralı deneylerde torkun yükselmeye başlaması ile reaksiyon bitişi arasındaki geçen süre 75 dakikadır.



Şekil 4.8. 1264 Numaralı deneyin zaman reaktör karıştırıcı torku değişim grafiği

Aynı süre 1267 numaralı deneyde yine 75 dakika olarak gerçekleşmiştir. (Şekil 4.9)



Şekil 4.9. 1267 Numaralı deneyin zaman reaktör karıştırıcı torku değişim grafiği

Şekil 4.7’ de görüldüğü üzere, 1177 numaralı referans deneyde reaktörün 1 mbar vakum değerine ulaştığı reaksiyonun 60. dk’sından sonra tork yükselmeye başlamış ve 45 dakika içerisinde 3,7 Nm değerine ulaşılmıştır.

4.3.2. Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile Sentezin Sonuçları

Çizelge 4.4’ de görüldüğü üzere, polimerdeki PFPE miktarının artmasına bağlı olarak molekül ağırlığının ölçüsü olan intrinsik viskozite değeri artmıştır. Bu da hidroksil ile sonlanmış PFPE’nin zincire bağlandığının göstergesidir.

Çizelge 4.4. Reaktif Ekstruzyon Yöntemi ile Sentez

Dolum No	% PFPE	IV(dl/g)
1177	0	0,757
AG129E	1	0,880
AG130E	2	0,937

4.4. PFPE Segmentinin Polimer Rengine Etkisi

Polimerdeki PFPE miktarı arttıkça polimerin L rengi artmaktadır. (Çizelge 4.6) Çizelge 4.5'te L rengi skalası gösterilmiştir. L renginin en yüksek değeri olan 100 en üst seviyedeki beyazlığı temsil ederken 0 değeri ise en koyu siyah rengi göstermektedir. L rengi şeffaf ve çok beyaz polimerlerde 63-64 mertebelerinde iken beyaz-mat olan polimerlerde L rengi 80 seviyelerindedir. Şeffaf ve mat malzemelerdeki L rengindeki farklılığın sebebi ışık geçirgenliği ile ilgilidir. Mat polimerler aynı beyazlık için yaklaşık 20 birim yüksek L rengine sahiptir.

Çizelge 4.5. L Rengi Skalası

Polimer Tipi	L rengi
Tam Şeffaf	40-65
Yarı Şeffaf	58-68
Mat	66-84

Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere, hiç PFPE içermeyen 1177 numaralı deney ürünü şeffaf ve beyaz bir polimerdir. 1262'den başlayarak 1267. deneye kadarki denemelerde PFPE segmentinin artması ile L rengi de düzenli olarak artmıştır. L renginin artması bu durumda beyazlığın artmasından değil polimerin şeffaflığının giderek azalması nedeniyledir. Üretilen polimer granüllerinin göz ile incelenmesi de bu sonucu doğrulamaktadır. Reaktif ekstruzyon yöntemi ile sentezlenmiş AG129E ve AG130E kodlu blok kopolimerlerde ise polimer şeffaflığı tamamen kaybolmuştur. Polimer şeffaflığının azalmasının sebebi, PFPE segmentinin polimer matriksi içerisinde faz olarak ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Rengin tamamen

matlaşması nedeni ile faz ayrılmasının AG129E ve AG130E blok kopolimerlerinde daha fazla olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.6. PFPE Segmentinin Polimer Rengine Etkisi

Dolum No	% Teorik Flor	Ölçülen Flor (%)	L Rengi
1177	0		62,3
1262	0,29	0,18	64,2
1263	0,57	0,29	68,6
1264	0,89	0,31	71,5
1265	1,14	0,43	73,6
1266	1,43	0,54	74,7
1267	1,71	1,00	77,0
AG129E	0,57	0,57	
AG130E	1,14	0,95	

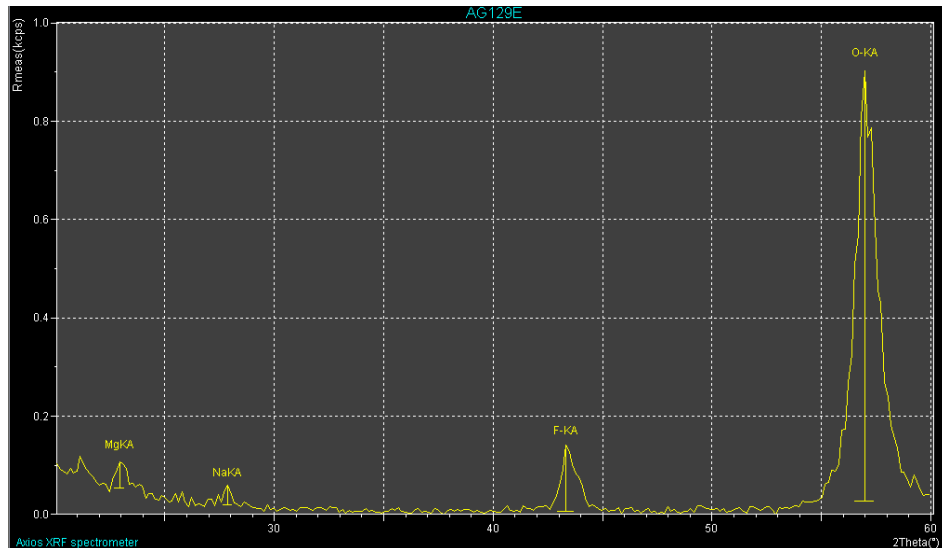
4.5. Polikondensasyon ve Reaktif Ekstruzyon Sentez Yöntemlerinin PFPE Kaybına Etkisinin Tartışılması

Çizelge 4.7’ de görüldüğü üzere, polikondensasyon yöntemi ile poliester zincirine PFPE segmenti bağlanması büyük oranda PFPE kaybına sebep olmuştur. Bu çalışmada polikondensasyon ile yapılan tüm deneylerde PFPE kaybı % 40-60 aralığındadır. Bu kayıp oranları Pilati ve Toselli’nin çalışmalarındaki kayıp oranları ile benzer seviyelerdedir. Bu çalışmada özellikle düşük polimerleşme sıcaklıklarında polikondensasyon yöntemi ile sentez çalışmaları yapılmış ancak 240 °C polimerleşme sıcaklıklarının da büyük oranda PFPE kaybını azaltamadığı saptanmıştır. PFPE kayıplarını azaltmak için polimerleşme sıcaklıklarının daha da düşürülmesi için deneyler yapılmış ancak bu koşullarda polimerleşme reaksiyonu gerçekleşmemiştir. PFPE’ nin ısısal dayanımının reaksiyon koşulları olan 240-260 °C aralığı için yeterli olmadığı ve polikondensasyon yöntemi ile poliesterlere PFPE segmenti bağlamanın PFPE oligomerlerinin yüksek maliyetleri düşünüldüğünde ekonomik açıdan uygun olmadığı saptanmıştır.

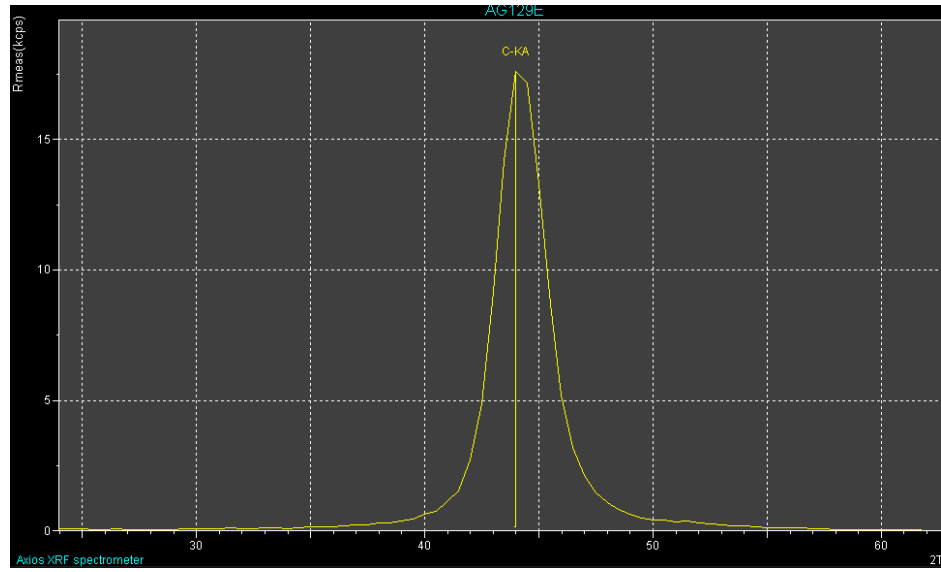
Çizelge 4.7. Polikondensasyon ve Reaktif Ekstruzyon Yöntemlerinin PFPE Kaybına Etkisi

Dolum No	Üretim Teknolojisi	% Teorik Flor	% Ölçülen F	Flor Kaybı(%)
1177	Polikondenzasyon	0	0	
1262	Polikondenzasyon	0,285	0,18	37
1263	Polikondenzasyon	0,57	0,29	49
1264	Polikondenzasyon	0,86	0,31	64
1265	Polikondenzasyon	1,14	0,43	62
1266	Polikondenzasyon	1,425	0,54	62
1267	Polikondenzasyon	1,71	1,0	42
AG129E	Reaktif Ekstruzyon	0,57	0,57	0
AG130E	Reaktif Ekstruzyon	1,14	0,95	17

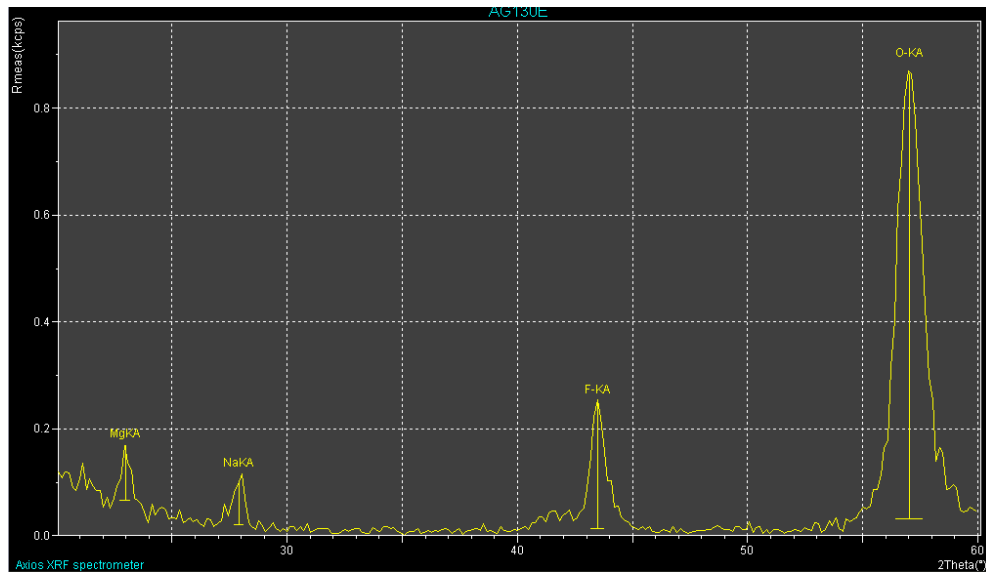
Reaktif ekstruzyon yöntemi ile sentezlenen AG129E ve AG 130E deneylerinde iyonik kromatografi yöntemi ile ölçülen numunelerde % flor kayıplarında polikondenzasyon yöntemine göre büyük azalma saptanmıştır. AG129E ve AG130E deneylerinde PFPE segmenti kaybının belirgin şekilde az olmasını teyit etmek amacı ile polimerde kalan flor miktarı WDXRF(Wavelength Dispersive XRF) yöntemi ile tekrar analiz edilmiş ve iyonik kromatografi yöntemi ile bulunan sonuçlara yakın değerler elde edilmiştir. (Şekil 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13)



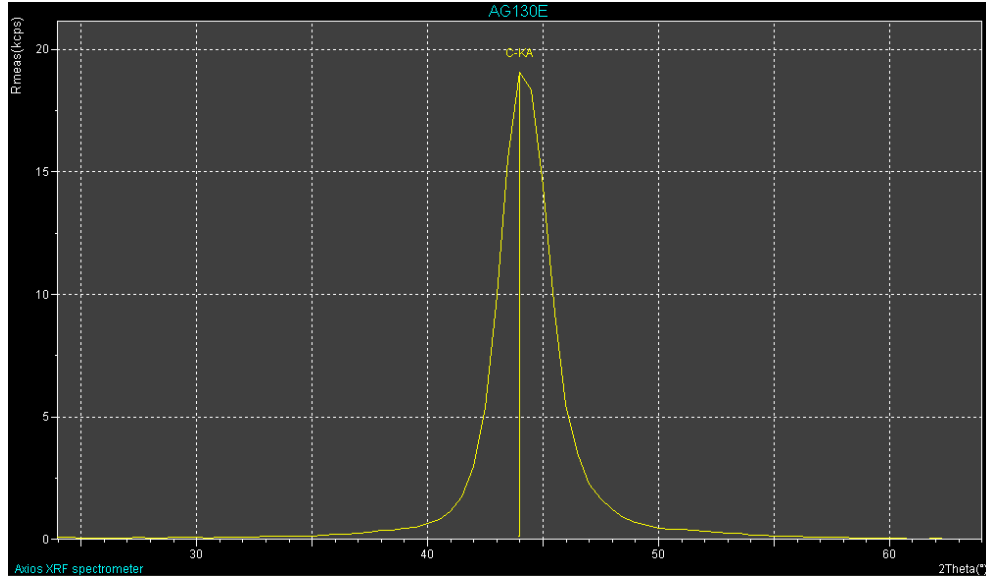
Şekil 4.10. AG 129E Deneyinde WD-XRF Metodu ile Flor Tayini



Şekil 4.11. AG 129E Deneyinde WD-XRF Metodu ile Flor Tayini



Şekil 4.12. AG 130E Deneyinde WD-XRF Metodu ile Flor Tayini



Şekil 4.13. AG 130E Deneyinde WD-XRF Metodu ile Flor Tayini

Çizelge 4.8’de, reaktif ekstruzyonun flor kayıplarının azaltılmasındaki etkisi WD XRF ile elde edilen sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.8. Reaktif Ekstruzyon ile Sentezlenmiş AG 129 E ve AG 130 E Deneylerinde WD-XRF ile Element Tayini

Element	AG129E %	% PFPE	AG130E	% PFPE
Flor	0,57	1,00	0,95	1,67
Hidrojen	4,20		4,16	
Oksijen	33,10		32,98	
Karbon	62,20		61,89	

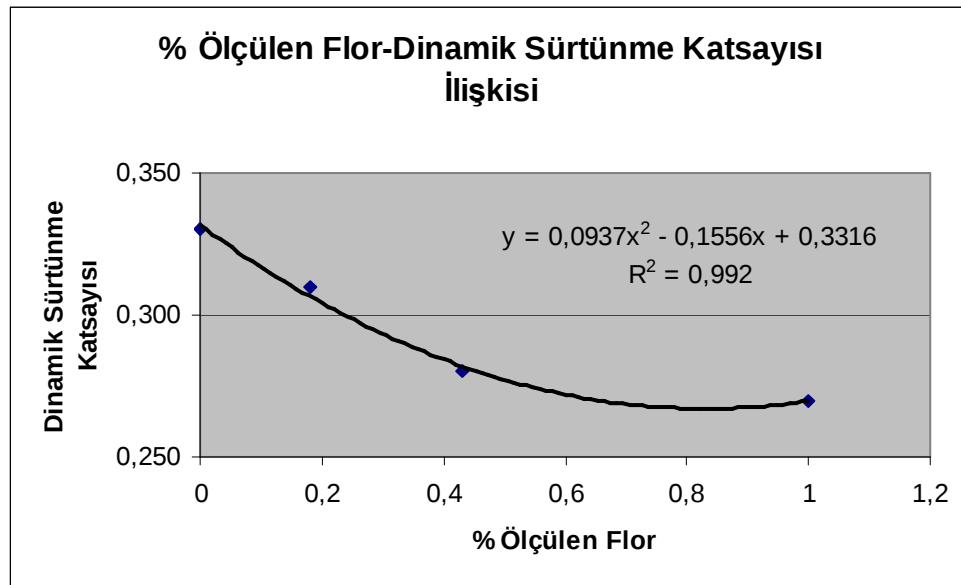
4.6. % PFPE Segmentinin Dinamik Sürtünme Katsayısına Etkisi

Çizelge 4.9’ da farklı deneylerde elde edilen polimerlerin ölçülmüş dinamik sürtünme katsayıları görülmektedir. Şekil 4.14’de görüldüğü üzere, polikondenzasyon yöntemi ile üretilmiş polimerlerde % ölçülen flor miktarı 0,6 değerinden sonra dinamik sürtünme katsayısındaki düşme eğilimi belirgin şekilde azalmıştır.

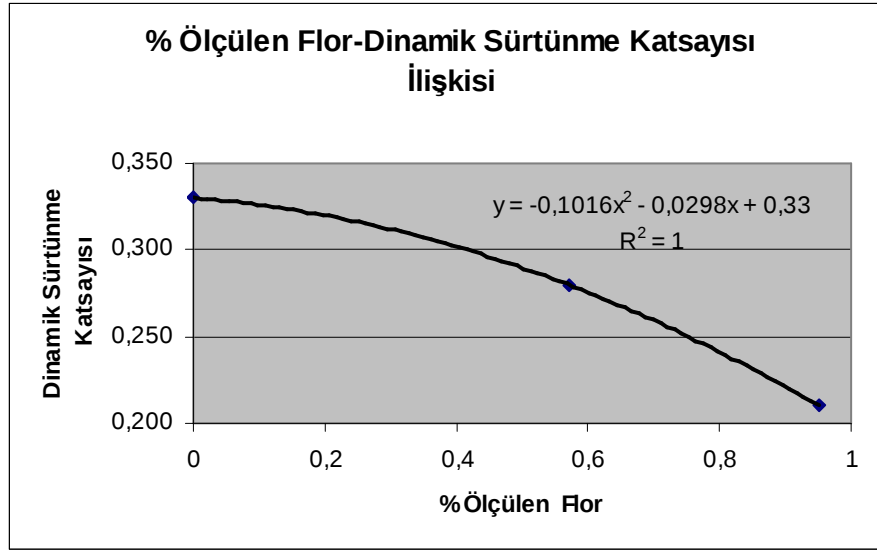
Çizelge 4.9. % PFPE Segmentinin Dinamik Sürtünme Katsayısına Etkisi

Dolum No	Üretim Teknolojisi	% Teorik Flor	Flor(%)	D.Sürt. Katsayısı	Standart Sapma
1177	P.Kond.	0	0	0,330	0,03
1262	P.Kond.	0,285	0,18	0,310	0,04
1265	P.Kond.	1,14	0,43	0,280	0,01
1267	P.Kond.	1,71	1,0	0,270	0,02
AG129E	R. Ekstruz.	0,57	0,57	0,280	0,04
AG130E	R. Ekstruz.	1,14	0,95	0,210	0,02

Bu çalışmada kullanılan PFPE'nin % flor miktarı % 57 olduğundan % 0,6 Flor miktarına karşılık gelen % PFPE miktarı % 1,05'tir.

**Şekil 4.14.** Polikondensasyon yöntemi ile üretilmiş polimerlerde % F oranının dinamik sürtünme katsayısına etkisi

Şekil 4.15'de reaktif ekstrüzyon yöntemi ile sentezlenmiş blok kopolimerlerde % teorik flor miktarlarının dinamik sürtünme katsayısına etkisi görülmektedir. Bu çalışmada gösterilen reaktif ekstrüzyon yöntemi ile poliesterlerin PFPE ile modifikasyonu sonucunda % PFPE segmenti arttıkça düzenli olarak düşen bir sürtünme katsayısı görülmektedir.



Şekil 4.15. Reaktif ekstruzyon yöntemi ile üretilmiş polimerlerde % F oranı dinamik sürtünme katsayısı regresyon grafiği

Bu sonuç, reaktif ekstruzyon yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerde polikondenzasyon yöntemine göre sürtünme katsayısı açısından daha düşük değerlere ulaşmanın mümkün olduğunu göstermektedir.

4.7. % PFPE Segmentinin Poliesterlerin Temas Açılarına Etkileri

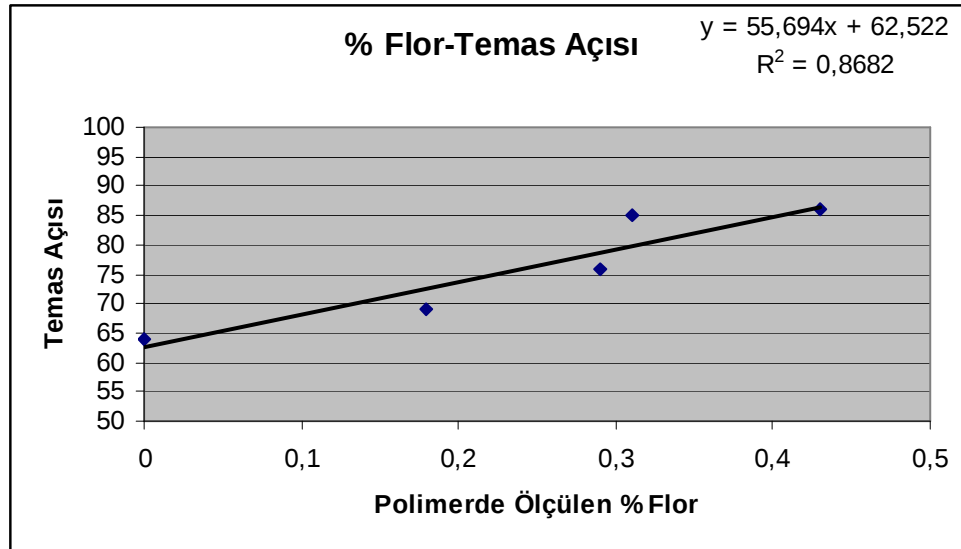
Çizelge 4.10'da bu çalışmada sentezlenen polimerlerin temas açısı ölçümlerini gösterilmektedir. Polimerde kalan % flor miktarının artışına göre, hem su-polimer hem de n-hekzadekan-polimer temas açıları artmıştır. Şekil 4.16'da görüldüğü üzere, polimerde ölçülen flor miktarına karşılık olarak su-polimer temas açısı regresyon grafiği çizildiğinde regresyon eğrisinin % 86 oranında uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 4.16'da görülen eğrinin fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$y = 55,694x + 62,522$$

90⁰'lik temas açısına sahip yüzeyler superhidrofobik yüzeyler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu fonksiyonda 90⁰'lik temas açısına karşılık gelen % flor miktarı 0,49 % olarak bulunacaktır. Bu da % 0,87 PFPE segmentine karşılık gelmektedir.

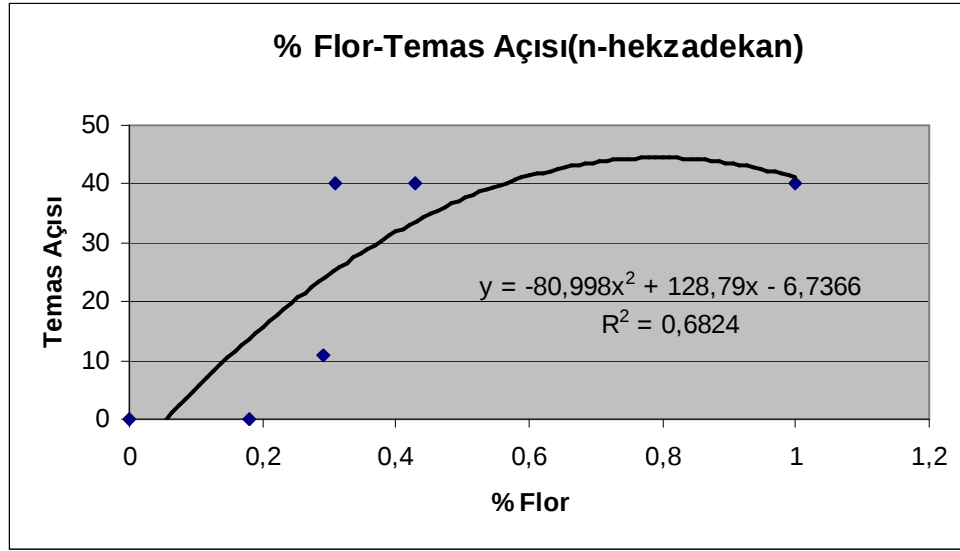
Çizelge 4.10. % PFPE Segmentinin Poliesterin Yüzey Özelliklerine Etkisi

			Statik Temas Açısı(°)		Yüzey Enerjisi(mN/m)		
Dolum No	Ür.Teknolojisi	Ölçülen Flor (%)	Su	n-Hekzadekan	μ_d	μ_p	$\mu = \mu_d + \mu_p$
1177	P.kondenzasyon	0	64	0	27,60	13,95	41,55
1262	P.kondenzasyon	0,18	69	0	27,60	10,96	38,56
1263	P.kondenzasyon	0,29	76	11	27,08	7,45	34,53
1264	P.kondenzasyon	0,31	85	40	21,52	5,43	26,95
1265	P.kondenzasyon	0,43	86	40	21,52	4,99	26,51
AG129E	R.Ekstruzyon	0,57	80	15	27,00	6,00	33,00
AG130E	R.Ekstruzyon	0,95	87	29	24,00	4,00	28,00



Şekil 4.16. Polikondensasyon yöntemi ile üretilmiş polimerlerde % F Oranı- Su polimer temas açısı regresyon grafiği

Şekil 4.17’de polikondensasyon yöntemi ile sentezlenmiş blok kopolimerlerin n-hekzadekan-polimer temas açılarının regrasyon grafiği görülmektedir. % 0,3 mertebelerindeki % flor miktarı 40 °’lik temas açısı artışı oluşturmakta ve % flor arttıkça temas açısında daha fazla bir artış görülmemektedir.

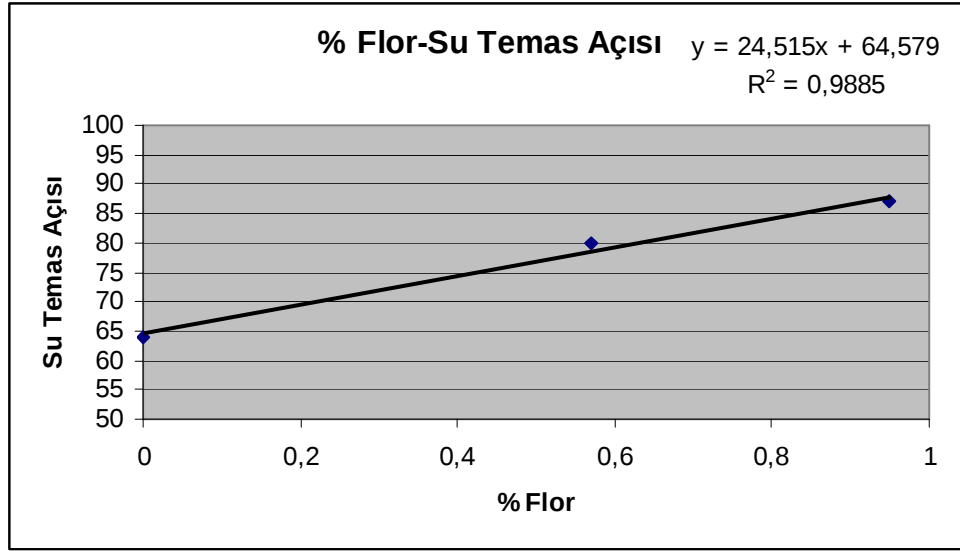


Şekil 4.17. Polikondensasyon yöntemi ile üretilmiş polimerlerde % F oranının n-hekzadekan-polimer temas açısına etkisi

Şekil 4.18’de reaktif ekstrüzyon yöntemi ile sentezlenmiş blok kopolimerlerin % flor-su-polimer temas açısı regresyon eğrisi görülmektedir. % flor oranına karşılık çizilen su-polimer temas açısının regresyon grafiği % 98 oranında uyumludur. Buda iki değişkenin aralarındaki ilişkinin istatistiksel olarak çok güçlü olduğunu göstermektedir. Bu eğriye ait fonksiyon aşağıdadır:

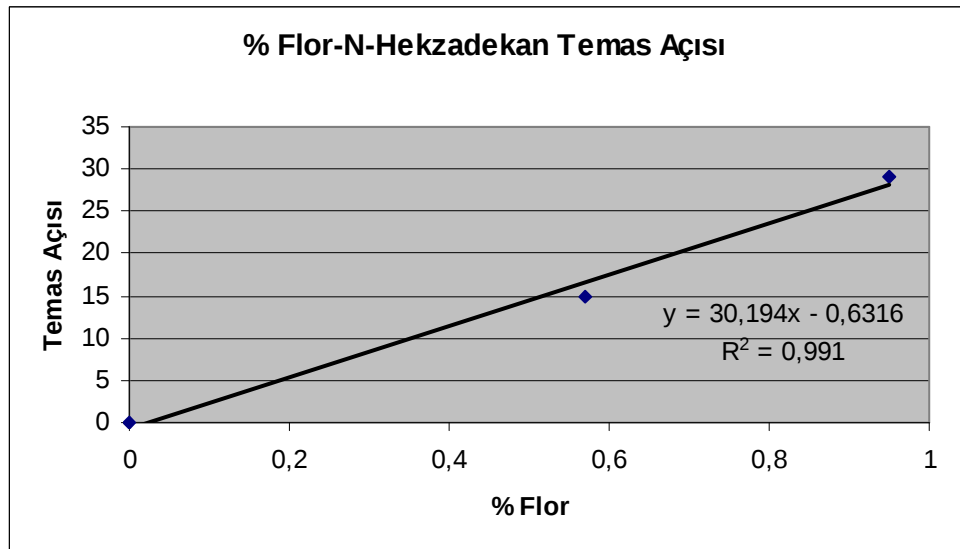
$$y = 24,515x + 64,579$$

Yukarıdaki regresyon denkleminde 90° ’lik temas açısına karşılık gelen % flor miktarı 1,03 %’dür. Bu oranda % 1,8 PFPE segmentine karşılık gelmektedir. Bu yöntem ile sentezlenen polimerde 90° C’lik temas açısı elde etmek için % 1,8 oranında PFPE ilavesi gerekmektedir.



Şekil 4.18. Reaktif ekstruzyon yöntemi ile üretilmiş polimerlerde % F Oranı- Su polimer temas açısı regresyon grafiği

Şekil 4.19’de yine reaktif ekstruzyon yöntemi ile sentezlenmiş polimerlerin n-hekzadekan-polimer yüzeyi temas açısı grafiği görülmektedir. % Flor miktarının artışına paralel olarak n-hekzadekan-polimer temas açısı da doğru orantılı olarak artmıştır.



Şekil 4.19. Reaktif ekstruzyon yöntemi ile üretilmiş polimerlerde % F oranı- n hekzadekan-polimer temas açısı regresyon grafiği

Şekil 4.16,4.17, 4.18 ve 4.19 karşılaştırıldığında, su ve n-hekzadekan temas açısı ölçümlerinde polikondensasyon yöntemi ile sentezlenmiş polimerler polimerde kalan daha düşük % Flor seviyeleri için daha etkin olduğu görülmektedir.

Polikondensasyon yöntemi ile sentezlenmiş blok kopolimerlerin temas açısının düşürülmesinde reaktif ekstruzyon yöntemine göre daha etkin olmasının nedeni PFPE segmentinin polikondensasyon yönteminde daha serbest olması ve yüzeye daha rahat çıkabilmesi ile ilgili olmalıdır. Reaktif ekstruzyon yönteminde kullanılan ADR-4368'in molekül başına düşen fonksiyonel grup sayısı 23 adettir. (Bakınız S: 11) Bu sebeble, yapıda belirli ölçüde çapraz yapılar oluşmakta ve bu yapılarda PFPE segmentinin faz olarak ayrılıp yüzeye çıkma oranını azaltmaktadır. PFPE blok yapılarının daha serbest olarak hareket edip yüzeye çıkabilmesi için epoksi temelli yüksek fonksiyonel gruplu zincir uzatıcı yerine pyromellitic dianhydride gibi dört fonksiyonel gruba sahip bir zincir uzatıcının kullanılmasının PFPE'nin faz olarak ayrılarak yüzeye çıkmasını kolaylaştıracağı düşünülmüştür.

4.8. % PFPE Segmentinin Yüzey Enerjisine Etkisi

Şekil 4.16 ve 4.17'de görüldüğü üzere, sentezlenen polimerde % F miktarı ile doğru orantılı olarak su ve N-Hekzadekan temas açıları artmaktadır. Polimerlerin yüzey enerjileri Fowkes metodu ile hesaplanmıştır. (Bakınız 3.2.2.6) Hesaplamalarda kullanılan n-hekzadekan ve suyun temas açıları Çizelge 4.11'da gösterilmiştir.

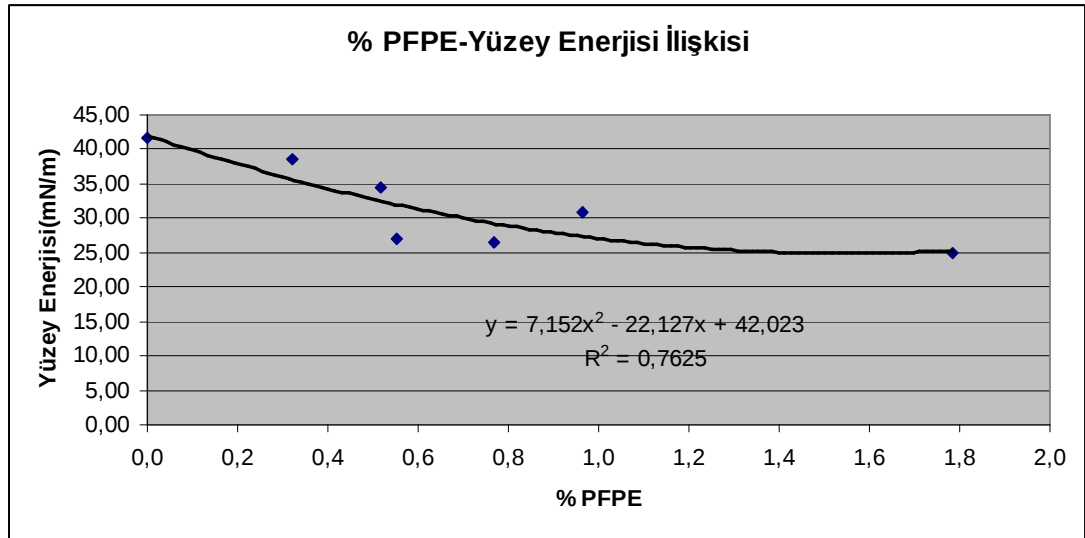
Çizelge 4.11. N-Hekzadekan ve Suyun Yüzey Gerilimleri(www.surface-tension.de)

	Cas Referans Numarası	Yüzey Gerilimi (20 °C mN/m)
N-Hekzadekan(HDEC)	544-76-3	27,47
Su	7732-18-5	72,8

Çizelge 4.12'de % PFPE miktarına karşılık olarak yüzey enerjisi verilmiştir. Şekil 4.20'da görüldüğü üzere, yüzey enerjisine karşılık olarak % PFPE miktarının regresyon grafiğinde % 76 oranında uyum saptanmıştır. % PFPE oranı % 1'in üzerindeki miktarlar için yüzey enerjisindeki azalma sabit kalmıştır.

Çizelge 4.12. Sentezlenen Polimerlerin Yüzey Enerjileri

Deney Numarası	Ür.Teknolojisi	% Ölçülen PFPE	% Eklenen PFPE	Yüzey Enerjisi $\mu = \mu_d + \mu_p$
1177	P.kondensasyon	0,0	0	41,55
1262	P.kondensasyon	0,3	0,5	38,56
1263	P.kondensasyon	0,5	1,0	34,53
1264	P.kondensasyon	0,6	1,6	26,95
1265	P.kondensasyon	0,8	2,0	26,51
1266	P.kondensasyon	1,0	2,5	30,93
1267	P.kondensasyon	1,8	3,1	24,99
AG129E	R.Ekstruzyon	1,0	1,0	33,00
AG130E	R.Ekstruzyon	1,66	2,0	28,00



Şekil 4.20. Polikondensasyon Yöntemi ile Üretilmiş Polimerlerde % F Oranı-Yüzey Enerjisi Regresyon Grafiği

Çizelge 4.13’de endüstriyel olarak kullanılan çeşitli polimerlerin yüzey enerjileri verilmiştir. Çizelge 4.13’de görüldüğü üzere, tezimize konu olan temel polimer polietilen tereftalatın yüzey gerilimi 44,6 mN/m’dir. Düşük yüzey gerilimi nedeniyle özellikle kaplama sektöründe sıklıkla kullanılan Politetrafloroetilen (PTFE-Teflon) polimerinin yüzey enerjisi 20 mN/m’dir. Böylece bu çalışmada PET gibi yüksek yüzey enerjisine sahip bir polimerin yüzey enerjisini PTFE(Teflon) seviyesine

yaklaştıracak bir kaplama polimeri geliştirilmiştir. Çizelge 4.12 incelendiğinde polikondensasyon yöntemi ile sentezlenen polimerler aynı % flor miktarı göz önüne alınırsa yüzey gerilimi düşüşü açısından reaktif ekstruzyon tekniği ile sentezlenmiş polimerlere göre daha düşük yüzey gerilimine sahiptir. AG130E ve 1265 numaralı deneylerde aynı oranda PFPE eklenmiştir. Ancak polimerde kalan % PFPE AG130E kodlu deneyde sentezlenen polimere göre % 50 daha az ölçülmüştür. Yüzey gerilimleri karşılaştırıldığında her iki polimerin de yüzey gerilimi aynı olarak alınabilir.

Bu sonuca göre, reaktif ekstruzyon yöntemi ile sentezlenmiş olan blok kopolimerde % PFPE kaybı az olmasına rağmen etkinlik açısından polikondensasyon yöntemine göre % 50 daha az etkindir ve reaktif ekstruzyon yöntemi ile sentezlen polimerde % flor kaybının daha az olmasının maliyeti düşürücü bir katkısı olmayacaktır. Reaktif ekstruzyon yönteminin polikondensasyon yöntemine göre daha az etkin olmasının sebebi PFPE segmentinin polikondensasyon yönteminde daha serbest olması ve yüzeye daha rahat çıkabilmesi ile ilgili olmalıdır. Reaktif ekstruzyon yönteminde kullanılan AD4368'in molekül başına düşen fonksiyonel grup sayısı 23 adettir. Bu sebeple, yapıda belirli ölçüde çapraz yapılar oluşmakta ve bu yapılarda PFPE segmentinin faz olarak ayrılıp yüzeye çıkma oranını azaltmaktadır. PFPE blok yapılarının daha serbest olarak hareket edip yüzeye çıkabilmesi için epoksi temelli yüksek fonksiyonel gruplu zincir uzatıcı yerine, PMDA(Piromelitikdianhidrit) gibi dört fonksiyonelli veya TMA(trimelitikdianhidrit) gibi üç fonksiyonel gruba sahip zincir uzatıcılarının kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür.

Çizelge 4.13. Bazı Polimerlerin Yüzey Enerjileri(www.surface-tension.de)

Polimerler	Cas Ref. Numarası	SFE (20 ° C mN/m)	SFE Sıcaklık Katsayısı (mN/m)	SFE Dispersif Katkısı (mN/m)	SFE Polar Katkısı (mN/m)
Polyethylene-linear PE	9002-88-4	35.7	-0.057	35.7	0
Polyethylene-branched PE	9002-88-4	35.3	-0.067	35.3	0
Polypropylene-isotactic PP	25085-53-4	30.1	-0.058	30.1	0
Polystyrene PS	9003-53-6	40.7	-0.072	(34.5)	(6.1)
Polyvinyl fluoride PVF	24981-14-4	36.7	-	(31.2)	(5.5)
Polyvinylidene fluoride PVDF	24937-79-9	30.3	-	(23.3)	-7
Polytrifluoroethylene P3FEt/PTrFE	24980-67-4	23.9	-	19.8	4.1
Polytetrafluoroethylene PTFE	9002-84-0	20	-0.058	18.4	1.6
Polyvinylchloride PVC	9002-86-2	41.5	-	(39.5)	-2
Polyvinylacetate PVA	9003-20-7	36.5	-0.066	25.1	11.4
Polymethylmethacrylate	87210-32-0	41.1	-0.076	29.6	11.5
Polyethyleneoxide PEO	25322-68-3	42.9	-0.076	30.9	12.0
Polyethyleneterephthalate PET	25038-59-9	44.6	-0.065	(35.6)	9
Polyamide-6,6 PA-66	32131-17-2	46.5	-0.065	(32.5)	-14
Polydimethylsiloxane PDMS	9016-00-6	19.8	-0.048	19.0	0.8
Polycarbonate PC	24936-68-3	34.2	-0.04	27.7	6.5
Polyetheretherketone PEEK	31694-16-13	42.1	-	36.2	5.9

4.9. % PFPE Segmentinin Poliesterlerin Hidrolitik Kararlılığına Etkisi

Çizelge 4.14'te polimerdeki zincire bağlı % flor miktarına göre 24 saat ve 60 saat süre ile 105 0C'ye ayarlanmış etüvde bekletilen numunelerin ölçülen viskozitelerini göstermektedir.

Çizelge 4.14. % F Oranının Poliesterlerin Hidrolitik Kararlılığına Etkisi

Dolum No	Kayıp Sonrası Flor(%)	IV(dl/g) Başlangıç	IV(dl/g) 24 Saat Sonra	IV(dl/g) 60 Saat Sonra	% ΔIV_1	% ΔIV_2
Referans	0	0,761	0,709	0,616	7	19
1270	0,18	0,718	0,672	0,638	6	11
1269	0,31	0,717	0,680	0,622	5	13
1268	1,0	0,688	0,660	0,618	4	10

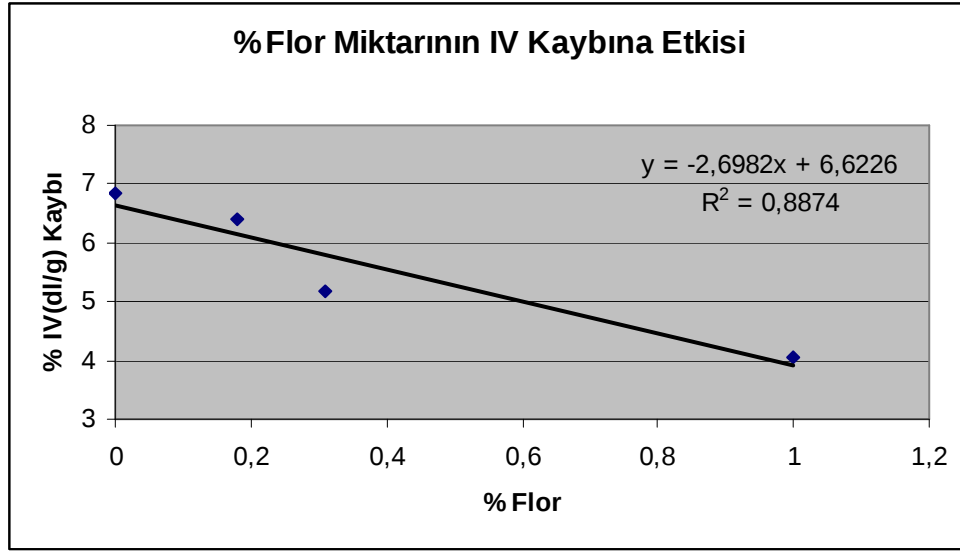
Numunelerin başlangıç vizkoziteleri, 24 saat ve 60 saat sonraki vizkozite değerleri hidrolitik kararlılığın ölçümünde dikkate alınmıştır. Numunelerin su içersindeki beklemleri süresince IV kaybındaki düşüşün ne kadar az olduğuna bağlı olarak hidrolitik kararlılık o ölçüde büyük olarak düşünülmüştür.

Hidrolitik kararlılık aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır:

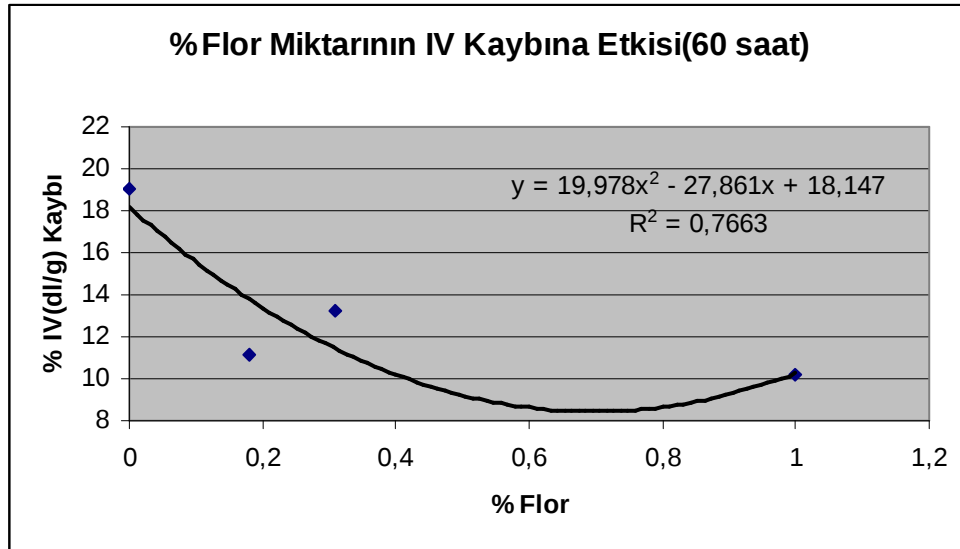
$$\% \Delta IV_1 = ((IV_{ilk} - IV_{24}) / IV_{ilk}) * 100$$

$$\% \Delta IV_2 = ((IV_{ilk} - IV_{60}) / IV_{ilk}) * 100$$

% ΔIV_1 24 saat ve % ΔIV_2 ise 60 saat sonundaki IV kaybını ifade etmektedir.



Şekil 4.21. % F Oranının 24 Saat 105 °C koşullarında intrinsik viskozite kaybına etkisi



Şekil 4.22.% F Oranının 60 Saat 105 °C koşullarında intrinsik viskozite kaybına Etkisi

Çizelge 4.14, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de % flor miktarının poliestерlerin hidrolitik kararlılığına katkısı gösterilmiştir. Polimerdeki % 0,6 ’lık flor oranının 60 saat 105 °C koşulları için % 10 oranında daha az IV düşmesini sağladığı gösterilmiştir.

Flor İçermeyen Polimerdeki IV Kaybı : % 19

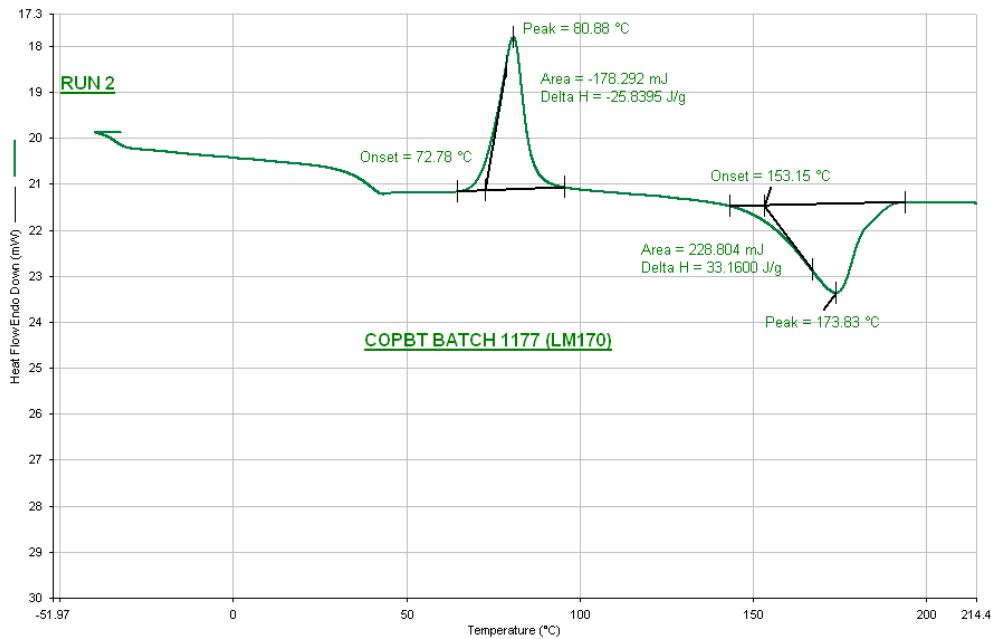
% 0,6 Flor İçeren Polimerdeki IV Kaybı : % 9

Polimerdeki % 0,6'dan fazla flor miktarlarının hidrolitik kararlılığa etkisi gözlemlenmemiştir.

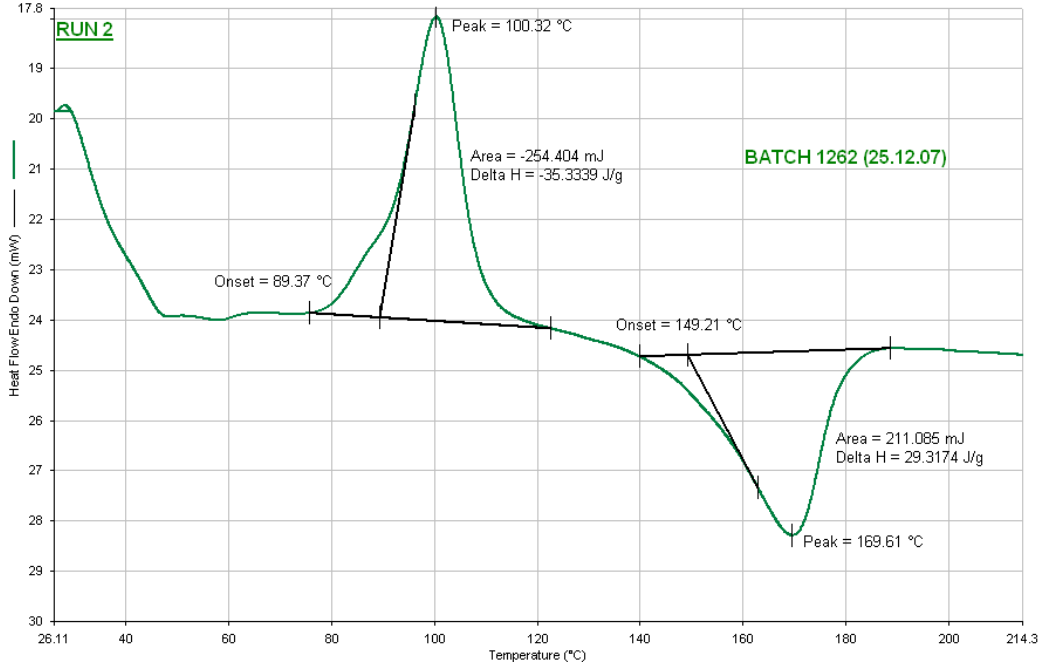
4.10. % PFPE Segmentinin Poliesterlerin Termal Özelliklerine Etkisi

Şekil 4.23'den Şekil 4.31'a kadar bu çalışmada polikondensasyon ve reaktif ekstruzyon yöntemleriyle sentezlenen polimerlerin DSC grafikleri gösterilmiştir. Numunelerin erime ve kristallenme entalpi değerlerindeki değişim analiz varyasyonu olarak görülmüş ve PFPE ilavesinin polimerin termal özelliklerinde önemli bir fark yaratmadığı sonucuna varılmıştır.

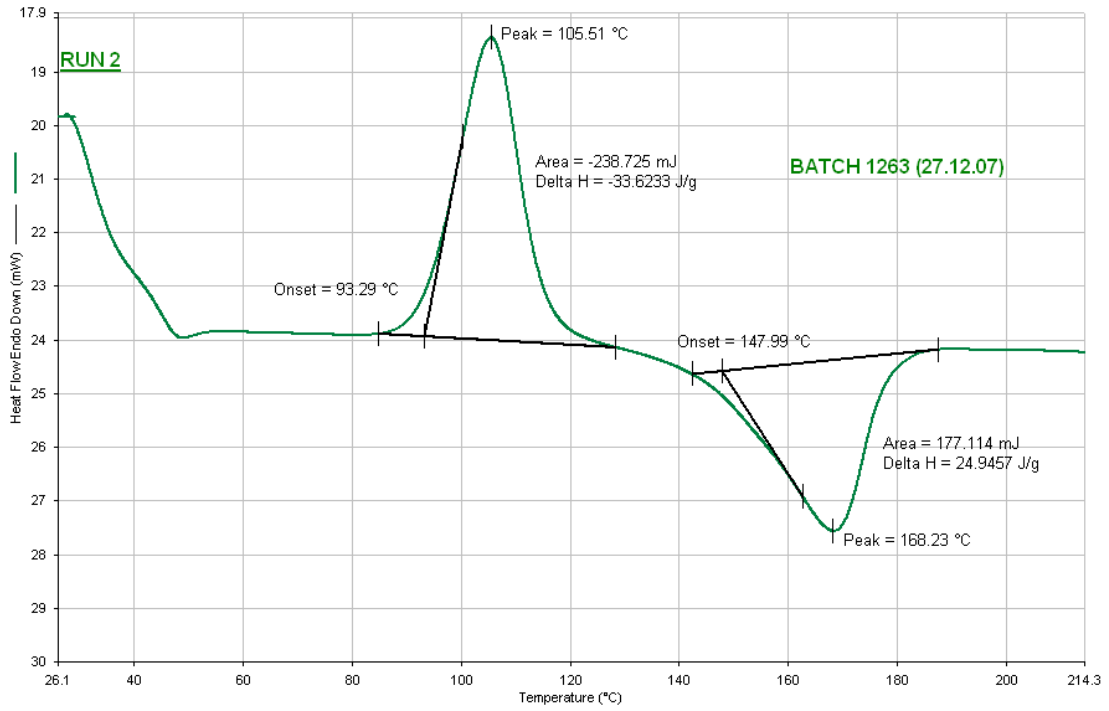
Referans polimer olan 1177 numaralı deney ile diğer deneylerin kristallenme ekzoterm eğrileri karşılaştırıldığında 1177 numaralı numunenin kristallenme eğrisinin maksimum değeri 80 °C'den PFPE ilavesi ile 100°C'ye çıktığı görülmüştür. (Bakınız Şekil 4.23 ve 4.24) Polimere PFPE eklenmesi ile moleküllerin kristalleşebilmeleri için daha fazla enerjiye gereksinim duymaları beklenen bir durumdur.



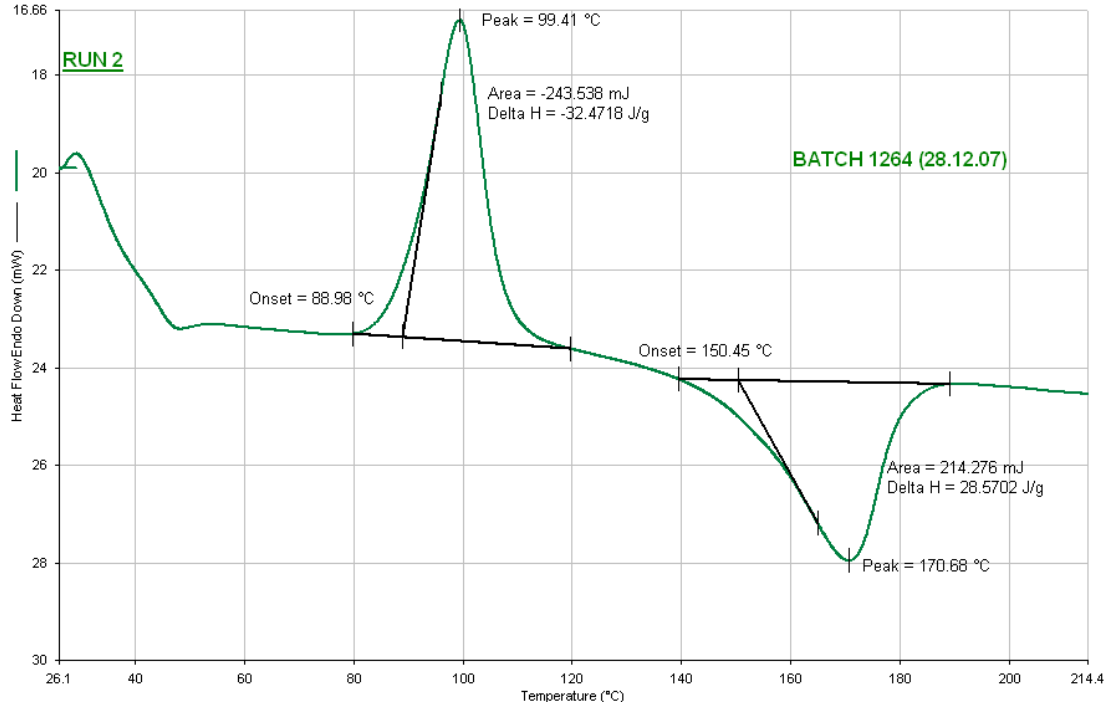
Şekil 4.23. 1177 numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği



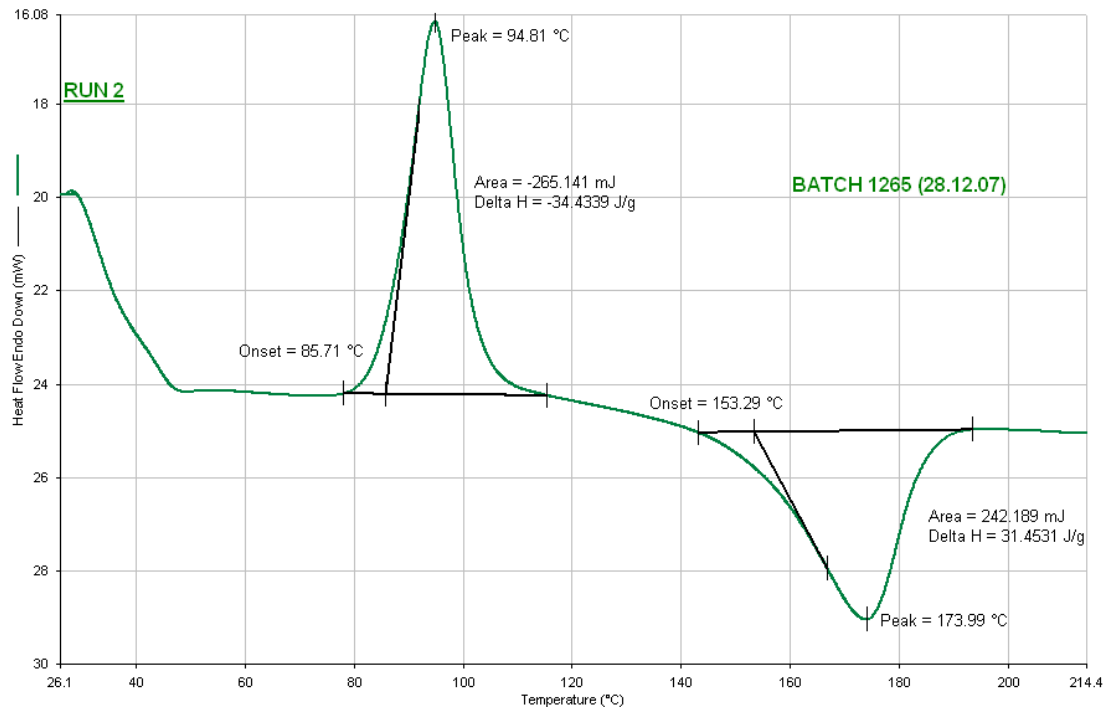
Şekil 4.24. 1262 numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği



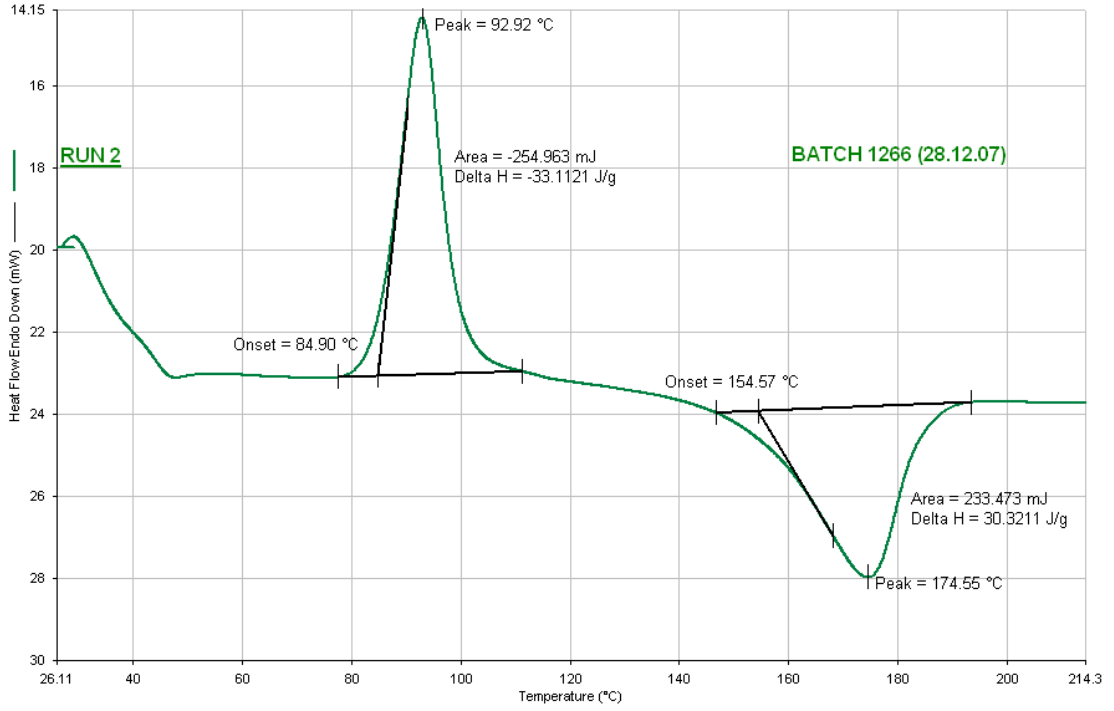
Şekil 4.25. 1263 numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği



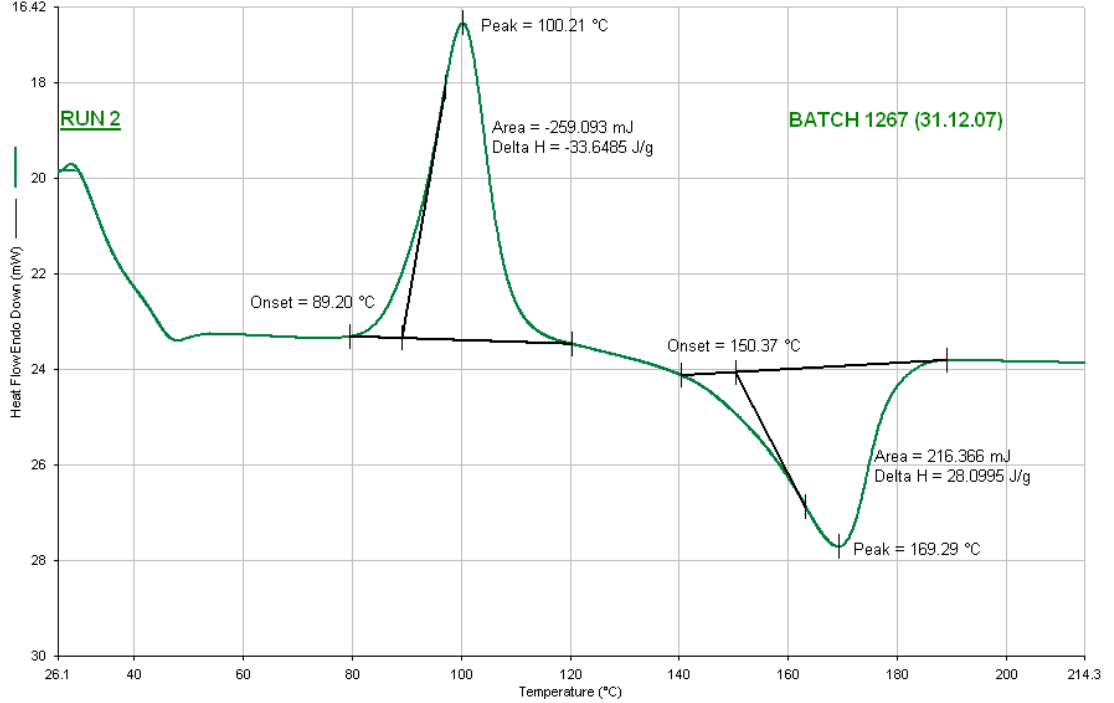
Şekil 4.26. 1264 numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği



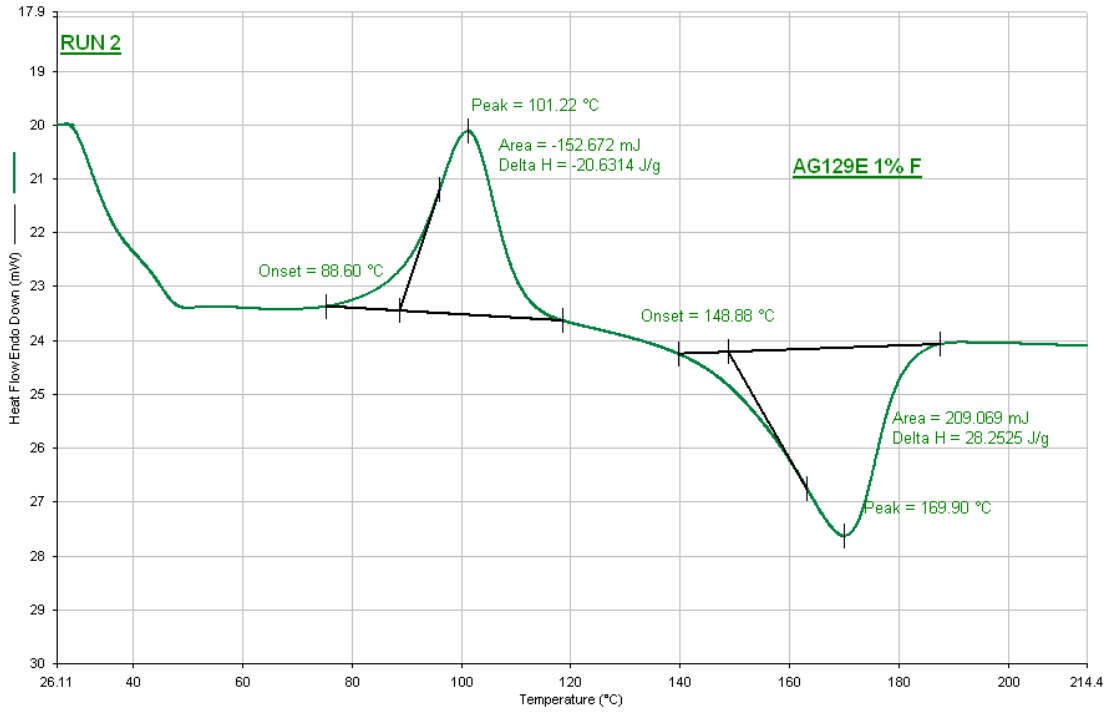
Şekil 4.27. 1265 numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği



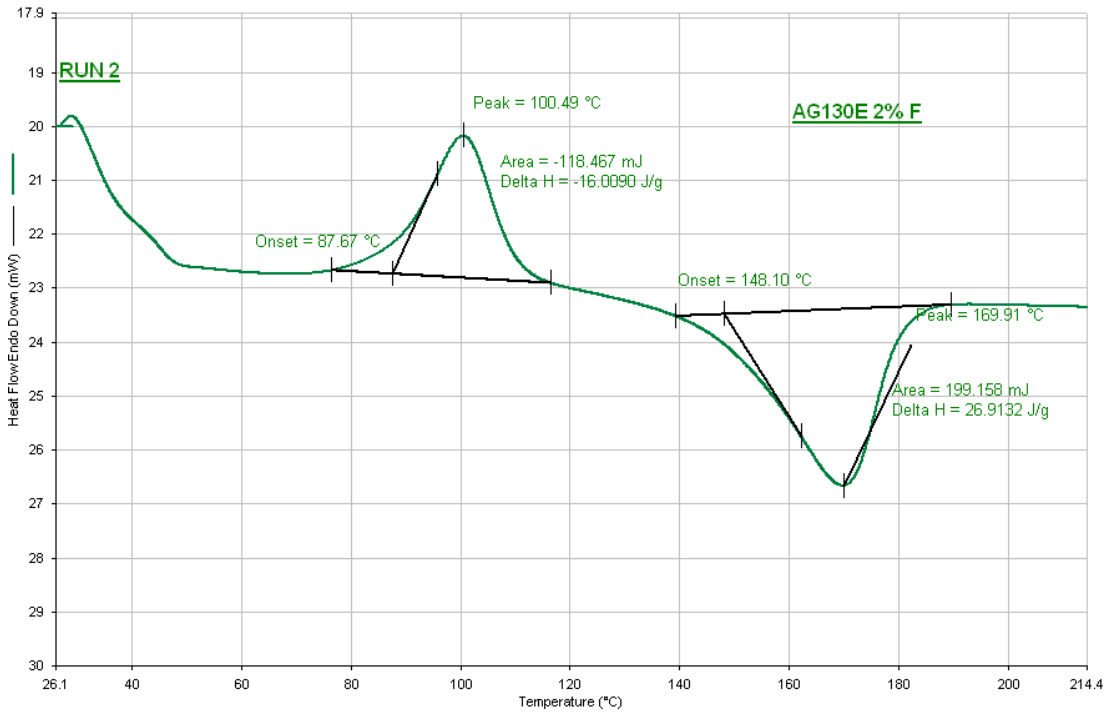
Şekil 4.28. 1266 numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği



Şekil 4.29. 1267 numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği



Şekil 4.30. AG129E numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği



Şekil 4.31. AG130E numaralı deneyin diferansiyel taramalı kalorimetre grafiği

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Perfloropolieterlerin(PFPE) polimerlerin yüzey enerjilerini düşürdüğü bilinmektedir. Bu nedenle PFPE'lerin çeşitli plastiklere uygulanması ile ilgili çalışmalar literatürde vardır. Plati ve arkadaşları(1990), polietilen tereftalatın perfloropolieterler ile modifiye edilmesi konusunda çalışmışlardır. Bu polimerlerin yüksek polimerleşme sıcaklıkları ve uzun polimerleşme süreleri nedeni ile eklenen perfloropolieterlerin büyük kısmının polimerleşme sırasında bozunduğunu saptamışlardır. Perfloropolieterlerin çok yüksek fiyatları bu tür kayıpları çok önemli hale getirmektedir. Bu çalışmada önerilen yöntem, PET polimerinden yapılmış malzemelerin sadece yüzeylerinin koekstrüzyon veya çözücü kaplama teknikleri ile bu çalışmada geliştirilmiş olan polimer kullanılarak kaplanmasıdır. Bu yöntem ile malzemenin sadece yüzeyleri PFPE içeren kaplama polimeri ile kaplanacağı için ticari olarak uygulanabilir bir yöntem olacaktır.

Bu çalışmada öncelikle PFPE' nin bağlanacağı temel polimerin sentezlenmesi çalışmaları yapılmıştır. 170-180 °C sıcaklıklarda eriyen, şeffaf ve kristalize olabilen bir poliester sentezlenmiştir. Düşük erime noktalı bir polimerin temel olarak alınmasının sebebi, bu polimerin düşük polimerleşme sıcaklıklarına ve düşük uygulama sıcaklıklarına sahip olmasıdır. Bu özellikler PFPE'nin düşük ısısal kararlılığı sebebiyle kayıpların en aza indirilmesi için önemlidir. Geliştirilen polimerin şeffaf olmasının hedeflenmesinin sebebi film uygulaması için geliştirilmesindendir. Polimerin kristalize olabilmesi ise, gerekli olan fiziksel özelliklere ulaşabilmek içindir. Bu özelliklerdeki polimerler başarılı bir şekilde bu araştırma sonucunda sentezlenmiştir.

Geliştirilen polimere polikondensasyon ve reaktif ekstrüzyon yöntemleri ile PFPE bağlanmıştır. Bu çalışmada geliştirilen temel polimerin düşük polimerleşme sıcaklıklarına ihtiyaç duymasına rağmen polikondensasyon yöntemi ile PFPE kayıpları engellenememiştir. Yüksek maliyetli PFPE kayıplarını engellemek için bu çalışmada önerilen yeni bir yöntem olan reaktif ekstrüzyon yöntemi geliştirilmiştir. Uygulanan yeni reaktif ekstrüzyon yöntemi ile PFPE kayıpları büyük oranda ortadan kaldırılabilmektedir.

Polikondensasyon yöntemi ile sentezlenmiş perfloropolieter-poliester blok kopolimerlerinin esterleşme ve polimerleşme koşulları temel polimer ile genel olarak aynıdır, ancak polimerleşme reaksiyon süresi referans polimere göre uzamıştır.

Polimerdeki PFPE miktarı arttıkça polimerin L rengi artmıştır. Poliesterdeki PFPE segmenti arttıkça polimerin şeffaflığı gözle görülür şekilde azalmıştır. Şeffaflığın azalmasının sebebi, PFPE'nin poliester segmentleri içerisinde çözünmeyip faz ayrılmasındandır.

Polimerde kalan % flor miktarı ile dinamik sürtünme katsayısı arasında % 99 oranında bir ilişki saptanmıştır. (Bakınız Şekil 4.14) Polikondensasyon yöntemi ile sentezlenmiş polimerlerdeki % F miktarı % 0,6 seviyesine kadar dinamik sürtünme katsayısını düşürmekte ancak % 0,6'dan yüksek % F oranları için dinamik sürtünme katsayısı daha fazla düşmemektedir. Reaktif ekstrüzyon yöntemi ile sentezlenmiş polimerlerde % flor miktarının dinamik sürtünme katsayısına etkisinin daha fazla olduğu saptanmıştır.

Gerek polikondensasyon gerekse reaktif ekstrüzyon yöntemleri ile sentezlenmiş polimerlerde polimerdeki PFPE oranı ile su temas açısı ve n-hekzadekan temas açıları artmıştır. Ancak polikondensasyon yöntemi ile sentezlenen polimerde PFPE'nin temas açısını düşürmede daha etkin olduğu saptanmıştır.

Bu çalışmada PET gibi yüksek yüzey enerjisine sahip bir polimerin yüzey enerjisini Teflon(PTFE) seviyesine yaklaştıracak bir kaplama polimeri geliştirilmiştir. Bu çalışmada PFPE'nin poliester zincirine bağlanması ile ilgili önerilen polikondensasyon ve reaktif ekstrüzyon yöntemleri polimerdeki aynı % flor miktarları için polimerin yüzey enerjisini düşürmedeki etkinlikleri açısından karşılaştırılmıştır. Polikondensasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerin aynı % flor miktarları için yüzey gerilimi düşüşü açısından reaktif ekstrüzyon tekniğine göre daha etkin olduğu gösterilmiştir. Reaktif ekstrüzyon yöntemi ile sentezlenmiş olan blok kopolimerde % PFPE kaybı az olmasına rağmen etkinlik açısından polikondensasyon yöntemine göre % 50 daha az etkindir. Bunun sebebi PFPE segmentinin polikondensasyon yönteminde daha serbest olması ve yüzeye daha rahat çıkabilmesi ile ilgili olmalıdır. Reaktif ekstrüzyon yönteminde kullanılan ADR-4368' in molekül başına düşen fonksiyonel grup sayısı 23 adettir. Bu sebeple, yapıda belirli

ölçüde çapraz bağlar oluşmakta ve bu bağlarda PFPE segmentinin faz olarak ayrılıp yüzeye çıkma oranını azaltmaktadır. PFPE blok yapılarının daha serbest olarak hareket edip yüzeye çıkabilmesi için epoksi temelli yüksek fonksiyonel gruplu zincir uzatıcı yerine, PMDA gibi dört fonksiyonel gruplu veya TMA gibi üç fonksiyonel gruba sahip zincir uzatıcılarının kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür.

Bu çalışmada poliesterlere PFPE segmenti bağlamanın poliesterlerin hidrolitik kararlılığına olumlu katkısı olduğu ortaya konulmuştur.

Poliesterlere gerek polikondensasyon gerekse reaktif ekstruzyon yöntemleri ile PFPE bağlamanın, poliesterlerin termal özelliklerini değiştirmedeği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- BOTTINO,F.A.,1998.** XPS study on surface segregation in Poly (ethylene-iso/terephthalate)-Perflouropoliether Block Copolymers. Macromolecules, 31,7814-7819.
- BOTTINO,F.A.,1998.** XPS Study on surface segregation in poly(ethylene-iso/terephthalate)-Perflouropolyether block copolymers. Macromolecules, 31,7814-7819.
- FLOUDAS,G.,2001.** Poly(ethylene oxide-b-isoprene) diblock copolymer phase diagram. Macromolecules,34,2947-2957.
- FRIEDEL, P., 1999.** Polyesters with semiflourinated side chains: a proposal for the solid state structure. J.Pol. Sci.,Phys, 2000, 38,1617.
- GOTTWAL,A.,2002.** Self assembly and viscoelasticproperties of semiflourinated polyesters. Macromolecular chemistry and physics,203,854-861.
- HANSEN, F., 2004,** The measurement of surface energy of polymers by means of contact angles of liquids on solid surfaces, short overview of frequently used methods. Department of Chemistry University of Oslo,Yayınlanmamış çalışma
- HOSHINO, M.,1996.** Thermogravimetric Behaviour of Perflouropolyether. Journal of Applied Polymer Science, Vol 62, 207-215.
- HÖPKEN, JENS.,1991.** Low Surface Energy Polystyrene. Macromolocules, 25,1461-1467
- JARIWALA,P.,1993.** Synthesis,polymerization,and characterization of novel semiflourinated methacrylates,including novel liquid crystalline materials. Macromolecules,26,5129-5136.
- KATANO,Y.,1994.**Surface property of polymer films with flouroalkyl side Chains. Macromolecules,27,2342-2344.
- KWOK,D.Y,1997.,** Contact angle measurements and contact angle interpretation. Langmuir,13,2880-2894.
- NARDKARNI, V., 1999.**Polyester Waste Recycling : Sources, Processing Methods& End Uses. Fiber Recycling, 6 , 18-24.

- PILATI, F., 1990.,** Synthesis of Poly(ethylene Terephthalate) in the presence of perfluoropolyethers. II. Effect of various catalysts. Journal of Polymer Science : Part A: Polymer Chemistry, Vol.28, 3047-3054
- POSPIECH, D., 2001.** Tailoring of polymer properties in segmented block copolymers. Macromol.Symp, 163, 113-126
- POSPIECH, D., 2002.** Surface structure of fluorinated polymers and block copolymers. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, 2002, 85, B4.
- POSPIECH, D., 2003a.** Synthesis and characterization of semifluorinated polymers and block copolymers. Macromol.Symp,199, 173-186.
- POSPIECH, D., 2003b.** Bulk and surface properties of blends with semifluorinated polymers and block copolymers. Macromol.Symp,198, 421-434.
- TOSSELLI, M.,1994.** Fluorinated Poly(butylene terephthalate):preparation and properties. Journal of Applied Polymer Science, Vol 54,2101-2106.
- VILLALLOPOS,M.A.,2003,** Oligomeric Chain Extenders For Processing, Reprocessing, And Recycling OF Condensation Plastics. Johnson Polymer Plastic Additives Division Sturtevant, Wisconsin 53177-0902.
- ZISMAN, W., 1964.** Contact angle, wettability and adhesion. Advances in Chemistry Ser, 43, Am. Chem. Soc, Washington DC

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Celalettin Turan 1974 yılında Afyon'un Bolvadin ilçesinde doğdu. Akşehir Selçuklu Lisesi'ni 1993 yılında birincilikle bitirdikten sonra aynı yıl Koç Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü burslu olarak kazandı. 1998 yılında Koç Üniversitesi Kimya bölümünden mezun oldu. Aynı yıl SASA Poliester San. Tic. A.Ş.'de çalışmaya başladı. Yüksek Lisansını Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümünde 2003 yılında tamamladı. Yüksek Lisans projesi olarak, polietilen tereftalat atıklarının geri kazanılarak sert poliüretan uygulamalarında kullanımı konusunu çalıştı. Aynı yıl Dupontsa'da yeni kurulmakta olan ARGE bölümünün kurulmasında görev aldı. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında doktora öğrenimine başladı. 2004 yılından bu yana çalışmakta olduğu Dupontsa ve sonrasında Advansa'nın ARGE yapılanmasının oluşturulmasında önemli görevler aldı. Başarılı olarak ticarileştirilmiş ve ikisi patentlenmiş ARGE projeleri yönetti. Halen Advansa'da İş Geliştirme Müdürü olarak görevine devam etmektedir.