

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPER ABSORBAN HİDROJELLERİN SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZGÜR CEYLAN

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN  
PROF. DR. AYFER SARAÇ

İSTANBUL, 2018

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜPER ABSORBAN HİDROJELLERİN SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Özgür CEYLAN tarafından hazırlanan tez çalışması 12.07.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL  
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Z. Tuba ŞİŞMANOĞLU  
İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa

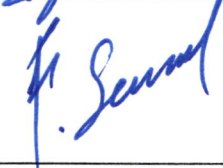
Doç. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi



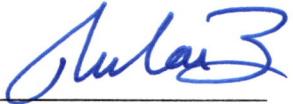
---



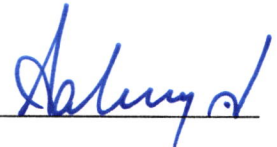
---



---



---



---



Bu alışma, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nn 2013/BAP/067 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Öncelikle değerli danışman hocam Prof. Ayfer SARAÇ Hanımefendiye doktora çalışmam sırasındaki desteği ve sabrından dolayı en içten ve samimi TEŞEKKÜRLERİMİ İFADE ETMEK İSTİYORUM. Özellikle derin bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendirmesi ve tezimin hazırlanması sürecindeki zor zamanlarda verdiği moral motivasyona ve desteğe MÜTEŞEKKİRİM.

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM hocamın da beni doktora konusunda teşvik etmesi ve destek vermesine de sonsuz MİNNETTARIM. Şu bir gerçektir ki hocamın desteği olmasaydı Bu çalışma da olmayacaktı.

Bununla birlikte tez izleme komitesinde yer alan diğer değerli hocalarım Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN, Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL Hanımefendilere de sorularıyla benim bakış açımı daha da genişlettikleri için ayrıca TEŞEKKÜRLERİMİ SUNARIM.

Arkadaşım ve samimi dostum Dr. Öğr. Üyesi. M. Arif KAYA da bizzat laboratuvar çalışmalarına katılmış ve tez çalışmamda önemli yönlendirme ve bilimsel katkılar vermiştir. Böyle bir akademisyen ve dosta sahip olduğum için kendimi şanslı hissediyorum. Kendisine canı gönülden TEŞEKKÜR EDERİM.

Yine burada, Arş. Gör. Dr. Mehmet ARSLAN, Dr. Öğr. Üyesi Mithat ÇELEBİ, Müh. Dr. Mustafa İLHAN, Öğr. Gör. Dr. Nurcan KARACA, Hüseyin ÇİÇEK başta olmak üzere tüm mesai arkadaşlarıma da desteklerinden ötürü TEŞEKKÜRÜ BİR BORÇ BİLİYORUM.

Son olarak ama yine aynı kıymetteki teşekkürlerimi tez hazırlama sürecinde bilgisayar başındaki uzun mesailerime olan sabrından ve desteğinden dolayı sevgili eşim ve diğer yarım Sevcan CEYLAN'a ve her zaman ve her koşulda bana sonsuz destek olan kardeşlerim Cemal, Özcan ve Özere gönderiyorum.

Temmuz, 2018

Özgür CEYLAN

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xv
ÖZET .....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti .....	1
1.2    Tezin Amacı .....	2
1.3    Hipotez .....	5
<b>BÖLÜM 2</b>	
GENEL BİLGİ .....	7
2.1    Absorbsiyon .....	7
2.1.1    Fiziksel Absorbsiyon.....	7
2.1.2    Kimyasal Absorbsiyon.....	8
2.2    Süper Absorban Polimerler ve Tarihsel Gelişimi .....	8
2.3    Süper Absorbanların Fiziği .....	10
2.4    Süper Absorban Polimer Tipleri .....	11
2.5    Süper Absorban Polimerlerin Uygulamaları .....	13
2.5.1    Kişisel Hijyen Ürünleri.....	13
2.5.1.1    Bebek Bezleri.....	13
2.5.1.2    Kadın Hijyen Ürünleri .....	14
2.5.2    Tarım ve Bahçecilik Uygulamaları.....	15
2.5.3    Kontrollü Salınım .....	16
2.5.4    Su Emici Yapı Malzemeleri.....	17
2.5.5    Elektronik ve Kablolama .....	18

2.5.6	Gıda Ambalajları .....	19
2.5.7	Sensörler .....	20
2.5.8	Sulu Atıkların Yönetimi .....	21
2.5.9	Diğer Uygulamalar .....	22

### BÖLÜM 3

POLİAKRİLAT ESASLI SÜPER ABSORBAN POLİMERLERİN KİMYASI.....		23
3.1	İlgili Monomer ve Özellikleri .....	23
3.1.1	Akrilik Asit (Propenoik asit) .....	23
3.1.1.1	Depolama ve Önleme (İnhibisyon).....	23
3.2	Tipik Serbest Radikal Polimerizasyonu Kinetiği .....	25
3.3	Akrilik asit Açısından Serbest Radikal Polimerizasyonu Kinetiği.....	26
3.4	Akrilik asit ve Tuzlarının Polimerizasyonu.....	27
3.4.1	Başlatma .....	27
3.4.2	Su Kalitesi ve Oksijenin Etkisi.....	29
3.4.3	Monomer Derişimi.....	29
3.4.4	Son Reaksiyonlar ve Katkılar.....	32
3.4.5	Kütle Çapraz Bağlanma.....	33
3.4.6	Çapraz Bağ Yoğunluğu ve Absorbsiyon .....	35
3.4.7	Yüzey Çapraz Bağlanma ve Absorbsiyon .....	37
3.4.8	Yüzey Çapraz Bağlanma Reaksiyonları .....	40
3.4.8.1	Çok Fonksiyonlu Epoksi Bileşikleri ile Çapraz Bağlanma.....	41
3.4.8.2	Metal Tuzları ile Çapraz Bağlanma.....	43
3.4.8.3	İzosiyanat Bileşikleri ile Çapraz Bağlanma .....	44
3.4.8.4	Ester Oluşumu ile Çapraz Bağlanma .....	46
3.4.9	Tanecik Büyüklüğü ve Absorbsiyon .....	48
3.5	Akrilik Asit ve Kopolimerlerinin Polimerizasyon Yöntemleri .....	48
3.5.1	Kütle (Yığın) Polimerizasyonu .....	49
3.5.2	Çözelti Polimerizasyonu.....	50
3.5.2.1	Çözelti Polimerizasyonu Sistemleri .....	53
3.5.3	Emülsiyon Polimerizasyonu.....	57
3.5.3.1	Mikro Emülsiyon Polimerizasyonu.....	58
3.5.3.2	(Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu .....	59
3.5.3.3	Mini Emülsiyon Polimerizasyonu .....	60
3.5.4	Süspansiyon (Boncuk) Polimerizasyonu .....	60
3.5.4.1	Tanecik Boyutu ve Şekli.....	63
3.5.4.2	Filtrasyon ve Kurutma .....	64
3.5.4.3	Yararları .....	64
3.5.5	Pickering Süspansiyon Polimerizasyonu.....	65
3.5.5.1	Pickering Kararlılığı.....	65
3.5.5.2	Pickering Kararlılığı için Temel Fiziksel Bilgiler.....	65
3.5.5.3	Katı Tanecikler .....	69
3.5.5.4	Hidroksiapatit.....	70
3.5.5.5	Silika .....	70
3.5.5.6	Kil .....	71
3.5.5.7	Kitosan.....	71

## BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA .....	73
4.1. Kullanılan Kimyasallar .....	73
4.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar .....	78
4.2.1 FTIR .....	78
4.2.2 SEM-EDS .....	78
4.2.3 Optik Mikroskop .....	78
4.2.4 AUL Test Düzenegi .....	79
4.2.5 Millipore Saf Su Cihazı .....	80
4.2.6 Homojenizatör .....	80
4.2.7 Reaktör Sistemi.....	80
4.3. Karakterizasyonlar .....	81
4.3.1 Tanecik Boyutu Dağılımı .....	81
4.3.2 Tanecik Morfolojisi .....	81
4.3.2.1 SEM – EDS .....	81
4.3.2.2 Optik Mikroskop.....	81
4.3.3 Absorbsiyon Kapasitesi.....	82
4.3.3.1 Serbest Absorbsiyon .....	82
4.3.3.2 Yük Altında Absorbsiyon (AUL) .....	83
4.3.4 Çapraz Bağ Yoğunluğu Hesaplamaları .....	84
4.4. Polimerizasyon Sisteminin Bileşenlerinin Belirlenmesi .....	85
4.4.1 Organik Fazın Belirlenmesi .....	85
4.4.2 Hidrofobik Silikanın Belirlenmesi.....	85
4.4.3 Kararlı Süspansiyon Sisteminin Belirlenmesi.....	85
4.5. Polimerizasyon Sistemi .....	85
4.5.1 Organik Fazın (Yağ Fazı) Hazırlanması .....	85
4.5.2 Monomer Fazının (Su Fazı) Hazırlanması .....	88
4.6. Polimerizasyon .....	89

## BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER .....	91
5.1 HFSi-NT Seçimi .....	91
5.2 HFSi-NT Oranının Belirlenmesi.....	92
5.3 Su/Yağ Faz Oranının Seçimi.....	93
5.4 FT-IR .....	94
5.5 SEM-EDS Ölçümleri .....	95
5.6 Optik Mikroskop Görüntüleri.....	107
5.7 Absorbsiyonlar .....	107
5.7.1 Distile Su İçerisindeki Absorbsiyonlar.....	107
5.7.2 Tuzlu Su İçerisindeki Absorbsiyonlar .....	109
5.7.3 Yük Altındaki Absorbsiyonlar (AUL).....	110
5.8 Çapraz Bağ Yoğunluğu (ÇBY) Hesaplamaları.....	112
5.9 Tanecik Boyut Dağılımı ve Ortalama Tanecik Boyutu .....	116
5.10 Sonuç Değerlendirme .....	117

KAYNAKLAR.....	118
ÖZGEÇMİŞ.....	123



## SİMGE LİSTESİ

---

$v$	Çapraz Bağ Yoğunluğu
$\chi$	Florry-Huggins Çözünürlük Parametresi
$\sigma$	Arayüz Gerilimi



## KISALTMA LİSTESİ

---

AA	Akrilik asit
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ABS	Poli (Akrilonitril-Bütadien-Stiren)
$\alpha$	Nötralleşme derecesi
AM	Akrilamid
AUL	Yük altında absorpsiyon
cP	Santi Poise
DCB	1,2-diklorobenzen
$d_s$	Çözücünün Mol Ağırlığı
DTAB	Dodesiltrimetilamonyum Bromür
EDS	Enerji Dağılım X Işınları Spektroskopisi
EGDGE	Etilen Glikol Diglisidit Eter
EGDMA	Etilen Glikol Dimetakrilat
EPS	Genleşmiş Polistiren
FT-IR	Frouer Transform İnfrared Spektroskopisi
gf	gram yük
HDI	Hegzametilen Diizosiyanat
HF	Hidroflorik Asit
HFSi-NT	Hidrofobik Silika Nano Tanecik
HIPS	Antişok Polistiren
HLB	Hidrofil Liyofil Denge
$k_B$	Boltzmann Sabiti
kJ	Kilo Joule
kPa	Kilo Paskal
KPS	Potasyum Persülfat
kV	Kilo Volt
MAA	Metakrilik Asit
MBA	N,N-Metilen Bisakrilamid
Mc	Çapraz Bağ Düğümleri Arasındaki Molekül Ağırlığı
MDI	Metil Difenil Diizosiyanat

MEHQ	Metil Etil Hidrokinon
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$\mu\text{S}$	Mikrosimens
MMA	Metil Metakrilat
mN	Milnewton
N	Newton
n	Tekrarlanan Birim Sayısı
nm	Nanometre
O/W	Su İçinde Yağ
Pa	Paskal
PAA	Poli(akrilik asit)
PEG 200	Poli(etilen glikol) 200
PMMA	Polimetil Metakrilat
poli-AMPS	Poli (2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit)
poliHEMA	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
SAN	Stiren Akrilonitril
SAP	Süper Absorban Polimer
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMBS	Sodyum Metabisülfid
TMPTA	Trimetilol Propan Triakrilat
$V_p$	Polimerin Hacim Kesri
$V_s$	çözücünün Molar Hacmi
W/O	Yağ İçinde Su
wt	Ağırlıkça
YAM	Yüzey Aktif Madde

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Süper absorban polimerlerin sınıflandırılması.....	12
Şekil 2. 2 Bebek bezinin genel yapısı .....	14
Şekil 2. 3 Kadın hijyenik pedi ve oluştuğu tabakalar .....	15
Şekil 2. 4 Bitki kökleri ile kaynaşmış SAP .....	16
Şekil 2. 5 SAP katkılı ürünlerin yapılarda sızdırmazlık uygulaması .....	18
Şekil 2. 6 SAP Kablo uygulaması .....	19
Şekil 2. 7 Domates dilimleri için SAP içeren gıda ambalajının yapısı .....	19
Şekil 2. 8 Jel içeren buz torbaları.....	20
Şekil 2. 9 SAP tozu kullanarak sulu atıklara müdahale edilmesi .....	21
Şekil 3. 1 Akrilik Asit .....	23
Şekil 3. 2 Farklı sıcaklık değerlerinde suda çözülmüş oksijen miktarları.....	29
Şekil 3. 3 Monomer derişiminin, 55 °C’de ve %65 nötralizasyondaki akrilik asitin polimerizasyonunda başlama hızına etkisi .....	30
Şekil 3. 4 Polimerizasyon başlangıç hızının sodyum persülfat derişiminin kareköküne bağılılığı .....	30
Şekil 3. 5 pH’nın akrilik asidin polimerizasyon hızına etkisi .....	32
Şekil 3. 6 Süper absorban polimerler için seçilen bazı vinil çapraz bağlayıcılar.....	34
Şekil 3. 7 Üç boyutlu ve çapraz bağı poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat).....	36
Şekil 3. 8 Süper absorban bir polimerde Jel bloğunun oluşumu.....	37
Şekil 3. 9 Yüzey çapraz bağlanma işlemi yapılmış bir SAP taneciğinin öncesi ve sonrası temsili gösterimi .....	38
Şekil 3. 10 Süper absorban bir polimerin yüzey çapraz bağlanması .....	38
Şekil 3. 11 Yüzey çapraz bağlanmadan önceki ve sonraki absorbans .....	39
Şekil 3. 12 Jel hacmi ve yük altında absorbans.....	40
Şekil 3. 13 Poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat) boncuk taneciğinin temsili çizimi.....	41
Şekil 3. 14 Bisfenol A glisidil eter.....	42
Şekil 3. 15 Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether .....	42
Şekil 3. 16 Karboksil ve diglisidil bileşiği arasındaki reaksiyonun şematik gösterimi....	42
Şekil 3. 17 Eklenen kalsiyum iyonlarının çapraz bağı poliakrilat jelin %0,9’luk NaCl çözeltisi içindeki şişmesine olan etkisi .....	43
Şekil 3. 18 Alüminyum ile poliakrilik asit zincirleri arasındaki fiziksel çapraz bağlanma.....	44
Şekil 3. 19 İzosiyanat gruplarının karboksil gruplarıyla olan reaksiyonu .....	45
Şekil 3. 20 Karboksil ve izosiyanat grupları arasındaki reaksiyonun şematik gösterimi 46	46

Şekil 3. 21	Karboksilik asit ve alkol grupları arasındaki reaksiyonun şematik gösterimi .....	46
Şekil 3. 22	Karboksilik asit ve tiyonül klorür arasındaki reaksiyonun şematik gösterimi .....	47
Şekil 3. 23	Poliakrilik asit ve gliserol arasında açıl klorür oluşumu yoluyla gerçekleşen reaksiyonun şematik gösterimi (1)Tiyonil klorür ve karboksilik asit reaksiyonu (2) Açıl klorür oluşumu (3) Açıl klorür ile gliserol reaksiyonu (4) Ester oluşumu .....	48
Şekil 3. 24	Genel çözelti polimerizasyonu için blok akış diyagramı .....	51
Şekil 3. 25	Çapraz bağlı bir süper absorban polimerin ürün haline getirilme aşamaları .....	53
Şekil 3. 26	Tek şaftlı ve kurutuculu yatay reaktörün şematik gösterimi (Eirich Machines Kataloğu) .....	54
Şekil 3. 27	Yoğurucu reaktör (a) Tek şaftlı (b) Çift şaftlı .....	55
Şekil 3. 28	Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan jellerin kurutma düzeneği (Bühler Kataloğu) .....	56
Şekil 3. 29	Karıştırıcılı tank reaktörün şematik gösterimi.....	62
Şekil 3. 30	Sıvı-sıvı ara yüzeyindeki küresel bir taneciğin şematik gösterimi.....	66
Şekil 3. 31	Küresel polistiren bir tanecik için (çap:100 nm) su-hegzadekan ara yüzeyindeki iki yönlü enerji çukurunun şematik gösterimi .....	67
Şekil 3. 32	Polistiren kürenin (—) ve poliHEMA (poli(2-hidroksietil metakrilat))'ın (···) konumu ve yağ-su arayüzeyindeki polistiren (— — —) ile poliHEMA (—*—) nın "buckyball" tipindeki yapısı. Alt kısımda sırasıyla (soldan sağa) buckyball poliHEMA, küre poliHEMA, küre polistiren ve buckyball polistiren'in tahmini temas açılarının gösterimi .....	69
Şekil 4. 1	Hidroksiapatit şematik gösterimi.....	70
Şekil 4. 2	Kitosan polimeri .....	72
Şekil 4. 3	AUL düzeneği .....	79
Şekil 4. 4	Ters süspansiyon yöntemi ile poli(akrilik asit) sentezi.....	87
Şekil 4. 5	(a) Monomer fazı küçük bir beherde buz banyosu altında ve manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanır (b) Organik faz homojenizatör yardımıyla hazırlanır ve reaktöre ilave edilir. (c) monomer fazı organik faza inert atmosfer altında damla damla ilave edilir. (d) süspansiyon oluşur. (e) Reaktör 34 °C'ye ısıtılır ve polimerizasyonu başlatmak için SMBS ilave edilir. (f) Kuru jelleri elde etmek için 105 °C 'de 3 saat ısıtma yapılır. (g) PAA jeller filtre edilerek organik fazdan ayrılır. (h) Jeller metanol ile 3 kez yıkandıktan sonra etüvde 50 °C'de 24 saat kurutulur .....	90
Şekil 5. 1	Diklorobenzene göre ağırlıkça %1 Silika (HDK®H18, HDK®H15 ve HDK®H13L) içeren ve sırasıyla 1/5, 1/7 (su/1,2-diklorobenzen) faz oranlarındaki örneklerin 15 saniye çalkalama ve 1 saat bekletildikten sonraki görünüşleri.....	91
Şekil 5. 2	Sırasıyla (a) saf PAA (b) %70 nötralize PAA (c) %80 nötralize PAA ve (d) %90 nötralize PAA'nın FT-IR spektrumları.....	94
Şekil 5. 3	IPSP metodu ile hazırlanmış ve kısmen nötralleştirilmiş (%75) PAA kürelerinin SEM görüntüleri (a) 100 büyütmede (b) 600 büyütmede.....	95

Şekil 5. 4	%70 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin SEM görüntüsü (a) iç yapısı (b) yüzey yapısı.....	96
Şekil 5. 5	%70 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin (a) SEM-EDS grafiği ve (b) Atomik ölçümleri.....	97
Şekil 5. 6	%75 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin SEM görüntüsü (a) iç yapısı (b) yüzey yapısı.....	98
Şekil 5. 7	%75 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin (a) SEM-EDS grafiği ve (b) Atomik ölçümleri.....	99
Şekil 5. 8	%80 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin SEM görüntüsü (a) iç yapısı (b) yüzey yapısı.....	100
Şekil 5. 9	%80 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin (a) SEM-EDS grafiği ve (b) Atomik ölçümleri.....	101
Şekil 5. 10	%85 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin SEM görüntüsü (a) iç yapısı (b) yüzey yapısı.....	102
Şekil 5. 11	%85 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin (a) SEM-EDS grafiği ve (b) Atomik ölçümleri.....	103
Şekil 5. 12	%90 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin SEM görüntüsü (a) iç yapısı (b) yüzey yapısı.....	104
Şekil 5. 13	%90 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin (a) SEM-EDS grafiği ve (b) Atomik ölçümleri.....	105
Şekil 5. 14	SAP boncuklarının (%75 Nötralizasyon) optik mikroskop görünüşleri (a) loş ışık altında (b) yüksek ışık altında.....	107
Şekil 5. 15	Bir PAA taneciğinin (%85 nötralizasyondaki) distile suyla boyutlarındaki değişim (a) başlangıçta (b) şişme sonrası.....	109
Şekil 5. 16	Nötralizasyon derecesinin distile su içindeki absorpsiyona etkisi .....	109
Şekil 5. 17	Farklı tuz derişimi içindeki absorpsiyonlar.....	110
Şekil 5. 18	Nötralizasyon derecesine karşı AUL.....	111
Şekil 5. 19	Nötralizasyona karşı absorpsiyon ve AUL'nin karşılaştırılması .....	112
Şekil 5. 20	Nötralizasyona karşı çapraz bağ yoğunluğu ve AUL'nin karşılaştırılması ..	114

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

	Sayfa
Çizelge 3. 1	Akrilik asidin fiziksel özellikleri ..... 24
Çizelge 3. 2	Farklı metakrilatların büzülme (çekme) reaksiyon ısıları ..... 49
Çizelge 4. 1	Kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler ..... 73
Çizelge 4. 1	Kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler (devamı) ..... 74
Çizelge 4. 1	Kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler (devamı) ..... 75
Çizelge 4. 1	Kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler (devamı) ..... 76
Çizelge 4. 1	Kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler (devamı) ..... 77
Çizelge 5. 1	HDK® H13L miktarının 1,2-diklorobenzene göre süspansiyon kararlılığına etkisi..... 93
Çizelge 5. 2	Sentezlenen PAA boncukların karakteristik verilerinin özeti..... 115
Çizelge 5. 3	PAA mikro kürelerin boyut ve boyut dağılımları..... 116

---

## SÜPER ABSORBAN HİDROJELLERİN SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Özgür CEYLAN

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Kısmen nötralize edilmiş poli(akrilik asit) (PAA) ve mikroküreler sırasıyla organik dağıtma fazı olarak 1,2-diklorobenzen (DCB) ve dağıtıcı ajan olarak hidrofobik füme silika nano tanecikleri (HFSi-NT) kullanılarak ve ters Pickering süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen bisakrilamid (MBA), başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS) ve sodyum metabisülfid (SMBS) redoks çifti kullanılmıştır. Nötralizasyon dereceleri 8N NaOH çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır ve polimerizasyonlar 34 °C'de başlatılmıştır. Su/yağ fazı oranı bütün polimerizasyon reaksiyonları için 1/7 oranında seçilmiştir. Hazırlanan kuru jel taneciklerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ışık mikroskobu olmak üzere iki mikroskopik yöntem ile analiz edilmiştir. Hazırlanan mikro boyutlu polimer tanecikleri düzgün ve küre şeklinde gözlemlenmiştir. %70 ile %90 arasında değişen nötralizasyon derecesinin ( $\alpha$ ) hem distile su içindeki hem de tuzlu su çözeltileri içindeki absorpsiyonlar üzerine olan etkisi, yük altındaki absorpsiyonlar (AUL) ve çapraz bağ yoğunluğu sonuçları da araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Poli(akrilik asit), Pickering Süspansiyon, Diklorobenzen, Hidrofobik Silika, Süper Absorban.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPERABSORBENT HYDROGELS  
VIA SUSPENSION POLYMERIZATION**

Özgür CEYLAN

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Partially neutralized poly(acrylic acid) microspheres have been prepared by Inverse Pickering Suspension Polymerization (IPSP) using 1,2-dichlorobenzene (DCB) and hydrophobic fumed silica nanoparticles (HFSi-NPs) as organic dispersing media and dispersing agent respectively. As crosslinker N,N'-methylene bisacrylamide (MBA), as initiator potassium persulfate (KPS) and Sodium metabisulfite (SMBS) redox couple were used. Neutralization degrees were adjusted using 8N NaOH solution and polymerizations were initiated at 34 °C. Water/oil phase ratio was set to 1/7 for all polymerizations. Morphology of prepared dry gel beads was examined by two microscopic methods, Scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy. Prepared microsized polymer beads were observed as smooth and spherical in shape. Effect of neutralization degree ( $\alpha$ ) varied from 70% to 90% on absorptions in both distilled water and saline solutions, absorptions under load (AUL) and crosslink density results were also investigated.

**Keywords:** Poly(acrylic acid), Pickering Suspension, Dichlorobenzene, Hydrophobic Silica, Superabsorbent.

#### 1.1 Literatür Özeti

Süper absorban polimerler (SAP) veya hidrojeller hafif çapraz bağlı, ayrılmış (disosiyе) iyonik fonksiyonel gruplar taşıyan esnek zincirlerden oluşan üç boyutlu ağ yapılarıdır. Bunlar yük altında olsun veya olmasın, su, elektrolit çözeltisi, yapay idrar, tuzlu su, biyolojik sıvılar (idrar, ter, kan vb.) gibi sıvıları kendi kuru ağırlıklarının 15 katından daha fazla absorblayabilen (emebilen) malzemelerdir. Bu malzemeler hidrofilitiklik ile karakterize edilen ve karboksilik asit, karboksamid, hidroksil, amin, imid, ve bunun gibi hidrofilitik fonksiyonel gruplar içeren polimerlerdir. Suda çözünmezler ve çapraz-bağlı polielektrolitlerdir [1].

“Süper absorban” teriminin belgelenmiş ilk kullanımı R.E. Erickson tarafından 1980 yılında Dow Chemical şirketinde yapılan ilk Uluslararası Emici Ürünler Konferansında kayıtlara girmiştir. Bilimsel olmamasına karşın bu terim yeterli bir tanımlamadır. Pratik anlamda süper absorban olarak tanımlayabilmek için kuru bir maddenin kendiliğinden kendi ağırlığının yirmi katı kadar akışkan bir sıvıyı içine emmesi gerekir. Gerçekleşen yüzde 2000 oranındaki olağanüstü hacim değişimine rağmen malzeme kendi orijinal kimliğini korur. Bir tanecik hala belirli bir tanecik şeklindedir, bir fiber fiber şeklinde ve bir filim de filim şeklini korumaktadır [2].

Kuru bir süper absorbanın dönüşümünden oluşan bir hidrojel, komşu taneciklerin akışına ve temasına dayanacak kadar yeterli bir fiziksel bütünlüğe sahip olmak zorundadır. Aşırı miktarda suya maruz kaldığında, gerçek süper absorban hidrojel tanecikleri denge hacimlerine ulaşıncaya kadar şişerler ve çözünmezler. Şişmeyi

sağlayan itici güç mekanizmaları çözünmeyi sağlayan mekanizmalar ile birebir aynıdır. Şişmiş polimerin çözünmesi çapraz bağ gibi ağ düğüm noktaları tarafından önlenmektedir[2].

İyonik doğalarından ve iç içe geçmiş yapılarından ötürü, su moleküllerinin hidrojen bağları yoluyla çözücü etkisine rağmen ağ yapının entropisini arttırarak çok büyük oranda suyu ve diğer sulu çözeltileri çözünmeden absorplar ve SAP'nin inanılmaz boyutta şişmesini sağlar. Polimerler için absorblama gücünü sağlayan etkenler, ozmotik basınç, hareketli zıt iyonlara dayanan, polimer elektroliti ve su arasındaki benzerliklerdir. Aksine absorbsiyon gücünü baskılayan ise ağ yapısından kaynaklanan jelin elastikliğidir. Sadece yüksek sıvı absorblama kapasitesine sahip değıllerdir aynı zamanda sıvıyı hapsedtikleri ve hareketsizleştirdiğı için absorbladıkları sıvıyı zor geri vermektedirler [1].

Son yıllarda yüksek miktarda su absorblama ve tutma yeteneğine sahip suyla şişebilen "süper-emici" polimerlere dikkate değıer bir ilgi bulunmaktadır. Bu polimerler bebek bezi, hijyenik ped ve hasta bezi gibi kişisel bakım ürünlerinde emici olarak yaygın ticari uygulama alanı bulmuştur ve preparatif kromatografide enzim immobilizasyonu için matris, biyosorbent, tarım malçlarında ve kontrollü salınım cihazları gibi çok çeşitli ve daha özelleşmiş uygulamalarda dikkatleri üzerinde toplamıştır [3].

## **1.2 Tezin Amacı**

Bugün dünya nüfusu 7 milyardan fazladır ve su kaynakları giderek çok daha önemli hale gelmiştir. Temiz su olmadan da sağlıktan bahsedemeyiz. Kişisel temizlik ise toplum sağlığı açısından özellikle önemlidir. Hastalıklar çoğunlukla vücut sıvıları tarafından yayılmaktadır ve büyüyen nüfus bu süreci çok daha kolaylaştırmaktadır. Aynı şekilde bu uyarı tarımsal alanlar için de geçerlidir. Temiz su kaynaklarının giderek azaldığı dünyamızda temiz suyu sınırsızmışçasına kullanma lüksümüz yoktur ve tarımsal sulama bir damlayı dahi israf etmeden etkili bir şekilde yapılmak zorundadır. Günümüzde polimerlerin kullanım alanları giderek genişlemekte ve bunun doğal sonucu olarak da önemleri artmaktadır. Özellikle endüstriyel olarak pek çok kullanım alanı bulunan polimerlerin değışik özelliklerinin ortaya çıkarılması ve geliştirilmesi yönünde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Süper absorban polimerler ise su problemine karşı bulunan

en önemli çözümlerden birisidir. Bu endişelerin bir sonucu olarak özellikle son 20 yılda süper absorban polimerler inanılmaz su absorblama ve tutma yeteneklerinden dolayı endüstriyel ve çevresel uygulamalarda giderek artan bir ilgi çekmiştir.

Bir süper absorban polimer kendi ağırlığının 1000 katına kadar suyu absorplayip tutabilir. Günümüzde hali hazırda kullanılan SAP'ler esas olarak hafif çapraz-bağlı sodyum akrilat ve akrilamidden oluşmaktadır. Başlıca absorban olarak bebek bezlerinde yetişkin hasta bezlerinde kadın hijyen ürünlerinde kullanılmaktadırlar. Yine endüstriyel olarak tarım malçlarında ve yeraltı elektrik kablolarında da kullanılmaktadırlar.

SAP için tarım endüstrisi en hızlı büyüyen pazar durumundadır. SAP'lerin kullanımı tarımda su tutma tekniği olarak yerleşmiş bir uygulamadır ve dünyanın değişik bölgelerinde kullanılmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde büyüyen nüfus ve artan yiyecek talebi tarımsal uygulamalardaki SAP pazarını olan talebi belirleyen anahtar bir faktördür. Tarımdaki önemli uygulama alanları kabaca bahçecilik, çiçekçilik, ormancılık, çimenlikler ve oyun alanları olarak sınıflandırılabilir.

Küresel SAP pazar payı, talebin büyük bir kısmını karşılayan birkaç şirket ile konsolide edilmektedir. Büyük şirketler, üretim kapasitelerini artırmak ve ürün yelpazesini geliştirmek için girişimlerde bulunuyorlar. En son pazar araştırmalarına göre, küresel SAP pazarının 2020 yılına kadar yaklaşık 8 Milyar USD'ye ulaşması bekleniyor.

Bu pazarda yer alan önemli şirketler arasında BASF, Nippon Shokubai, Evonik, Sumitomo ve LG Chemical bulunuyor. Diğer önemli şirketler arasında Formosa Plastics, KAO Corporation, SDP Global Corporation, Yixing Danson Technology ve Songwon Industrial Corp. Ltd. bulunmaktadır.

SAP'lerin artan pazar büyüklüğüne rağmen, endüstriyel üretim yöntemi büyük oranda değişmedi ve çoğunlukla çözelti polimerizasyonu ile yapılmaktadır. Çözelti polimerizasyonunda akrilik asit veya akrilamid gibi bir monomer, başlatıcı ve çapraz bağlama ajanı gibi polimerizasyon katkı maddeleri kullanılarak su içerisinde polimerize edilir. Ancak polimerizasyon sırasında yüksek ısı çıkışı (egzotermik), jelin sertliği imalat süreçlerini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle bu yöntem jel hazırlama, kurutma, boyutlandırma, reaksiyonlar gibi daha fazla işlem gerektirir ve dolayısıyla üretim

süreçleri zaman alır ve daha yüksek maliyetlere neden olur. Her adım SAP parçacıklarının son özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

Süspansiyon polimerizasyon yönteminde, polimerizasyondan önce sulu monomer çözeltisinin küçük damlacıkları, genellikle aromatik veya alifatik bir hidrokarbon olmak üzere ikinci bir fazda dağıtılır. Her damlacık kendi içinde bir çözelti polimerizasyonudur. Ancak polimerizasyon sırasında düşük viskozite sabit kalır ve bu da ısıyı ortamdaki kolayca uzaklaştırmaya yardımcı olur. Bununla birlikte, polimerizasyonu etkileyen, karıştırma, reaksiyon sıcaklığı, monomer ve dağıtıcı ortam fazı oranını, başlatıcı tipi, çapraz bağlama ajanı ve yüzey aktif ajanı gibi bazı reaksiyon parametreleri dikkatle seçilmesi gerekir. Fakat bu değişkenler düzgün bir şekilde ayarlandığında, süspansiyon sistemi sorunsuz bir şekilde çalışacaktır. Buna ek olarak, elde edilen son granül ürün daha az işlem gerektirecek ve paketlenme için hazır olacaktır. Başka bir deyişle, daha az işlem, imalat maliyetlerinde düşüş anlamına gelir.

Hem çözelti içinde hem de süspansiyon polimerizasyonunda hazırlanan SAP granülleri, yüzey çapraz bağlama adımına ihtiyaç duyar. Bu adım, SAP granüllerinin son mekanik özellikleri açısından çok önemlidir. Yüzey işlemine tabi tutulmayan SAP'lerin, yüksek şişme kapasitesine sahip olma eğiliminde oldukları, ancak basınç karşısında zayıf absorpsiyon gösterdikleri ve su veya hidrofilik sıvıların absorpsiyonu sırasında SAP taneciklerinin birbirleriyle yapışarak topaklanma gösterdikleri bilinmektedir. Yarı şişmiş jel üzerine uygulanan basınç jeldeki bazı bölgelerde tıkanmaya neden olarak jel tabanına daha fazla sıvı girmesini önler ve alttaki kuru SAP'nin absorpsiyonunu engeller. Bu olguya jel blokajı denir ve çocuk bezleri, yetişkinler için hasta bezi ürünleri ve kadın hijyen ürünleri için çok önemlidir.

Çözelti polimerizasyonunda yüzey işlemi, son polimer taneciklerinin, yüzey işlem ajanları kullanılarak uzun süre yüksek sıcaklıklarda ısıtmak suretiyle yapılır. Bu asıl olarak reaktör dışında yapılan ayrı bir işlemdir.

Bu Doktora tezinde; süspansiyon polimerizasyon yöntemini kullanarak aynı reaktör içerisinde polimerizasyon ve kurutma işlemleri yapılarak poli(akrilik asit) esaslı SAP'ler sentezlendi. Aynı reaktör içerisinde gerçekleştirilen bu işlemler sayesinde üretim süreci

kısalmiş ve endüstriyel üretime de yol gösterici olmak üzere üretim maliyetleri azaltılmıştır.

### 1.3 Hipotez

Süper absorban polimerlerin üretim yöntemi olarak günümüzde genellikle çözelti polimerizasyonu tercih edilmektedir. Bunun en önemli nedeni ise tek seferde üretilen miktarın süspansiyon polimerizasyonuna göre daha fazla olmasıdır ancak süspansiyon polimerizasyonunun da çözelti polimerizasyonuna karşı üstünlükleri ve avantajları daha fazladır. Öncelikle polimerizasyon sırasında açığa çıkan ısıyı uzaklaştırmak süspansiyon sisteminde çok daha kolaydır. Son ürün tanecik formunda olduğu için ilave bir öğütme işlemi gerektirmez.

Hidrofilik monomerlerin süspansiyon polimerizasyonunda süspansiyonun kararlılığını sağlamak için genellikle organik yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Bu yüzey aktif maddeler 60-70 °C gibi polimerizasyon sıcaklıklarının üzerinde etkinliklerini yitirerek süspansiyon sisteminin kararlılığının bozulmasına yol açmaktadır. Süper absorbanların süspansiyon polimerizasyonunda silika içeren hidrofobik nano tanecikler ile süspansiyonun kararlılığı sağlanabilir ve bu nano tanecikler sıcaklığa dayanıklı oldukları için 150 hatta 200 °C gibi yüksek sıcaklıklarda da kararlılığın bozulmadan kalmasına yardımcı olabilirler. Yine kaynama noktasının yüksekliğinden ötürü (180 °C) 1,2-diklorobenzen (DCB) bu nano boyuttaki hidrofobik silika tanecikleri ile birlikte organik sürekli faz olarak kullanıldığında süper absorban tanecikler, süspansiyon sisteminden alınmadan reaktör içerisinde 100-110 °C de ısıtma yapılarak kurutulabilir. Başlangıç reçetesinden gelen ve süspansiyon tanecikleri içerisinde hapsolan suyun, henüz reaktör içerisindeki süspansiyondan kararlılığın bozulmadan uzaklaştırılabilmesi işlem adımlarını da kısaltacaktır. Hatta 1,2-diklorobenzen-Silika ikilisinin kullanılması sebebiyle normalde reaktör dışında ve 150-200 °C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen yüzey çapraz bağlanma reaksiyonlarının bu sistem sayesinde reaktör içerisinde gerçekleştirilebilmesinin önü açılacaktır. Tüm bunlarla birlikte SAP'nin üretiminde reaktörden alınan süspansiyon tanecikleri bir çözücüyle (genellikle bir alkol ile) yıkama işleminden sonra hazır hale gelecektir.

Bu tez çalışmasında, belirtilen nedenlerle Ters Pickering Süspansiyon Polimerizasyonu kullanılarak polimerizasyonu takiben kurutma işlemi de reaktör içerisinde yapılarak poli(akrilik asit) esaslı SAP'lerin sentezinin mümkün olup olmayacağı araştırıldı.



#### 2.1 Absorbsiyon

Kimyada, absorpsiyon hem fiziksel hem de kimyasal bir olgudur ya da atomların, moleküllerin veya iyonların bazı gaz, sıvı veya katı hacimdeki materyaller içine girdiği bir işlemdir. Bu, adsorpsiyondan farklı bir işlemdir, çünkü absorpsiyona uğrayan moleküller, yüzey tarafından değil (adsorpsiyon durumunda olduğu gibi), hacim tarafından içeri alınır. Daha genel bir terim emilim, adsorpsiyon ve iyon değişimini kapsayan sorpsiyondur. Absorpsiyon, bir şeyin başka bir maddeyi içine aldığı bir durumdur.

##### 2.1.1 Fiziksel Absorpsiyon

Absorpsiyonu iki tipte, fiziksel (makroskobik) ve kimyasal (moleküler) olarak sınıflandırılabilir. Makroskobik seviyede sıvı akışkan ilk önce absorbe edici maddenin (absorbentin) yüzeyini ıslatır ve fiziksel olarak gözenekli ortam içerisine kesiksiz hareket eden sıvı iplikler ya da sıvı kolonu şeklinde nakil olur. Bu şekilde, emici bir selüloz yünü, "fiziksel olarak" kendi ağırlığının yaklaşık on katı sıvı emecektir. Eğer sıvı girişi sistem doyumluğa ulaşmadan önce durursa, mevcut sıvı bir süre daha kılcal yapıya doğru hareket etmeye devam edecektir. En dıştaki gözeneklerde serbest su kalmayacak, ancak yüzeyde tutunan ve liflerin iç duvarlarına giren su tutulacaktır.

Hem elyaf hem de sıvı özellikleri emiciliği etkiler. Fiziksel absorpsiyonu etkileyen ana faktörler, yerçekimi, gözenek yarıçapı ve uzunluğu, yüzey gerilimi, viskozite ve temas açıdır. Gözenek yarıçapının fitilleme yüksekliği (kılcal boru etkisiyle yükselme, kapiler

etki) üzerindeki etkisi, bir su tavaına monte edilmiş farklı boyutlardaki bir dizi kılcal boru ile modellenir. Boru çapı ne kadar küçükse, su sütunu o kadar yükselir. Gözenekli yapılar veya kılcal sistemler doğal olarak kum taneleri, lif demetleri veya liflerin rastgele dizileri arasındaki boşluklarda meydana gelir. Boşlukların büyüklüğü, bir yapı boyunca büyük ölçüde değişmektedir. Genel olarak gözlenen kılcal gerilimde en büyük gözeneklerin etkisi baskın olmasına rağmen, küçük gözenekler bitişikte olan büyük gözeneklerdeki suyu çekebilir, böylece yoğunlaştırılmış (küçük gözenekli) malzemenin izole cepleri tuttuğu sıvıyı koruyacak ve kılcal etki gösterecektir. Selüloz hav içindeki ağın homojenliği (lifleşme derecesi), emici bir keçede optimum kapiler performansı için önemlidir [2].

### **2.1.2 Kimyasal Absorbsiyon**

Başlıca diğer bir tip absorpsiyon türü, moleküler düzeyde meydana gelen ve doğası nedeniyle "kimyasal" kabul edilen absorpsiyondur. Kimyasal olarak absorbe edilen su donmayan ve donan olarak iki şekilde bulunur. Bu kısım, absorpsiyon ortamının donmayan molekülleri ile yakından ilişkilidir ve "bağlanmış" su olarak adlandırılır. Selüloz lifleri, adsorbsiyon yoluyla ancak kendi ağırlıkları kadar suyu tutabilirler. Absorban (emici) selüloz bir malzemedeki kimyasal absorpsiyon toplam absorpsiyon kapasitesinin sadece bir kısmını oluşturur. Süper absorban polimerlerin absorban malzemeye dahil edilmesi bütün bu resmi değiştirir. Süper absorbanlar tipik olarak kendi ağırlıklarının otuz ila elli katı kadar idrarı tutabilir. Bir süper absorban içinde kimyasal olarak absorbe edilen sulu sıvı donmaktadır, ancak hidrojelin moleküler ağından dışarı akıp çıkamaz. Bu "jelleşmiş" akışkan, sıvı ve katı madde arasında bir ara madde durumu gibidir ve her ikisinin özelliklerini sergiler. Difüzyon olayı hidrasyon, çözünme, ozmotik basınç, ağ gözenekliliği ve elektrostatik faktörler kimyasal absorpsiyon üzerinde etkilidir [2].

### **2.2 Süper Absorban Polimerler ve Tarihsel Gelişimi**

"Süper absorban" teriminin belgelenmiş ilk kullanımı R.E. Erickson tarafından 1980 yılında Dow Chemical şirketinde yapılan ilk Uluslararası Emici Ürünler Konferansında kayıtlara girmiştir. Bilimsel olmamasına karşın bu terim yeterli bir tanımlamadır. Pratik

anlamda süper absorban olarak tanımlayabilmek için kuru bir maddenin kendiliğinden kendi ağırlığının yirmi katı kadar akışkan bir sıvıyı içine emmesi gerekir. Gerçekleşen yüzde 2000 oranındaki olağanüstü hacim değişimine rağmen malzeme kendi orijinal kimliğini korur. Bir tanecik hala belirli bir tanecik şeklindedir, bir fiber, fiber şeklinde ve bir filim, filim şeklini korumaktadır. Kuru bir süper absorbanın dönüşümünden oluşan bir hidrojel, komşu taneciklerin akışına ve temasına dayanacak kadar yeterli bir fiziksel bütünlüğe sahip olmak zorundadır. Aşırı miktarda suya maruz kaldığında, gerçek süper absorban hidrojel tanecikleri denge hacimlerine ulaşıncaya kadar şişerler ve çözünmezler. Şişmeyi sağlayan itici güç mekanizmaları çözünmeyi sağlayan mekanizmalar ile birebir aynıdır. Şişmiş polimerin çözünmesi çapraz bağ gibi ağ düğüm noktaları tarafından önlenmektedir [2].

Süper absorban maddelere yönelik kamu farkındalığı, 1970'lerde Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı tarafından, gram başına 5000 gram gibi şaşırtıcı miktarda emici özelliği olan, H-SPAN'ın (nişasta aşılınmış hidrolize akrilonitril) ilgili basın bültenlerinde ilan edilmesine kadar izlenebilir. Bu malzemeye o zamanlarda "Süper slurper" (süper höpürdeyici) tanımlaması uygun görülmüştür. H-SPAN'ın hazırlanması ve kullanımı konusunda bir dizi patent yayınlanmıştır [2].

Hercules Powder Company'den Elliot, sulu jeller oluşturabilecek çapraz bağlı karboksimetil selüloz üzerine 1953 yılında bir patent aldı. Bu çalışma 1968 yılında Reid tarafından çeşitli polisakkaritleri kapsayacak şekilde genişletilmiştir. 1953 yılında yayımlanan Flory'nin klasik polimer metni, suda şişen poli(metakrilik asit) jellerin kinetik ve termodinamiğini tartışmakta ve Katchalsky ve çalışma arkadaşlarının araştırmasını aktarmaktadır. 1954 yılında, Farbenfabriken Bayer, sodyum bikarbonatta 500 misline kadar şişen karboksilik iyon değişim reçineleri üzerinde bir İngiliz patenti (mucit adı verilmemiştir) elde etmiştir. 1957 yılında, White Laboratories'den Markus, doymuş magnezyum sülfat çözeltisinde şişebilen sentetik polielektrolit üretimi için bir süspansiyon polimerizasyon tekniğini patentlemiştir. Markus, bu polimerlerin ilaç salınımında kullanılabileceğini öne sürmüştür. 1963 yılında, Bashaw ve Harper (Dow Chemical), radyasyonun yol açtığı polimerizasyon ve poli(potasyum akrilat) çözeltilerinin çapraz bağlanmasını rapor etmişler ve yangın söndürme işleminde kullanılan suyu jelleştirmek için sentetik süper emiciler üzerinde bir patent

başvurusunda bulunmuşlardır. Bu patent, King of union Carbide'ın nemlendirici olarak kullanışlı olan bir non-iyonik zerojelant elde etmek için poli(etilen oksit)'in radyasyon ile çapraz bağlanmasını içeren bir patent almasından altı ay önce 1966 yılında yayımlandı. 1966 yılında Dow Chemical, jelleşen polimerlerin tek kullanımlık hijyenik ürünlerde kullanımını aktif olarak teşvik etti. Tek kullanımlık çocuk bezlerinde süper emici maddelerin kullanımını öğreten Harper ve arkadaşlarına ait bir patent 1968'de yayınlandı. Akrilik süper emici maddelerin tıbbi ve kişisel bakımda kullanımlarını kapsayan bir başka patent için, Johnson ve Johnson Harmon tarafından ortak başvuruda bulunuldu. 1972'de yayınlanan bu patentler, muhtemelen sulu vücut sıvılarının çapraz bağlanmış akrilik polielektrolitlerin kullanılmasıyla jelleştirilmesi (emilmesi) için kullanılan ilk kayıtlardır. 1972'den bu yana süper emici maddelerin hazırlanmasında ve kullanımında görsel olarak bir patent patlaması meydana gelmiştir. Aşağıdaki bölümlerde daha ayrıntılı olarak, çeşitli süper emici teknolojiler için özgün referanslardan bahsetmek için çaba gösterilmiştir.

### **2.3 Süper Absorbanların Fiziği**

Süper absorban polimerler çapraz bağlanmış esnek polimer zincirlerinden oluşmuş ağ yapılarıdır. En verimli su emiciler, çözünmüş iyonik fonksiyonel gruplar taşıyan polimerik ağlardır. Böyle bir ağın şematik çizimi Şekil 3.7 de gösterilmektedir. Şebekeyi oluşturan moleküler büyüklükteki zincirler haricinde, bir ağ yapısını gösteren bu resim, pamuk liflerinin yapısına oldukça benzerdir. Bununla birlikte, pamuk gibi geleneksel absorbanlar, akış veya konveksiyon mekanizması ile sıvıları emerken, süper absorban maddeler, difüzyon mekanizması vasıtasıyla işlev görmektedir. Difüzyon, moleküllerin termal enerjilerinin bir sonucu olarak, rastgele bir şekilde hareket ettiği moleküler bir olgudur. Sıcaklığın artırılması, moleküllerin daha hızlı hareket etmesini sağlar ve bu nedenle difüzyon işlemi daha hızlı gerçekleşir. Moleküller sürekli hareket halindedir ve boşluktaki ortalama konumlarından, yalnızca istatistiksel olarak daha düşük aktivite bölgelerine doğru hareket ederler [4].

Su, süper absorban polimerin taneciğinin içerisine doğru hareket eder, çünkü suyun aktivitesi başlangıçta taneciğin iç kısmında daha düşüktür. Su parçacığının içerisine girdiği zaman, parçacık hacmi artar ve süper absorban polimer ağını oluşturan polimer

zincirleri de hareket etmek zorundadır. Zincirlerin bu hareketi genellikle daha çok su molekülünü alabilmek için hacim açmak amaçlı su moleküllerinin zıt yönündedir. Polimer molekülleri, su moleküllerinden çok daha büyük olduğu için, çok daha yavaş yayılırlar. Polimer molekülleri sadece daha büyük olmakla kalmaz, aynı zamanda çapraz bağlarla bir diğerine de bağlanırlar, böylece polimer suda çözünmez ve bir süper emici olarak sonunda işe yaramaz hale gelmez. Bu nedenle belirli bir yönde hareket etmek için, polimer zincirleri birlikte hareket etmeli ve bu da her polimer zincirinin veya her bir monomer kısmının bağımsız olarak hareket etmesinden daha fazla zaman gerektirmektedir [4].

Süper emici polimerlerin herhangi bir pratik uygulamasında, difüzyon işleminin başlayabilmesi için önce sıvının süper emici polimerin yüzeyine akması gerekir. Sıvının süper emici polimerin yüzeyine yayılma kabiliyeti ve parçacıklar arasında akabilmesi süreci etkiler [4].

Süper absorban polimerler sıvıları emdiğinde elastik bir jel oluşturur. Jel, su ve genişmiş polimer zincirlerinden oluşan yumuşak, deforme olabilir bir katıdır. Polimer zincirlerinin genişlemesi jeldeki çapraz bağlarla sınırlıdır [4].

#### **2.4 Süper Absorban Polimer Tipleri**

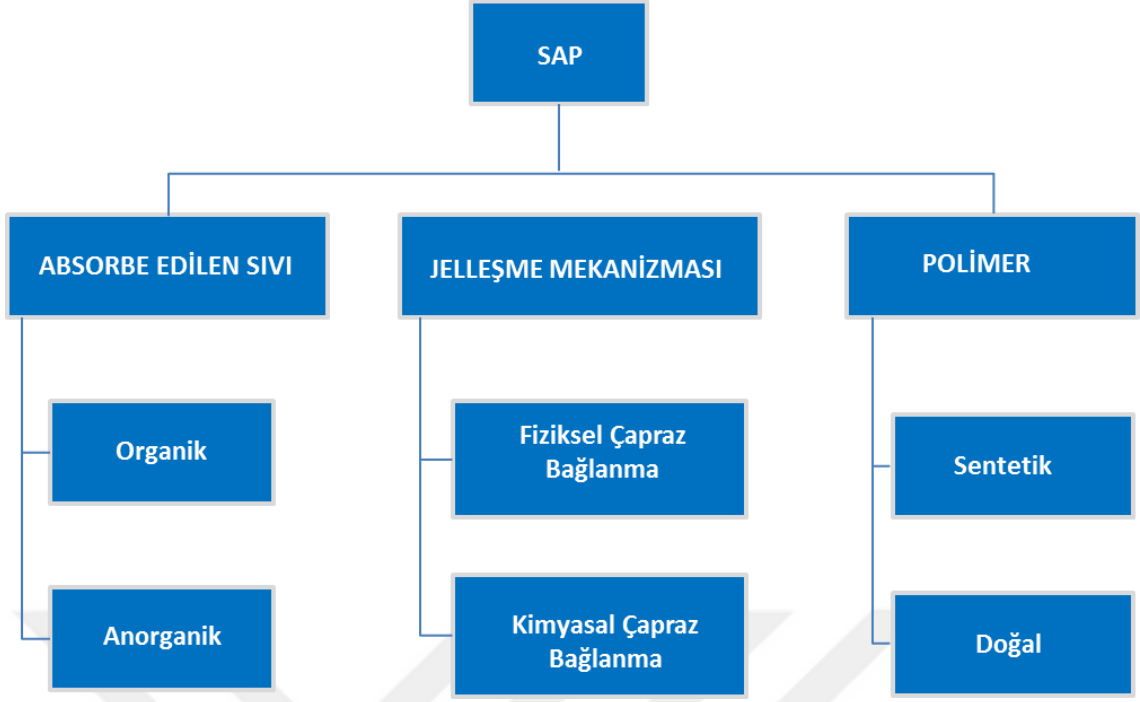
Hidrojel ailesine benzeyen SAP'ler ayrıca farklı açılardan da sınıflandırılabilir. SAP'ler çapraz bağlı zincirlerde bulunan elektrik yükünün varlığı veya yokluğu temelinde dört gruba ayrılabilir.

1- İyonik olmayan

2- İyonik (anyonik ve katyonik)

3- Amfoterik elektrolit (amfiolitik), asidik ve bazik grupları içeren

4- Zwitteriyonik, her bir yapısal tekrarılma ünitesinde hem anyonik hem de katyonik gruplar içeren (polibetainler)



Şekil 2. 1 Süper absorban polimerlerin sınıflandırılması

Örneğin, ticari SAP hidrojellerinin çoğunluğu anyoniktir. SAP'ler ayrıca kimyasal yapılarında kullanılan monomer biriminin tipine göre de sınıflandırılır, böylece en geleneksel SAP'ler aşağıdaki kategorilerden birinde bulunurlar: (a) çapraz bağlı poliakrilatlar ve poliakrilamid'ler (b) hidrolize selüloz-poliakrilonitril (PAN) veya nişasta-PAN aşı kopolimerleri (c) maleik anhidrit çapraz bağlı kopolimerleri.

Bununla birlikte, orijinal kaynaklara göre, SAP'ler genellikle iki ana sınıfa ayrılır; sentetik (petrokimyasal bazlı) ve doğal olanlar. Bunlardan ikincisi de iki ana gruba ayrılabilir, polisakkaridlere dayanan hidrojeller ve polipeptidlere (proteinler) dayanan diğerleri. Doğal esaslı SAP'ler genellikle doğal substratlar üzerinde bazı sentetik kısımların eklenmesi yoluyla hazırlanır, örneğin polisakkaridler üzerinde vinil monomerlerin aşı kopolimerizasyonu [5].

SAP'leri kabaca Şekil 2.1'deki gibi absorbe ettikleri sıvıya göre organik ve anorganik, Jelleşme mekanizmasına göre fiziksel ve kimyasal, kaynağına göre doğal ve sentetik olarak da sınıflandırma yapmak mümkündür.

Burada dikkat edilmelidir ki, süper absorban terimi tipini belirtmeden kullanıldığında aslında en geleneksel tipi yani anyonik akrilik kastedilmektedir ki bu da kısmen

nötralize edilmiş akrilik asit (AA) veya akrilik asit ile akrilamidin (AM) kopolimerik ağ yapısıdır.

## **2.5 Süper Absorban Polimerlerin Uygulamaları**

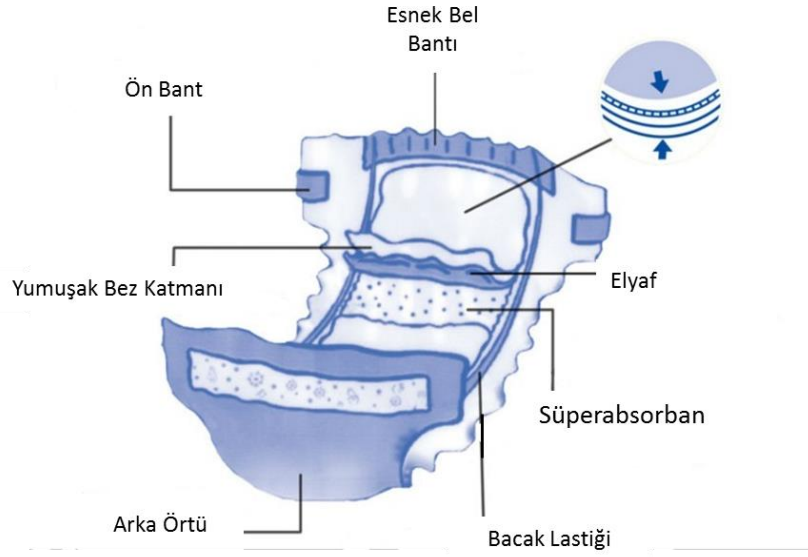
### **2.5.1 Kişisel Hijyen Ürünleri**

Süper emici polimerlerin en büyük kullanımı kişisel hijyen ürünlerindedir. Bu tüketici ürünleri, kullanılan süper absorban maddenin miktarına göre sırasıyla, tek kullanımlık bebek bezleri, çocuk eğitim pantolonları, yetişkin bezi ürünleri ve hijyenik kadın pedlerini içerir [4]. Bunlar içerisinde bebek bezleri 2014 yılında satılan toplam süper absorbanın %80'ini (TranTech Consultants, Inc.; Temmuz 2014) oluşturmaktadır. Bu nedenle, genel olarak süper emici özelliklerin geliştirilmesi, tek kullanımlık bir çocuk bezinde idrarın emilimini optimize etmeye odaklanmıştır.

#### **2.5.1.1 Bebek Bezleri**

Tek kullanımlık bebek bezleri son 50 yılda çok değişti, ancak bu zamana kadar herhangi bir bebek bezi içinde üç temel tasarım bileşeni kullanılmıştır. Bir çocuk bezi, gözenekli bir üst tabaka ve geçirimsiz bir arka tabaka arasına sıkıştırılmış bir emici iç kısımdan oluşur (Şekil 2.2). İlk atılabilir çocuk bezlerinin emici iç kısımları, birden fazla tabakalı krepon mendil kâğıdından yapılmıştır. Büyük miktarda sıvı tutmak için emici iç kısmın çok fazla boş hacme ihtiyacı vardı. Kapiler basınç oluşturmak, kılcal akış sağlamak ve sıvıyı tutmak için boşlukların veya gözeneklerin boyutu küçük olmalıdır. Çözüm kalın bir iç kısım yapmaktı. O zaman bile, etkili bir bebek bezi üretmedeki temel problemler biliniyordu. İnsan vücudundan kaynaklanan sınırlamalar, emici kütlenin kasık bölgesinde daha az, ön ve arkada daha fazla olmasını gerektirir. Çocuk bezinden daha az sızıntı, ana tasarım kıstası olarak kabul edilmiştir [4].

Bir bebek bezindeki sıvının depolanması için, süper emici polimerler ilave edilmesi devrimsel bir yenilik getirmiştir. En nihayetinde bu fikir, süper absorban polimerlerin üstün sıvı tutmasının bir sonucu olarak bebek bezi üreticilerinin dikkatini çekmiştir.



Şekil 2. 2 Bebek bezinin genel yapısı

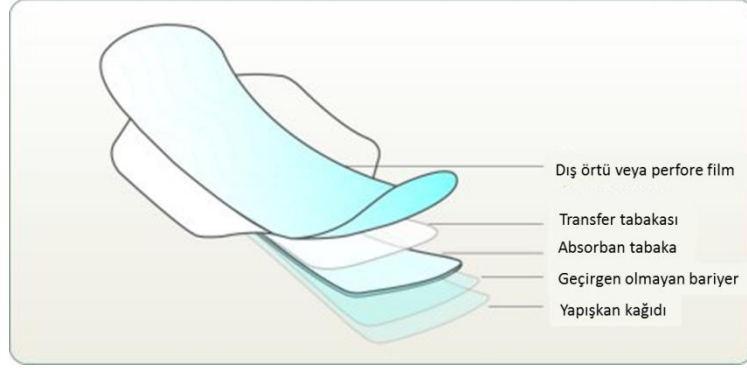
Çocuk bezlerinde süper emici polimerler, hafif bir mekanik basınç altında (1-5 kPa), kendi ağırlıklarının yaklaşık 30 katı kadar idrarı emip tutabilir. Şişmiş jel sıvıyı katı içerisinde, kauçuksu bir halde tutar ve sıvının bebeğin cildine ve giysisine sızmasını önler. Bir çocuk bezinde, emici çekirdek kısmı oluşturmak için polimer, kütlesinin 1-10 katı kadar selüloz kâğıt hamuru yünü (işlenmiş ağaç elyafı) ile karıştırılır.

Süper absorban içeren emici tabaka daha ince hale getirilebilir, çünkü daha küçük bir hacimdeki kuru süper absorban polimer, fazla hacimdeki bir havın emdiği kadar sıvıyı emebilir [4].

### 2.5.1.2 Kadın Hijyen Ürünleri

Hijyenik peçeteler, 1961 yılında Japonya'da ilk kez tanıtıldıklarından beri devrimsel bir değişim geçirdiler. Tabloda da görüldüğü gibi, hijyenik kadın pedlerinin 35 yıllık tarihi boyunca bir dizi teknolojik gelişme vardır. 35 yıl boyunca yaşanan teknolojik gelişmelerin birçoğu, kadınların daha aktif hale gelmesiyle ortaya çıkmış, bu da rahatlık ve konfor sağlayan hijyenik pedler için talep yaratmıştır [6].

Şu anda, hijyenik pedler, bir üst tabaka, bir difüzyon tabakası, bir emici tabaka, bir arka panel ve kaymayı önlemek için bir yapışkan banttandır oluşmaktadır (Şekil 2.3). Ayrıca, yan kanatçıklar eklenmiştir [6].



Şekil 2. 3 Kadın hijyenik pedi ve oluştuğu tabakalar

Difüzyon (transfer) tabakasının rolü, vücut sıvısını üst tabakadan hızlı bir şekilde almak ve bunu emme katmanına aktarmaktır. Difüzyon tabakası olarak, ince kâğıt, dokumasız kumaşlar veya pulpa laminat kullanılır. Temel olarak iki tip emici tabaka vardır, birinci tipte bir süper absorban polimer kâğıt ya da dokumasız bir bez ile araya sıkıştırılmıştır. İkinci tipte ise süper absorban polimer ve odun hamuru bir bez ile dokumasız kumaşa sarılmıştır. Hijyenik kadın pedi için absorban tabakasında kullanılan bir süper absorban polimerin miktarı yaklaşık olarak 0,6 ila 1,5 gramdır [6].

### 2.5.2 Tarım ve Bahçecilik Uygulamaları

Süper absorbanlar ayrıca çeşitli tarım ve bahçecilik uygulamalarında suyun korunmasına yardımcı olabilirler. Esas olarak, polimerler toprağın nem tutmasına yardımcı olmak için malçlar gibi onlarla aynı şekilde kullanılır. Karşılaştırmak gerekirse geleneksel yardımcı, turf ve süper absorban polimerin her ikisi de su tutma etkinliği bakımından, mükemmeldir ve beklenen şekilde sudaki tuzluluk arttıkça süper absorban maddenin su tutma kabiliyetinde azalma görülür. Toprak katkı maddesi olarak, polimer ağırlıkça yaklaşık %0,1'lik bir derişimde toprağa karıştırılır. Bu oranın altında fayda beklenenden daha azdır [4].



Şekil 2. 4 Bitki kökleri ile kaynaşmış SAP

Süper absorban, toprak katkı maddesi olarak sınırlı fayda sağlamıştır, çünkü bitki sağlığı veya verimin arttırılmasında süper absorbanların etkinliği ile ilgili çalışmaların sonuçları karışıktır. Çelişen sonuçlar, deneylerde kullanılan çeşitli toprak koşullarının bir sonucudur [4]. Fidancılık/çiçekçilik piyasası, tarım piyasasında kullanılan süper absorban miktarının büyük bir bölümünü tüketmektedir. Bu durumda emici polimerin ana işlevi, çiçekli bitkiler, ağaçlar, çalılar gibi süs bitkileri için sulama miktarını ve sıklığını azaltmaktır [4]. Şekil 2.4’de toprak uygulamasıyla birlikte bir bitkinin kökleri ile kaynaşmış bulunan süper absorban polimer jel parçacıkları görülmektedir.

### 2.5.3 Kontrollü Salınım

Süper absorban polimerler öncelikli polimer fazı içerisinde olarak çözünebilen veya hapsedilebilen pestisitler, gübreler, ilaçlar gibi kimyasal maddeler için bu maddelerin salınımını kontrol etmek için kullanılabilir. Suyun süper absorban tarafından, polimerin içindeki ve dışındaki aktivite farkından yararlanıp absorbe edilmesinde olduğu gibi, polimer içerisinde yüksek aktiviteye sahip olan maddeler de sonrasında polimerin dışına ve polimeri çevreleyen ortama difüze olacaktır. Başlangıçta bu kuru polimer sistemi salınım için önce şişerek aktif hale gelir. Kontrol, polimer fazı derişimini değiştirirken salınan maddenin difüzyon yeteneğindeki değişime bağlıdır. Birçok su emici polimer bu temel özelliğe sahiptir ancak süper absorban polielektrolitler kullanışlı bazı ek özelliklere sahiptir [4].

Çapraz bağı poli(akrilik asit) (PAA) mikro jeller ilaç tıbbi formülasyonlarında kullanım için yaygın olarak çalışılmıştır. Bu tip formüller buccoadhesive (ağız içi) tabletler, hem sprey hem de tanecik içeren nazal (Burun içi) uygulamalar ve fitillerde kullanım için geliştirilmiştir [7].

PAA ve diğer asidik ya da bazik polimerlerin şişmesi şişme ortamının pH ve iyonik kuvvetine bağlıdır. İyonik kuvvet ya da pH dahi değişiklikler kontrollü salınım için bir açma kapama düğmesi gibi işlev görür. Kontrollü salınım tanecikleri yapabilmek için genellikle önce polimer hazırlanır sonra polimer aktif madde çözeltisine eklenerek polimerin şişmesi yoluyla aktif maddenin polimerin yapısına girmesi sağlanır ve peşinden aktif madde emdirilmiş jel kurutulur [4].

#### **2.5.4 Su Emici Yapı Malzemeleri**

Süper absorban polimerlerin su kontrolünün önemli olduğu inşaat sanayisinde bazı kullanım alanları da vardır. İnşaat sanayisinde süper absorbanları kullanmanın bir önemli avantajı ise jelin hacimsel genişlemesini kullanarak daha fazla su akışının ya da girişinin önünü kesmektir.

Süper absorbanın kloropren gibi bir kauçuk veya poli(etilen-ko-vinilasetat) gibi termoplastik bir elastomer içerisine karıştırılması yoluyla elde edilen kompozit contalar çeşitli yapı malzemelerinin birleşim noktalarında sızdırmazlık amaçlı kullanım için geliştirilmiştir. Süper absorbanın kauçuk veya elastomer ile olan uyumsuzluğundan ötürü polimer fazları arasındaki arayüzeylerin uygun bir şekilde modifiye edilmesi hayati önemdedir. Katyonik polielektrotlar veya poli(akrilik asit-ko-vinil asetat) gibi modifiye süper absorban polimerler bazı elastomerler ile uyumlu olabilir.

Kompozit contalar duvar ve yapıları oluşturan beton blokları arasında derz dolgu maddesi olarak kullanılabilir (Şekil 2.5). İnşaat sırasında ya da kayma ile sonradan oluşabilecek herhangi bir boşluk bir su sızıntısı ile birlikte şişerek boşlukları doldurur ve bağlantı noktalarına suyun sızmasını engeller. Benzer formüller borular için şişebilen contalarda kullanılmıştır ki buralarda sıkı bağlantı noktaları ve sınırlı miktarda şişme vardır. Bunun gibi bir kompozit İngiltere ve Fransa arasındaki Manş tüneline kullanılmıştır.

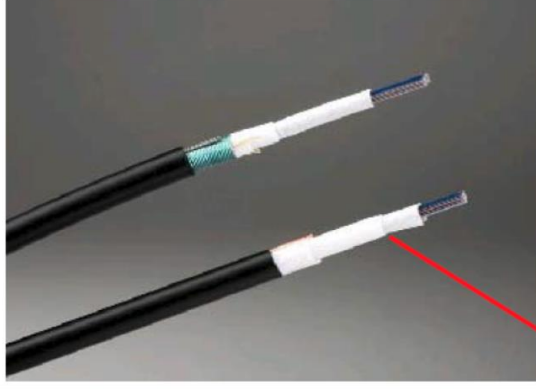


Şekil 2. 5 SAP katkılı ürünlerin yapılarda sızdırmazlık uygulaması

Süper absorban polimer inşaat uygulamalarında beton katkı maddesi olarak da kullanılabilir. Polimer çimento ve diğer maddelerle karıştırılarak ıslak topraklar için toprak şartlandırıcı kompozit oluşturulabilir. Bu kompozitler doğrudan toprağa karıştırılarak topraktaki suyu jel haline getirip aynı zamanda üzerine kurulması gereken inşaat temeli için katı bir zemin oluşturur. Çok ince öğütülmüş süper absorban polimerin beton formüllerine ilave edilmesi sertleşmiş betonun gücü ve dayanıklılığını da artırır [4].

### 2.5.5 Elektronik ve Kablolama

Süper absorbanların şişme özellikleri aynı inşaat yapılarındaki sızdırmazlık uygulamalarındaki gibi iletişim kablolarını suyun vereceği hasarlara karşı korumakta da kullanılmaktadır. Su sızıntıları fiber optik kabloların ve güç iletim hatlarının performansın zayıflatmaktadır. Suyu bloke eden bantlar suyun kablonun içerisine nüfuz etmesini engellemektedir. Esnek su engelleyici bantlar süper absorban polimerin uygun bir bağlayıcı karıştırılarak örgüsüz kumaş üzerine yayılması yoluyla üretilmektedir. Alternatif olarak süper absorban polimer bütül kauçuğu ve bir çözücü ile birlikte karıştırılarak poliester bant üzerine kaplanabilmektedir. Bu bantlar kablo üzerindeki plastik örtünün altında kablo yalıtım tabakasının üzerine sarılarak kullanılmaktadır (Şekil 2.6). Kablonun dış örtüsünde oluşabilecek herhangi bir su sızıntısıyla, su absorban bant'a rastlayacak ve absorban bant şişerek dış örtüde meydana gelen çatlağı mühürleyecektir.



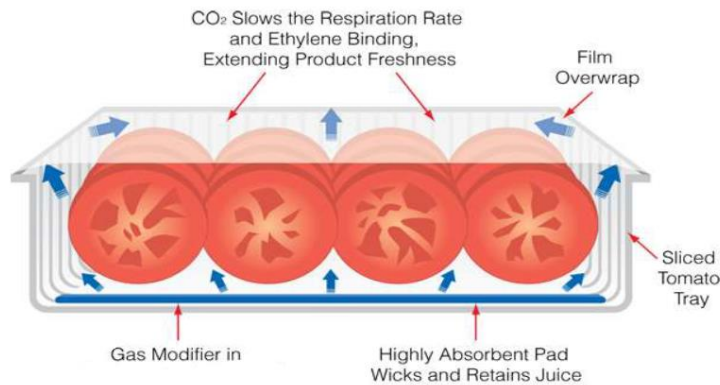
Suyla Şişebilen Polimer Bant

Şekil 2. 6 SAP Kablo uygulaması

Kablolar deniz suyu veya çift değerlikli katyonlar içeren yeraltı sularına maruz kalabileceği için bu tür kablolarda kullanılan süper absorbanların karboksilik asit gruplarından ziyade sülfonat fonksiyonel grupları içermesi tercih edilmektedir [4].

### 2.5.6 Gıda Ambalajları

Süper absorbanlar için bir diğer Pazar ise gıda ambalajı pazarıdır. Bu ambalaj sisteminde süper absorban polimerler gıda sularını veya çiğ tavuk, kabuklu deniz canlıları ve diğer et ürünleri gibi gıdaların suyunu veya donmuş gıdaların çözülürken saldıkları suyu absorblarlar (Şekil 2.7). Dondurulmuş süper absorban polimer jeller kuru soğutma ortamı olarak da kullanılabilir. Suyla şişmiş jel sağlam plastik bir torba içerisine konular ve dondurulduktan sonra bozulabilen gıdaların soğuk tutulmasına yardımcı olur (Şekil 2.8).



Şekil 2. 7 Domates dilimleri için SAP içeren gıda ambalajının yapısı

Sıvı suyu emebilme özelliklerine ek olarak süper absorban polimerler buhar fazındaki suyu absorbe ederek de ortamdaki nemin ayarlanabilmesinde kullanılabilir. Gerçekte süper absorbanlar gram başına silika jelden daha etkili bir şekilde nemli havadaki su buharını absorblayıp sonra geri salabilirler [4].



Şekil 2. 8 Jel içeren buz torbaları

### 2.5.7 Sensörler

Süper absorban jellerin şişebilmesi, mekanik modülleri, kauçuğumsu karakterleri ve pH, iyonik kuvvet ve su içeriğine karşı hassasiyetleri onları çeşitli algılama sistemleri için uygun hale getirmektedir. Sawahata ve ark. polielektrolit esaslı ve basınca duyarlı bir anahtar geliştirmiştir. Jelin bir kısmına mekanik bir gerilim uygulayarak yumuşak jelde birkaç mili volt elektrik potansiyeli oluşturulabilmektedir. Oluşan potansiyel jelin gerilmiş ve gerilmemiş kısımları arasında oluşmuştur. Burada kullanılan hidrojel de N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) ile çapraz bağlanmış akrilik asit (AA) ve akrilamidin (AM) kopolimeridir. Jeli bir miktar bozarak (deforme ederek) pH da küçük değişikliklerin oluşması sağlanabilir. Jeldeki fonksiyonel grupların iyonlaşmasının bir sonucu olarak bu küçük pH değişiklikleri elektrik potansiyelinin oluşmasına neden olmaktadır. Jele kablolar bağlayarak deforme olmuş ve olmamış jel kısımları arasında oluşan elektriksel bir sinyal (sonrasında yükseltilerek) yoluyla bir foto diyot aydınlatılabilir. Diyottan yayılan aydınlatmanın şiddeti jeldeki mekanik deformasyonun büyüklüğüne bağlıdır.

Algılayıcı bir anahtar olarak (detection switch) şişmiş polielektrolit jelin yüksek iletkenliğinden yararlanarak su-algılayıcı cihazlar geliştirilmiştir. Kuru polimer elektriği iletmez ve bu durumda jel açık anahtarı temsil eder, fakat şişmiş jel (kapalı anahtar) elektriği iletir ve elektrik devresini tamamlar. Oluşan jel iletkenliğinin büyüklüğü su absorpsiyonunun derecesini göstermektedir [4].

### 2.5.8 Sulu Atıkların Yönetimi

Atık sular insan faaliyetlerinin yaygın bir sonucudur. Bu atıklar çok miktardaysa, içindekiler çok tehlikeli ise bu atıklarla baş etmek çok zor olabilir. Sulu atıkların absorpsiyonu ve katılaştırılması bu atıkların taşınabilirliğini kolaylaştırmakla birlikte depolama, taşınma ve son bertaraf etme aşamalarında muhtemel sızıntılar yoluyla çevreyi kirletmelerini de azaltır. Sulu atık karışımları bir süper absorban ile birlikte muamele edilirse suları giderilebilir. Çok çeşitli atıklara bu şekilde muamele edilebilir örneğin, arıtma tesisi atıkları, temizlenmiş göl ve nehir dip çamurları ve hatta sıvı radyoaktif atıklar. Buradaki amaç sıvıyı jelleştirerek kauçuksu katı bir şekle sokup daha kolay müdahale edilebilir hale getirmektir (Şekil 2.9).



Şekil 2. 9 SAP tozu kullanarak sulu atıklara müdahale edilmesi

Endüstriyel atık uygulamaları için genellikle süper absorban polimer, çimentolar, killer ve bunlar gibi diğer kıvamlı kalınlaştırıcıların da yer aldığı formülasyonlarla birlikte kullanılmaktadır. Formülasyon ya doğrudan atığı içeren konteynır içerisine ya da atık kanalına eklenir ve süper absorban son şekli vermek için karıştırılıp pompalanır, konteynıra veya kalıba dökülür [4].

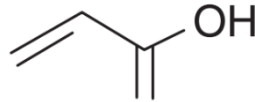
### 2.5.9 Diğer Uygulamalar

Süper absorbanlar çeşitli kozmetik uygulamalarında da kullanılmaktadır. Deriye sürülen krem emülsiyonlarında Carbopol 934'e (Kozmetikler için dallanmış poli(akrilik asit) kıvamlaştırıcı) ek olarak kullanılan çapraz bağlı süper absorban, süper absorban içermeyen emülsiyonlardan daha uzun süreli nemlendirme etkisi göstermektedir. İnce toz halindeki süper absorban talk ile birlikte yüz pudralarına da ilave edilmiştir. Bu toz terlemeyi absorbe ederek deriye iyice yapışarak daha uzun süreli bir etki sağlamaktadır. Diş dolgularında da az bir miktar süper absorban polimer bulunduğu açıklanmıştır. Dolgunun örtücü ve kapatıcı özelliklerinin çürük dolgusu ve kök kanal tedavisinde kullanılmasıyla performansının arttığı görülmüştür [4].



**POLİAKRİLAT ESASLI SÜPER ABSORBAN POLİMERLERİN KİMYASI****3.1 İlgili Monomer ve Özellikleri**

Akrilik asidin önemli özellikleri Çizelge 3.1 de verilmiştir. Bu monomere ek olarak, birçok çoklu-vinil monomerleri, süper absorbanlar için çapraz bağlayıcı olarak kullanılır, fakat bunların tanımlamaları ve seçilmiş özellikleri, çapraz bağlanma bölümünde tartışılmıştır [4].

**3.1.1 Akrilik Asit (Propenoik asit)**

Şekil 3. 1 Akrilik Asit

Akrilik asit,  $C_3H_4O_2$  kimyasal formülüne sahip renksiz bir sıvıdır. Akrilik asidin moleküler yapısı Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Bu sıvının karakteristik olarak keskin veya acı bir kokusu vardır. Su, alkoller, eterler ve kloroform ile karışabilir.

**3.1.1.1 Depolama ve Önleme (İnhibisyon)**

Önerilen koşullar altında depolandığında ve saklandığında düzgün bir şekilde inhibe edilen akrilik asit normal şartlarda, üretim tarihinden itibaren bir yıla kadar kararludur. Sıcaklık, inhibitör, çözünmüş oksijen veya kontaminasyon ile ilişkili olarak önerilen koşulların uygulanmaması, akrilik asitin güvenli saklama ömrünü önemli ölçüde

kısaltacaktır. Akrilik asit için en yaygın olarak kullanılan inhibitör, yaklaşık 200 ppm seviyesinde hidrokinonun monometil eteridir (MEHQ), bu da raf ömrünü, yani kendiliğinden polimerizasyonun gerçekleştiği süreyi uzatır. Bununla birlikte, raf ömrü artan sıcaklıkla katlanarak azalır. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklara maruz kalmaktan kaçınılmalıdır. Akrilik asidin kontrolsüz polimerizasyonu, ticari olarak satılan vinil tipi monomerlerin çoğundan daha hızlı ve şiddetlidir ve beraberinde önemli derecede gaz üreten ısı ve basınç çıkışı olur. Akrilik asit kullanıcıları toplu olarak yılda bir kez ciddi bir olay yaşamıştır [8].

MEHQ'nun etkili bir şekilde çalışması için çözülmüş oksijen varlığı gereklidir. Çözülmüş oksijen, karbon merkezli radikalleri oksijen merkezli radikallere dönüştürür; ki böylelikle MEHQ akrilik asidi stabilize etmek için yakalayabilir. Bu nedenle akrilik asit asla oksijensiz bir atmosfer altında kullanılmamalı veya saklanmamalıdır. Hacimce %5 ila %21 oksijenin içeren atmosfer gaz karışımı inhibitörün etkinliğini sağlamak için daima monomerin üzerinde tutulmalıdır (Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., 2013). Güvenlik ve kullanım bilgileri akrilik asit üreticilerinden temin edilebilir.

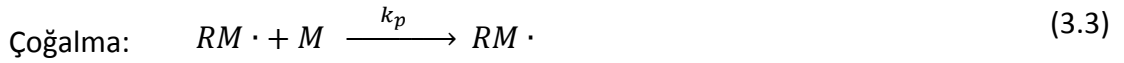
Çizelge 3. 1 Akrilik asidin fiziksel özellikleri [9]

Özellik	Akrilik Asit
Molekül Formülü	$C_3H_4O_2$
CAS Numarası	79-10-7
Molekül Ağırlığı	$72,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yoğunluk <sup>a</sup>	1,045 g/ml
Erime Sıcaklığı	13.5 °C
Kaynama Sıcaklığı <sup>b</sup>	141 °C
Sudaki Çözünürlüğü	Karışabilir
Buhar Basıncı <sup>c</sup>	6 mmHg
Refraktif İndex <sup>a</sup>	1,4185 $n_D$
Parlama Noktası, Cleveland open cup	68 °C

<sup>a</sup>25 °C'de, <sup>b</sup>1 atm, <sup>c</sup>30 °C'de

### 3.2 Tipik Serbest Radikal Polimerizasyonu Kinetiği

Bu tip polimerizasyonun kinetik şeması, başlatma, çoğaltma, zincir transferi ve sonlanma basamağı dahil olmak üzere diğer klasik vinil polimerizasyonların kinetiğine eşdeğerdir.



Monomer, başlama reaksiyonu (Reaksiyon 3.2) ve çoğaltma reaksiyonları (Reaksiyon 3.3) ile ortadan kalkar. Bununla birlikte, başlatma aşamasında tepkimeye giren monomer moleküllerinin sayısı, yüksek polimer üreten çoğaltma aşamasındaki monomerlerin sayısından çok daha azdır. Çok uygun bir yaklaşıma göre, başlama hızı ihmal edilebilir. Eşanlımlı olan polimerizasyon hızı ile monomerin kaybolma hızı basitçe Denklem 3.5 ile verilmiştir.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][RM \cdot] \quad (3.5)$$

Serbest radikaller çok reaktif türlerdir ve oluştukları kadar hızlı tüketilirler. Bu durum, genellikle, radikallerin derişiminin yatkın hal durumuna hızlıca ulaşmasıyla sonuçlanır. Yatkın hal durumunda  $[RM \cdot]$  monomer derişimi ile karşılaştırıldığında nispeten sabittir. 3.2 reaksiyonundan  $RM \cdot$ 'nin oluşum hızı ile 3.4 reaksiyonunun  $R_t$  sonlanma hızı dengelendikten sonra takip eden kinetik ifade yazılabilir.

$$\frac{d[RM \cdot]}{dt} = k' [R \cdot][M] - 2k_t [RM \cdot]^2 = 0 \quad (3.6)$$

Reaksiyon 3.2 ve başlatıcıdan radikalın oluştuğu bozunma reaksiyonu (Reaksiyon 3.1) arasındaki dengeden,  $R \cdot$  türleri kendi yatkın hal durumundadır.

Böylece,

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_d[I] - k'[R\cdot][M] = 0 \quad (3.7)$$

Ve

$$[R\cdot] = 2 \frac{k_d[I]}{k'[M]} \quad (3.8)$$

Denklem 3.6'da yerine konulup  $[RM\cdot]$  için çözülürse Denklem 3.9 elde edilir.

$$[RM\cdot] = \sqrt{\frac{k_d[I]}{k_t}} \quad (3.9)$$

Denklem 3.9, Denklem 3.5'de yerine konulursa Denklem 3.10'u elde ederiz.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \left(\frac{k_d[I]}{k_t}\right)^{1/2} \quad (3.10)$$

Böylelikle, tipik bir radikal polimerizasyonu için, monomer tüketim hızı, monomer için 1. Derece ve başlatıcı için  $\frac{1}{2}$  nci derecedendir.

### 3.3 Akrilik asit Açısından Serbest Radikal Polimerizasyonu Kinetiği

Ne yazık ki serbest radikal polimerizasyonu kinetik modeli, akrilik asit polimerizasyon hızı verilerine yeterince uymamıştır [10]. Aslında, polimerizasyon Monomer bakımından 3/2 nci dereceden ama başlatıcı için ise hala 1/2 nci derecedendir.

Bu şekilde monomere olan bağlılık için Cutie ve ark. [10] Makul bir açıklama getirmişlerdir. Burada Reaksiyon 3.11 ve Reaksiyon 3.12 kullanılmıştır.





Reaksiyon 3.12 de,  $2(R\cdot)_c$ , bir çözücü kafesinde tutulan iki radikal türü temsil eder. Bu kafes radikalleri monomer tarafından durdurulduğunda (Reaksiyon 3.12) polimerizasyon gerçekleşir. Denklem 3.5, Denklem 3.13'deki çoğalma ifadesiyle sonuçlanır ki bu ifade de hızın gözlemlenen derişime olan bağıllığını tanımlar:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left( \frac{k_x k_d}{2k_t k_{d'}} \right)^{1/2} [M]^{3/2} [I]^{1/2} \quad (3.13)$$

### 3.4 Akriklik asit ve Tuzlarının Polimerizasyonu

Akriklik asit ve akrilat esaslı süper absorbanlar, sulu çözelti içinde veya çeşitli çapraz-bağlayıcı maddeler kullanılarak akriklik asit ve tuzlarının serbest radikal polimerizasyonu ile bir süspansiyon sisteminde hazırlanır. Çözelti ve süspansiyon sistemi birçok ortak özelliği paylaşır ve her iki sistemde monomerler suda çözünür ve polimerizasyon serbest radikaller tarafından başlatılır [11], [12]. Başlatıcı türü ve derişimi, monomer derişimi ve çapraz bağlayıcı tipi, su kalitesi, monomer nötralizasyon derecesi, reaksiyon sıcaklığı, monomerlerin nisbi reaktivitesi ve bazı katkı maddeleri hepsi önemli faktörlerdir. Ek olarak, oksijen polimerizasyon için güçlü bir engelleyicidir (inhibitör) ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için azot veya karbon dioksit gibi inert bir gazla yıkama yapmak önemlidir [13].

#### 3.4.1 Başlatma

Başlatma, birincil radikallerin üretilmesi ile başlayan ve başlatıcı radikalleri oluşturmak üzere bu radikallerin monomerin karbon-karbon çift bağına katılmasıyla neticelenen bir reaksiyon dizisidir [14].

Klasik olarak, başlama adımı sadece radikal polimerizasyonu oluşturan zincir reaksiyonunda ilk adım olarak düşünülmüştür. Her ne kadar polimerizasyon kinetiğinin belirlenmesinde, başlangıç hızının ve etkinliğinin son derece önemli olduğu bilirse de,

genel olarak polimer özelliklerinin yorumlanmasında sürecin ayrıntılı mekanizmasının göz ardı edilebileceği düşünülmüştür. Dahası, başlama adımının zincirin bütününden daha farklı yapısal birimlerin oluşmasına yol açmasına rağmen, başlatıcıdan türeyen grupların kesri toplam madde ile karşılaştırıldığında önemsiz gözükmektedir [14].

Başlatıcı maddenin verimi, oluşan radikal sayısının, oluşturulan polimer zincirlerinin sayısını yansıttığı bir ölçektir. Vinil polimerizasyonları için tipik başlatıcı verimi 0,6 ile 1,0 arasındadır. Açıkça verimlilik 1,0'ı geçemez ancak birkaç nedenden ötürü bu rakamın altına düşebilir, bunlardan en önemlisi, yeni üretilen serbest radikallerin birbirinden tam olarak ayrılmaları için zaman bulamadan önce yeniden birleşme eğilimidir. Bu olgu "kafes etkisi" olarak adlandırılır [15].

Başlatıcı olarak, birçok bileşik kullanılır ancak aşağıdaki gibi genel bir sınıflandırma yapabiliriz: azo bileşikleri, peroksitler, çok fonksiyonlu başlatıcılar, fotokimyasal başlatıcılar, redoks başlatıcılar ve termal başlatma.

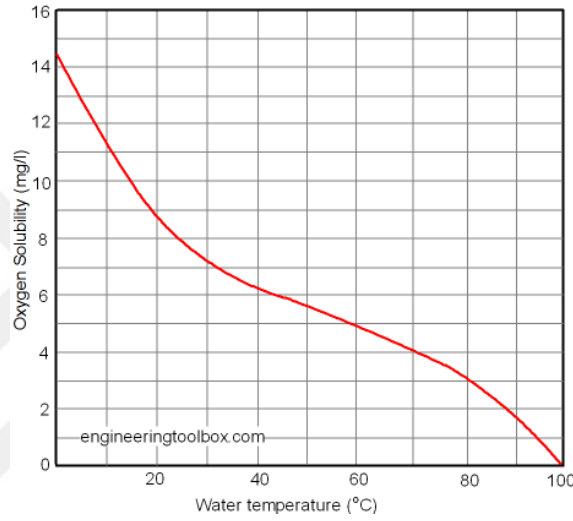
Redoks başlatma, çok geniş bir sıcaklık aralığında makul hızlarda radikal üretimi sağlanmasıyla avantajlıdır, belirli bir redoks sistemine bağlı olarak 0–50 ° C ve hatta daha düşük sıcaklıklarda başlatma gerçekleşebilir. Bu, polimerizasyon sıcaklığı için termal başlatıcıların ısıyla parçalanmasından çok daha fazla seçim özgürlüğü tanır [16].

Pek çok yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu, polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılabilen radikaller üretir [17]. Bazı redoks polimerizasyonları termal olarak başlatılabildiği gibi fotolitik olarak da başlatılabilir. Bu amaçla, kısmi ya da bütün olarak inorganik ve organik bileşikler dahil çok geniş yelpazede redoks reaksiyonları kullanılabilir. Bazı redoks sistemleri indirgeyici ve yükseltgeyici arasında doğrudan elektron transferini içerirken, diğerleri indirgeyici-yükseltgeyici komplekslerinin ara oluşumunu içerir; sonuncusu bazı durumlarda yük transfer kompleksleridir [16].

Persülfatlar, vinil monomerlerin radikal polimerizasyonunda kullanılan ve en iyi bilinen inorganik peroksitlerdir. En yaygın, bir termal başlatıcı veya redoks sistemindeki bir bileşen olarak kullanılırlar [14].

### 3.4.2 Su Kalitesi ve Oksijenin Etkisi

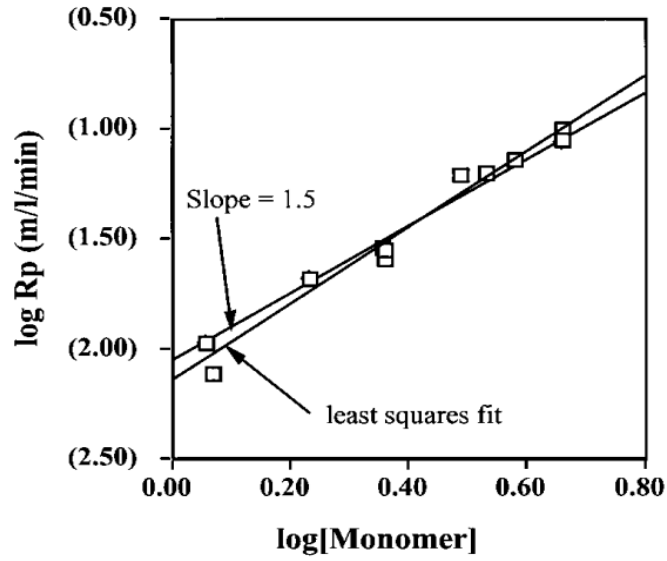
Bilindiği gibi sulu çözelti hazırlamak için kullanılan deiyonize suda çözülmüş olan oksijenin serbest radikal polimerizasyonlarında oluşan radikalleri söndürdüğü için (radical scavenger effect) uzaklaştırılması çok önemlidir. Bu olumsuz etkinin bertaraf edilebilmesi için azot veya argon gazı gibi inert gazlar sudan geçirilerek suda çözülmüş oksijen uzaklaştırılabilir, ancak bu yöntem, çok uzun zaman alması, çok miktarda inert gaz kullanılması gerekliliğini de beraberinde getirmektedir. Aynı zamanda bu yöntemin etkinliği de kesin olarak belirlenmemektedir.



Şekil 3. 2 Farklı sıcaklık değerlerinde suda çözülmüş oksijen miktarları

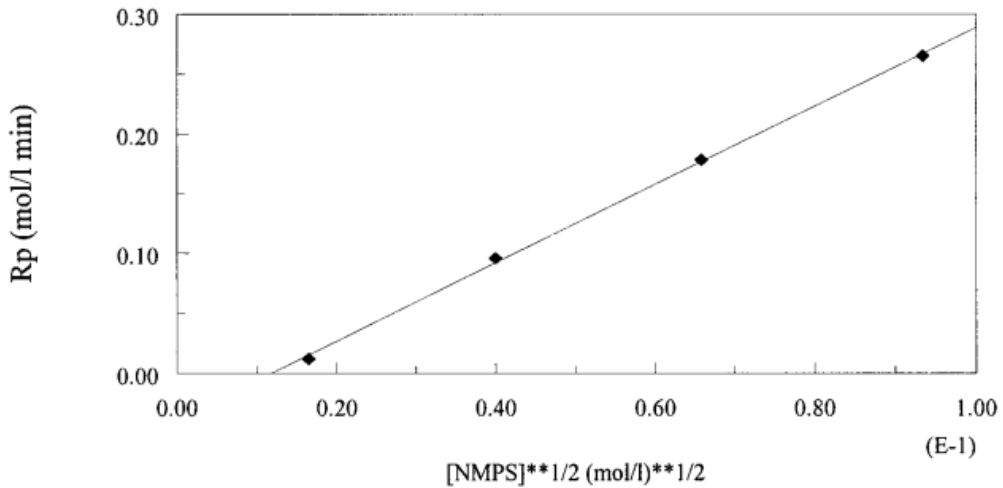
### 3.4.3 Monomer Derişimi

Daha önce belirtildiği gibi (Bölüm 3.3) en basit radikal polimerizasyon kinetik modeli, monomerde birinci dereceden ve başlatıcıda yarım dereceden bir hız bağıntısına yol açar. Ancak bu model, Cutie ve ark. tarafından gösterilen akrilik asidin polimerizasyon hızı verisine yeterince uymamıştır [10]. Gerçekte, polimerizasyon, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4' de gösterildiği gibi sırasıyla monomerde 3/2. dereceye yakın, fakat hala başlatıcıda yarım derecededir.



Şekil 3. 3 Monomer derişiminin, 55 °C'de ve %65 nötralizasyondaki akrilik asitin polimerizasyonunda başlama hızına etkisi [10]

Radikal hareketlilik ve dolayısıyla jel etkisinin doğası ve boyutu, çözelti derişimine göre değişir, polimerizasyonun kinetik özellikleri, başlangıçtaki monomer derişimine ( $[M]_0$ ) güçlü bir şekilde bağlıdır. Isı salınımının başlangıç hızı ve dolayısıyla izotermal olmayan reaksiyon davranışının önemi de  $[M]_0$  'a bağlıdır [18].



Şekil 3. 4 Polimerizasyon başlangıç hızının sodyum persülfat derişiminin kareköküne bağlılığı [10]

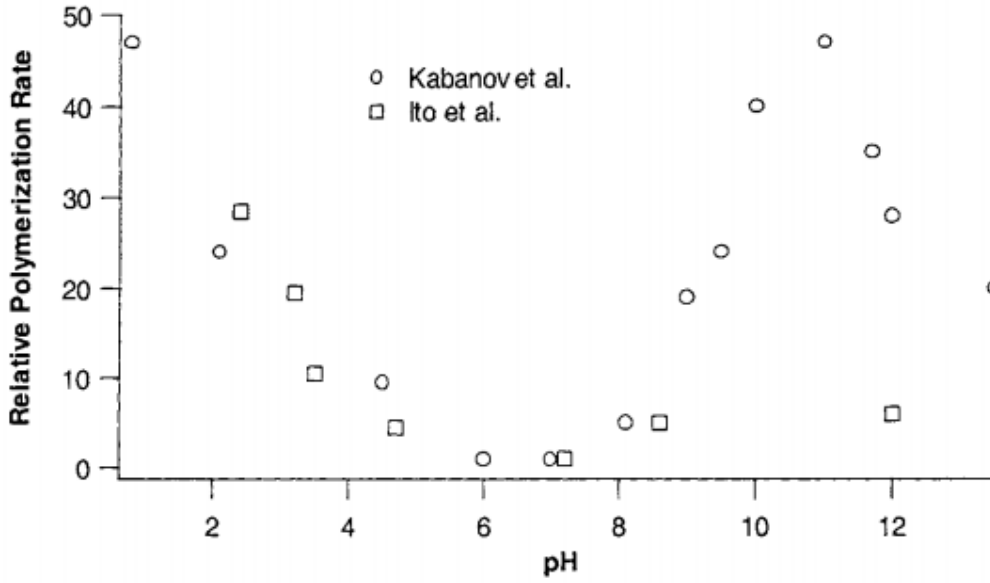
AA reaksiyon sisteminin kinetiği oldukça karmaşıktır, çünkü aşırı yüksek veya aşırı düşük pH haricinde, AA monomeri hem iyonlaşmamış asit formunda hem de iyonize metal tuzu formunda bulunur. Böylece, çapraz-bağlayıcı monomer yokluğunda bile AA

polimerizasyonu, akrilik asit ve metal akrilat komonomerleri göz önüne alındığında bir kopolimerizasyonudur. Belirli bir pH'da komonomerlerin nispi derişimleri (nötralizasyon derecesi), Henderson-Hasselbach denklemiyle açıklanmaktadır, bu denklem pKa'sı bilinen bir bileşen için kısmi iyonlaşma  $\alpha$ 'yı çözelti pH'sına bağlamaktadır [18].

$$\text{pH} \cong \text{p}K_a + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (3.14)$$

Seyreltik sulu çözeltilerde asidik monomerin (akrilik asit ve metakrilik asit) polimerizasyon hızları pH-bağımlıdır. Her iki monomer için polimerizasyon hızı düşük pH da yüksektir; pH 6–7 değerinde hız çabucak minimuma düşer ve akabinde akrilik asit için pH 10 ve metakrilik asit için 12 de maksimuma yükselir (9–13). Yüksek tuz veya monomer derişimlerinde, 6–7 pH aralığında minimum polimerleşme hızı daha az belirgindir. 6–7 pH aralığında gözlenen minimum hızın genellikle anyonun (eksi iyon) serbest asitten daha yavaş çoğalma hızına sahip olmasından ötürü olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, pH arttıkça, yüklerin itmesiyle (kolombik itme) desteklenen radikal anyonlarının sonlanma hızı azalacağı için polimerizasyon hızı artar. Hem polimerizasyon hızının pH ile birlikte artması hem de ilave edilen tuz ile pH 6-7 arasında hızın dengelendiği durumlar için alternatif bir açıklama olarak, zincir ucundaki iyon çifti radikallerinin oluşum hızının serbest asit monomerlerinkine benzer olduğu varsayılmaktadır [19].

Bu polimerizasyonla ilgili çok sayıda kinetik çalışma yapılmıştır, ancak mekanistik sorular devam etmektedir. Bununla birlikte, çeşitli kaynaklardan elde edilen deney sonuçları, (Ito ve ark. ve Kabanov ve ark. [20]) Şekil 3.5'te görüldüğü gibi pH'nın açık etkisini göstermektedir, alınan sonuçlar ortadaki bölgede bir düşüş ile birlikte nispeten düşük ve yüksek pH değerlerinde yüksek polimerizasyon hızı ve yine çok yüksek pH'da ise yeniden bir düşüş göstermektedir. Bu önemlidir çünkü ana ticari ürünlerin pH'sı kişisel bakım ürünlerinde ciltle temas ettiği için nötr pH civarındadır. Bu noktaya ulaşmak için zaman içinde iki farklı yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar ya ön-nötralizasyon (monomerin nötralizasyonu) yada son-nötralizasyon (polimerin nötralizasyonu) [13].



Şekil 3. 5 pH'nın akrilik asidin polimerizasyon hızına etkisi [20]

#### 3.4.4 Son Reaksiyonlar ve Katkılar

Akrilik asit polimerlerinin reaksiyon sonrası son Çapraz bağlanması genellikle mevcut birçok asit grubunun esterleştirilmesi yoluyla gerçekleşir. Bu iş için alkilen karbonatlar ile birlikte, hem gliserin hem de polietilen glikol kullanılmıştır. Yüksek aktiviteli epoksi bileşikleri de kullanılmıştır, özellikle etilen glikol diglisidil eter (EGDGE) bunlardan birisidir. Son-polimerizasyon çapraz bağlanmasının bir başka yöntemi, polikarboksilatların çok değerlikli katyonlar ile birlikte kullanılmasıdır. Organik polikatyonlar da kullanılmıştır. Bu polimerizasyon sonrası çapraz bağlama teknikleri, sodyum poliakrilat dışında başka karboksilatlı polimerler için de kullanılabilir ve daha sonraki bölümlerde özel olarak bahsedilecektir [13].

Şimdiye kadarki tartışma boyunca, jel parçacığının monolitik olduğu, yani çapraz bağlanma yoğunluğunun ve diğer morfolojik özelliklerin parçacık boyunca eşit olduğu varsayılmıştır. Bölüm 3.4.7'de daha ayrıntılı olarak tartışılacağı gibi, mevcut süper absorban ürünler tipik olarak yüzeye yakın kısımlarda daha yoğun çapraz bağlıdır. Önceki bölümde sözü edilen polimerizasyon sonrası çapraz bağlama teknikleri, bu çapraz bağlanma yoğunluk farkını elde etmek için sıklıkla kullanılmaktadır [13].

Bu geliştirilmiş polimerlerin üretimi genellikle kurutulmuş ve boyutlandırılmış polimerin bir katkı maddesi ile karıştırılmasını ve ardından ilave bir reaksiyon adımının

gerçekleştirilmesini gerektirir. Örneğin, bir şerit karıştırıcısına %0,001 ila %10 arasındaki bir oranda polihidrik alkoller eklenmiş ve disk kurutucu ya da benzer bir cihaz içinde ısıtılmıştır. Bu teknolojinin yüksek hızlı çırpıcı karıştırıcılara uyarlaması da yapılmıştır. Bu reaktiflerin jel parçacığına nüfuz etmesi gerektiğinden, az miktarda suyla ıslatılması gereklidir; herhangi bir suyun bir süper emici maddeye ilavesi genellikle yapışkanlığa yol açar ve bu nedenle, tipik olarak bir alkol veya bir sulu tuz çözeltisi gibi başka bir madde, çapraz bağlayıcı madde ile birlikte eklenir. Bu maddeler, reaktantın eşit dağılımını kolaylaştırmak için şişmeyi bastırır veya en azından yavaşlatır. Glisidil bileşikleri ve alkilen karbonatlar, hali hazırda yüzey çapraz bağlayıcıları olarak belirtilmiştir. Burgert ve ark., yüzey işleme eklenmeden de özelliklerde benzer bir iyileşme göstermiştir [13].

Süper absorbanların geliştirilmiş performansının yararlı bir ölçüsü, Bölüm 4.3.3.2'de açıklanan Yük Altında Absorbsiyon (AUL) testidir [13].

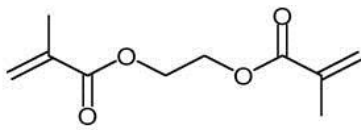
#### **3.4.5 Kütle Çapraz Bağlanma**

Süper absorban olarak kullanışlı olabilmesi için, doğrusal polimerler jel oluşturmak üzere çapraz bağlanmalıdır. Çapraz bağlama için iki genel yaklaşım vardır. İlk yöntem, polimerizasyon işlemi sırasında doğrudan bir jel oluşturmak üzere çoklu vinil gruplarına sahip ikinci bir monomer ile akrilik asidin kopolimerizasyonu yoluyla gerçekleştirilir. İkinci yöntem, bir polimerin, bir kauçuk sertleştirme reaksiyonuna benzer şekilde, iki-fonksiyonlu bir molekül ile reaksiyonu yoluyla çapraz bağlanmasıdır [4].

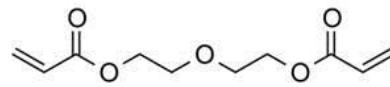
Tüm süper absorbanlar çapraz bağlanmış jellerdir ve jellerin yapısında çapraz bağların oluşturulması ve kontrol edilmesi, bu malzemelerin çalışılmasının esas amacını temsil eder. Ticari süper absorban maddelerin üretiminde, çapraz bağlamaya yönelik iki yaklaşım kullanılmaktadır, 1) çoklu vinil gruplarına sahip monomerlerin kopolimerizasyonu ile veya 2) reaksiyon sonrası, yani, hâlihazırda oluşturulmuş zincirlerin polimerizasyonundan sonra, bir kauçuk "sertleştirme " işlemine benzer şekilde kopolimerizasyonu ile. Toplam çapraz bağ sayısına dayanarak, eski strateji baskındır; polimerizasyondan sonra yapılan reaksiyonlar genellikle özellikleri geliştirmek için birkaç stratejik çapraz bağ eklemek için kullanılır. Hem bilimsel hem de

patent literatüründe sıklıkla geçen bazı kopolimerleşebilen çapraz bağlayıcılar Şekil 3.6'da gösterilmiştir [13].

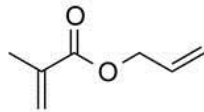
Küçük miktarlardaki çapraz bağlayıcılar, süper absorban polimerlerin özelliklerini değiştirmede önemli bir rol oynar. Süper absorban polimerlerde kullanılan ve kopolimerleşebilen çapraz bağlayıcılar için diakrilat esterleri ve allil metakrilat gibi iki-fonksiyonlu bileşiklerden, 1,1,1-trimetilol propantrilakrilat ve triallilamin gibi üç-fonksiyonlu bileşiklere ve tetraalliloksietan gibi dört-fonksiyonlu bileşiklere kadar değişen örnekler verilebilir [4]. Bu moleküllerin yapıları Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



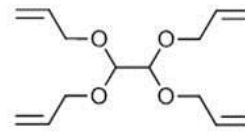
Ethyleneglycol dimethacrylate



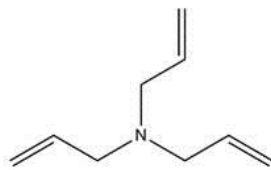
Diethyleneglycol diacrylate



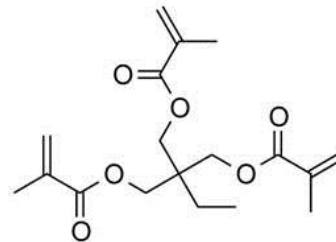
Allylmethacrylate



Tetraallyloxyethane



Triallylamine



1,1,1-trimethylolpropane triacrylate

Şekil 3. 6 Süper absorban polimerler için seçilen bazı vinil çapraz bağlayıcılar.

Süper absorban üreticileri ya akrilik asit çözeltisini polimerleştirmeyi seçer ve ortaya çıkan asidik jeli nötralize eder ya da polimerizasyondan önce monomeri nötralize ederler. Çeşitli ihtiyaçlar bu seçimleri etkiler ve sahip olunan teknolojiler de bu seçimlerde doğal olarak önemli bir faktördür. Genel olarak, "son-nötralizasyon" (polimerizasyondan sonra), hidrolize karşı kararlı olan çapraz bağlayıcıların

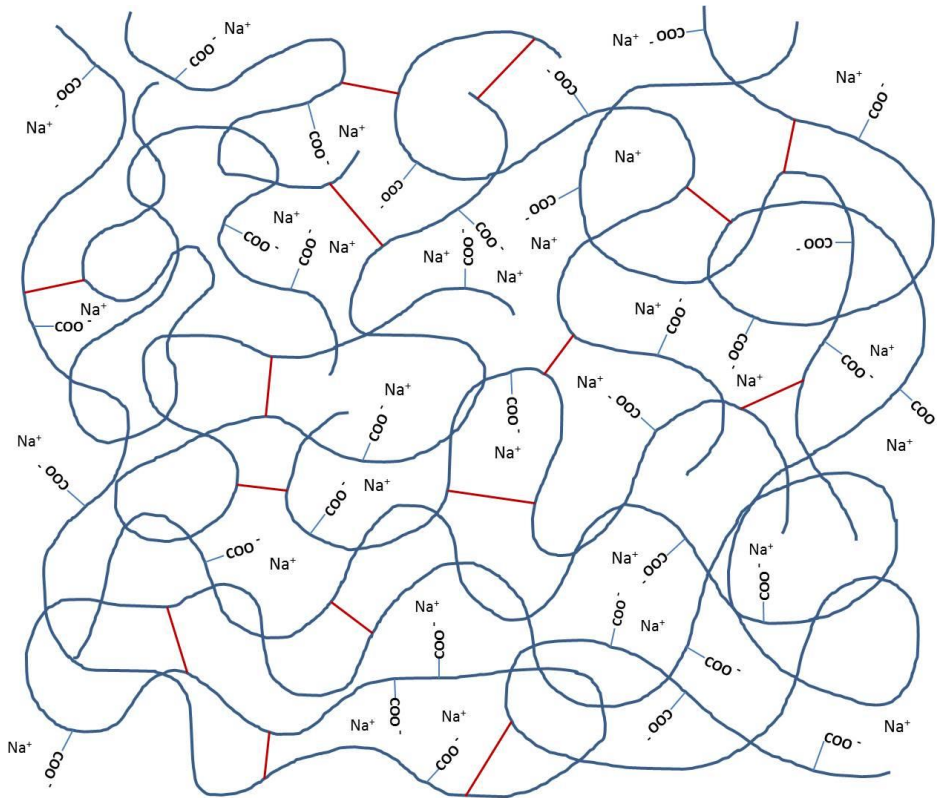
kullanılmasını gerektirir, ancak özellikle daha seyreltik çözeltilerde, tuzdan (Monomer tuzu) daha hızlı tepkimeye giren asidi polimerleştirmeye imkan verir. Nötrleştirici ajanı jelleşmiş reaksiyon karışımıyla etkin bir şekilde karıştırmak bir monomer çözeltisiyle karıştırmaktan biraz daha zordur. "Ön-nötralizasyon" (polimerizasyondan önce monomer olarak), daha basit bir işlemdir, ancak genellikle asitten daha yavaş polimerleşen bir monomer olan sodyum (veya potasyum) akrilat çözeltisinin polimerizasyonunu gerektirir. Yüksek iyonik kuvvetteki monomer karışımında organik çapraz bağlayıcıların çözünürlüğü de bir önemli bir husustur; Siddall ve Johnson, bu durumda yardımcı olması için dağıtıcı bir ajan olarak poli(vinil alkol) kullanmışlardır.

#### **3.4.6 Çapraz Bağ Yoğunluğu ve Absorbsiyon**

Bir süper emici polimerin jel hacmi, jele etki eden kuvvetlerin dengesi ile belirlenir. Hidrofillik ve yük yoğunluğu ne kadar büyükse, jel hacmi o kadar büyüktür. Bununla birlikte, örneğin çapraz bağlı poli(akrilik asit) tuzu gibi sabit bir kimyasal bileşime sahip olan jellerde (Şekil 3.7), çapraz bağ yoğunluğu ne kadar yüksekse, jel hacmi o kadar küçüktür. En yaygın olarak kullanılan poli(akrilik asit) tipi süper emici polimerler, polimerizasyon sırasında bir çapraz bağlayıcı madde eklenerek sentezlenir. Bu yöntemde çapraz bağlanma kimyasal çapraz bağlanmadır ve çapraz bağlanma yoğunluğu jel hacmini, jel mukavemetini ve ekstrakte edilebilir seviyeyi büyük ölçüde etkiler. Süper emici bir polimerin jel mukavemeti, o jelin basınç altında bozunmaya ve akmaya karşı göstermiş olduğu dayanımdır. Şişmiş süper emici bir polimerin kesme modülü, jel mukavemeti ile orantılı olduğundan, jelin mukavemetini değerlendirmek için kullanılır. Ekstrakte edilebilir seviye ise, jeldeki suda çözünebilen çapraz bağlanmamış polimerik kısmın jelin toplam ağırlığına oranıdır [6].

Çapraz bağlayıcı maddenin miktarını azaltarak, süper emici polimerlerin jel hacmi arttırılabilir. Bununla birlikte, çapraz bağ yoğunluğunun azaltılması, jel mukavemetini de azaltır ve ekstrakte edilebilir seviye artar. Gerçek uygulamalarda süper emici polimerlerin şişmesi serbest değildir, ancak basınç altında gerçekleşir. Düşük jel mukavemetine sahip olan bir jel basınç altında bozunma ve akma eğiliminde olacağı için istenmeyen "jel bloğu" oluşumuna yol açar. Süper emici bir polimer şiştiğinde, şişmiş parçacıklar deforme olur ve bu deformasyon tanecikler arasındaki boşluğu

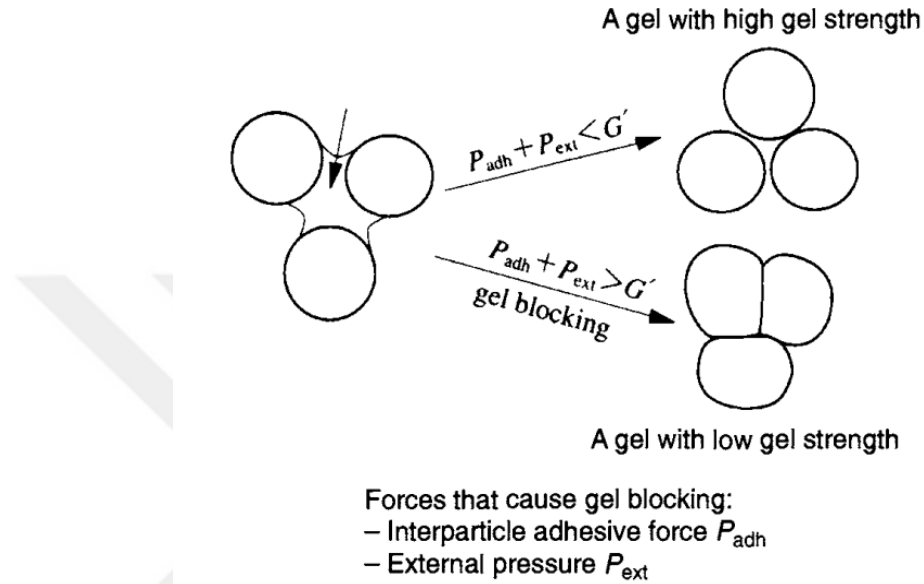
giderir. Sonuç olarak, sıvının bu boşluklardan geçişi Şekil 3.8’de gösterildiği gibi olacaktır. Süper emici bir polimerde yüksek ekstrakte edilebilir düzeydeki çapraz bağlanmamış ve suda çözünebilir bileşenler, sıvının özelliklerini değiştirebilir ve jel parçacıkları arasındaki yapışmayı arttırabilir bu da düşük emilim oranına ve düşük verimliliğe yol açar. Hijyenik ürünlerde kullanılan süper emici polimerler için, sadece jel hacmi değil, aynı zamanda yük altında yüksek emicilik, yüksek jel mukavemeti ve düşük ekstrakte edilebilir bir seviye gereklidir. Bu nedenle, çapraz bağ yoğunluğunun jel



Şekil 3. 7 Üç boyutlu ve çapraz bağlı poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat)

hacmi üzerindeki etkisi, yük altında emicilik ve ekstrakte edilebilir seviye aktif olarak değerlendirilir. Örneğin, çapraz bağlayıcı bir madde olarak trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) kullanılarak akrilik asit tuzunun polimerizasyonu literatürde bildirilmiştir [21]. Bu durumda, yük altındaki emicilik arttırılabilir, ancak jel hacmi, çapraz bağlayıcı maddenin artan derişimi ile büyük ölçüde azalmıştır. Perklorat gibi yükseltgeyici bir maddenin çapraz bağlayıcı madde ile birlikte jel hacmi üzerindeki etkisi de bildirilmiştir [21]. Arttırılan çapraz bağlayıcı ile jel hacminin düşürülmesinin yükseltgeyici bir madde ile engellenebileceği bilinmektedir. Elde edilen polimer 1 ila 60 dakika boyunca 170 ila 250 °C’de ısıtılırsa, yük altındaki emicilik daha da geliştirilebilir. Teoride, çapraz

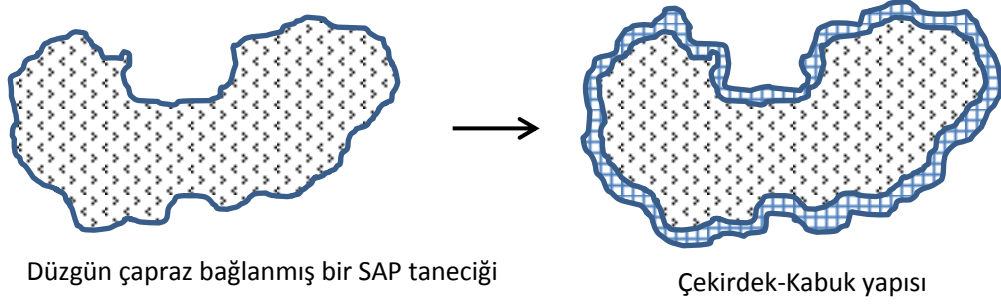
bağlayıcı maddelerin miktarını ve ekstrakte edilebilir seviyeyi azaltmak için ultra yüksek molekül ağırlıklı polimerleri sentezlemek mümkündür. Bu ifadeyi destekleyen ultra yüksek molekül ağırlıklı poli (2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit) (poli-AMPS)'nin mükemmel su emilimi hakkında bir rapor vardır. Ancak, bu konuda başka bir rapor bulunmamaktadır [6].



Şekil 3. 8 Süper absorban bir polimerde Jel bloğunun oluşumu [6]

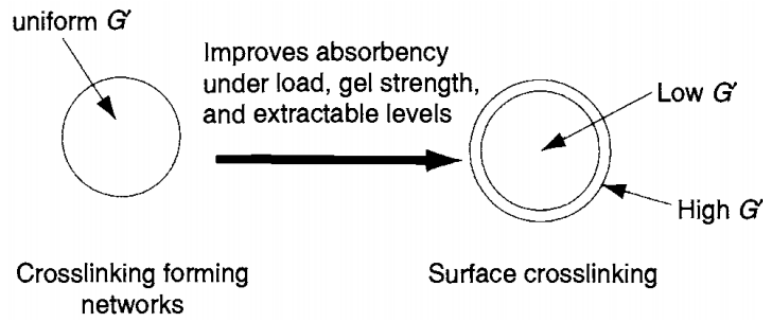
### 3.4.7 Yüzey Çapraz Bağlanma ve Absorbsiyon

Süper emici polimerlerin yüzey çapraz bağlanması, emiciliği geliştirmek için genel bir yöntem olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Şekil 3.9'daki temsili çizimde gösterildiği gibi, yüzey çapraz bağlama, bir jel taneciğinde düşük çapraz bağ yoğunluğunda (düşük jel mukavemeti) olan bir çekirdek, yüzeyde ise yüksek çapraz bağ yoğunluğuna (yüksek jel mukavemeti) sahip bir kabuk oluşturur. Sonuç olarak, yük altındaki emicilik, ekstrakte edilebilir seviye ve jel mukavemeti gibi özellikler geliştirilebilir.



Şekil 3. 9 Yüzey çapraz bağlanma işlemi yapılmış bir SAP taneciğinin öncesi ve sonrası temsili gösterimi

Yüzey çapraz bağlayıcı maddeler olarak sıklıkla kullanılan bileşikler, polihidroksi, epoksi ve poliamin bileşikleridir. Daha özel olarak, örneğin, dietilen glikol, gliserol ve etilen glikol diglisidil eter kullanılır. Özellikle, gliserol güvenli ve ucuz olduğu için yaygın olarak kullanılır. Bir çapraz bağlayıcı maddenin jel parçacıklarına derin nüfuz etmesini önlemek için, çapraz bağlayıcı türü, miktarı ve çapraz bağlama işlemi dikkatli bir şekilde seçilmelidir. Yüzey çapraz bağlaması için seçilen maddenin miktarı genellikle süper emici polimerin %0,5 ila %3'üdür. Yüzey çapraz bağlama, çapraz bağlanmış poli(akrilik asit) tuzundan yapılmış jel parçacıkları üzerine bir yüzey çapraz bağlama maddesinin püskürtülmesi, ardından 10 ila 30 dakika boyunca 150 ila 200 ° C'de ısıtılmasıyla gerçekleştirilebilir [6].

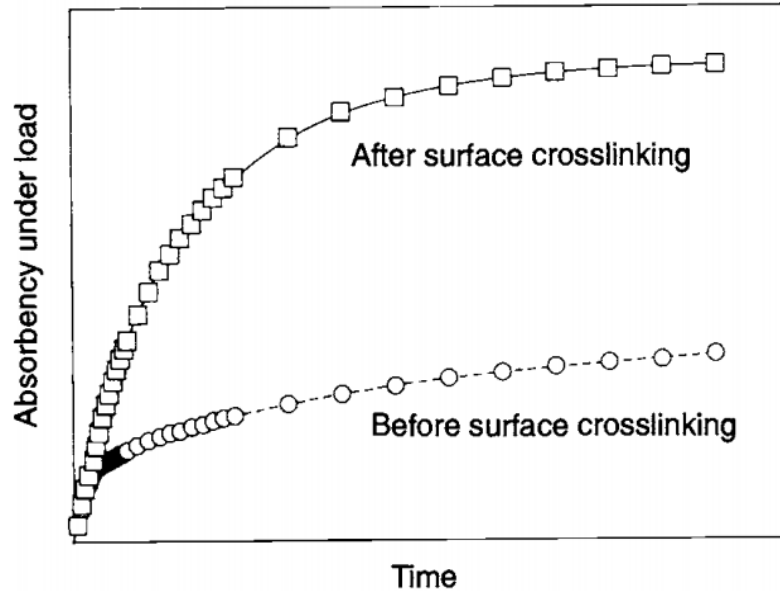


Şekil 3. 10 Süper absorban bir polimerin yüzey çapraz bağlanması [6]

Yüzeyi çapraz bağlanmış süper emici polimer, yüksek bir jel mukavemeti ve düşük ekstrakte edilebilir seviye sergiler. Bu nedenle, parçacıkların birleşmesi (agregasyon) en aza indirilebilir. Sonuç olarak, yük altında emilim hızı yüksektir ve yüksek emicilik elde edilebilir.

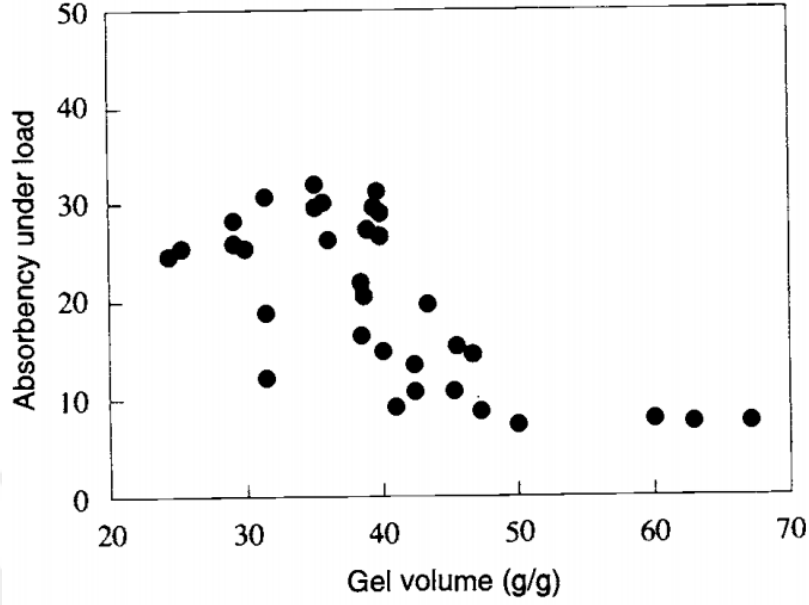
Şekil 3.11, yüzey çapraz bağlanmasından önceki ve sonraki yük altında absorpsiyon değerlerini göstermektedir. Genel olarak, yüzey çapraz bağlanmış süper emici polimer, jel hacminde 2 ila 5 g kadar azalma gösterir. Bununla birlikte, yük altındaki emicilik büyük ölçüde gelişmiştir. Artan emiciliğin jel mukavemetindeki ve ekstrakte edilebilir seviyedeki iyileşmeye bağlı olduğu düşünülmektedir. Son zamanlarda, gözenekli bir süper-emici polimer için yüzey çapraz bağlama maddesi incelenmiştir [22]. Gözenekli süper emici polimer, akrilik asit/akrilik asit tuzunun (30/70), çapraz bağlayıcı olarak triarilamin ve bir şişirme ajanı olarak sodyum karbonat kullanılarak polimerleştirilmesiyle hazırlanır. Yüzey çapraz bağlayıcı madde olarak, gliserol kullanılır. Yük altında emicilik ve jel mukavemeti önemli ölçüde iyileştirilmiştir.

Şekil 3.12, bildirilen bazı polimerler [23] için 4100 Pa yük altında, apsis üzerindeki jel hacmine karşı ordinat üzerindeki absorpsiyon değerlerini gösterir. Bu polimerlerin çoğunluğu, jel hacminden 5 ila 20 g/g civarında daha düşük olan, 10 ila 30 g/g arasında absorpsiyon gösterir. Ticari olarak temin edilebilen süper emici polimerler arasında, bu eğilimi gösteren pek çok polimer vardır ve bunlardan çok azı 60 g/g jel hacmine sahiptir. Bununla birlikte, bu azınlıktaki polimerler de yük altında 10 g/g gibi düşük emicilik sergilemektedir [6].



Şekil 3. 11 Yüzey çapraz bağlanmadan önceki ve sonraki absorpsiyon [6]

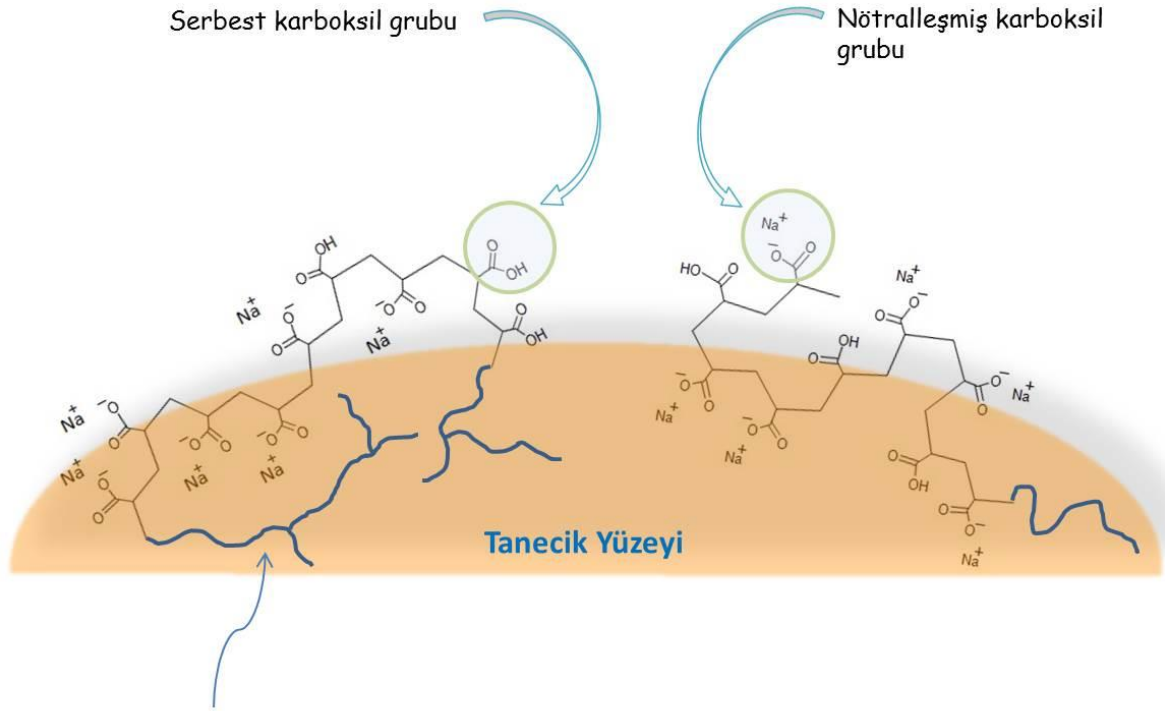
Tek kullanımlık çocuk bezleri için kullanılan süper emici polimerler, yük altında yüksek jel hacmine ve emiciliğe sahip olmalıdırlar.



Şekil 3. 12 Jel hacmi ve yük altında absorban [6]

#### 3.4.8 Yüzey Çapraz Bağlanma Reaksiyonları

Bir önceki bölümde belirttiğimiz üzere yüzey çapraz bağlanma reaksiyonları polimer taneciğinin absorpsiyon özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır ve yüzey çapraz bağlama, bir jel taneciğinde düşük çapraz bağ yoğunluğu olan bir çekirdek yüzeyde ise yüksek çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip bir kabuk oluşturur. Bu özellik istenmeyen jel bloğu olayının oluşumunu engellemek için kritik önemdedir. Poli(akrilik asit) esaslı bir jel taneciğinin yüzeyini çapraz bağlamak için çok çeşitli kimyasallar ve mekanizmalar kullanılabilir. Bu mekanizmalar genellikle yüzeyde serbest bulunan karboksilik asit gruplarının diğer çift fonksiyonlu moleküllerle olan reaksiyonuna dayanmaktadır (Şekil 3.13). Bunlardan bilimsel literatürde en yaygın olarak bahsi geçenleri aşağıda detaylı olarak reaksiyon mekanizmaları ile birlikte açıklanmıştır.

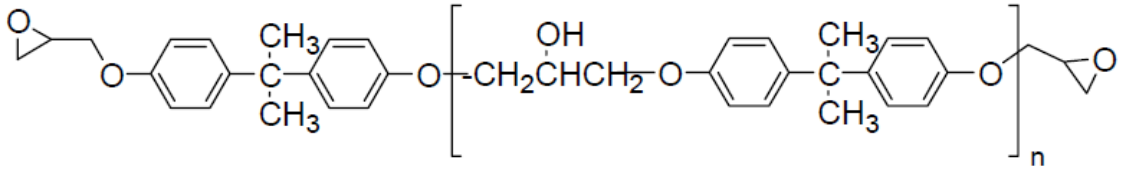


Çapraz bağlı Poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat) polimer zinciri

Şekil 3. 13 Poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat) boncuk taneciğinin temsili çizimi

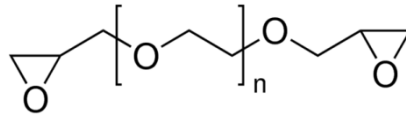
### 3.4.8.1 Çok Fonksiyonlu Epoksi Bileşikleri ile Çapraz Bağlanma

Epoksi bileşikleri polimer endüstrisinde ticari olarak önemli bir yer tutmaktadır. Bu bileşikler (reçineler) kaplamalar, yapıştırıcılar, laminatlar, dökümler, polimerik kapsüller (encapsulations), ve kalıplar gibi çok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Epoksi reçineleri diğer polimerlerden ayıran özellik onların mükemmel kimyasal dirençleri, mükemmel yapışma ve çapraz bağlanma açısından çok yönlü olmalarıdır. Kaplama uygulamalarında kullanılan epoksi reçinelerin neredeyse tamamı bisfenol A glisidil eter esaslı reçinelerdir (Şekil 3.14). Molekül zincirindeki tekrarlanan birime (n) ve molekül ağırlığına bağlı olarak katı ya da sıvı halde bulunabilmektedirler. Glisidil ester reçineleri ise genellikle glisidil metakrilat ester kopolimerleri olarak dış mekâna dayanıklı toz kaplamalarda kullanılmaktadır [24].



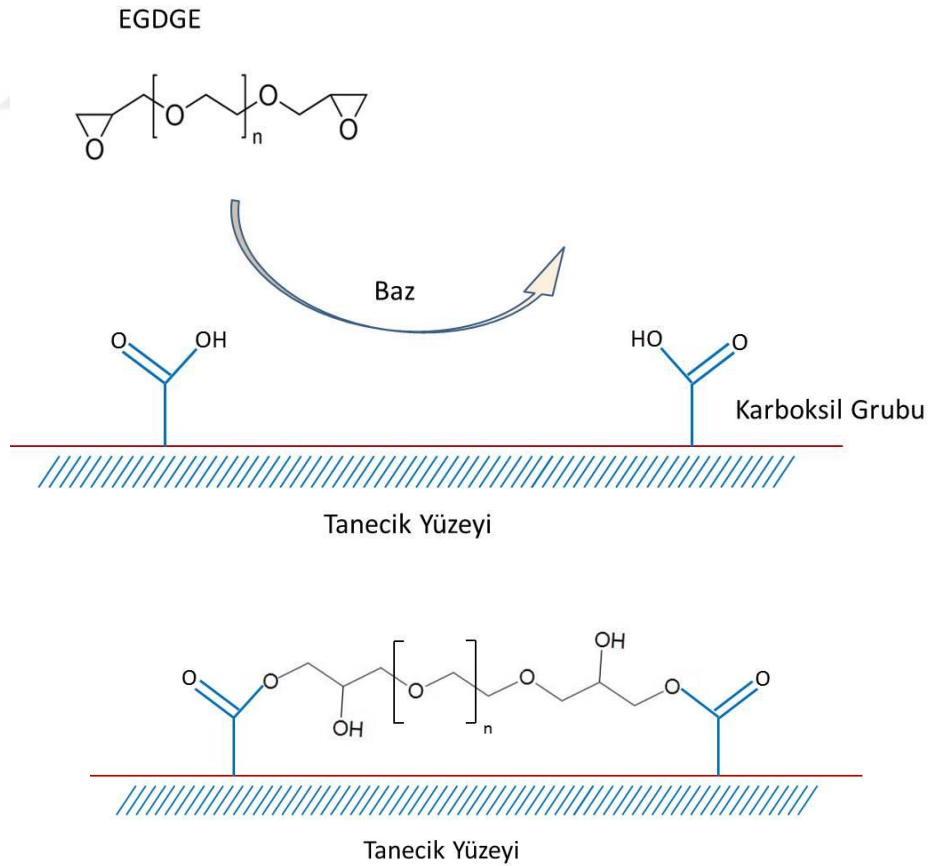
Şekil 3. 14 Bisfenol A glisidil eter

Süper absorban polimerlerde yüzey modifikasyonu için kullanılan epoksi bileşiği genellikle etilen glikol diglisidil eter veya polimerik yapıda olan polietilen glikol diglisidil eterdir (Şekil 3.15) [22], [25], [26].



Şekil 3. 15 Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether

Diglisidil bileşiklerinin polimer taneciği üzerindeki serbest karboksil gruplarıyla reaksiyona girebilmesi için katalizör olarak az miktarda bir baz kullanılır. Bazik katalizör ile birlikte reaksiyon hızlı bir şekilde yürür (Şekil 3.16).



Şekil 3. 16 Karboksil ve diglisidil bileşiği arasındaki reaksiyonun şematik gösterimi

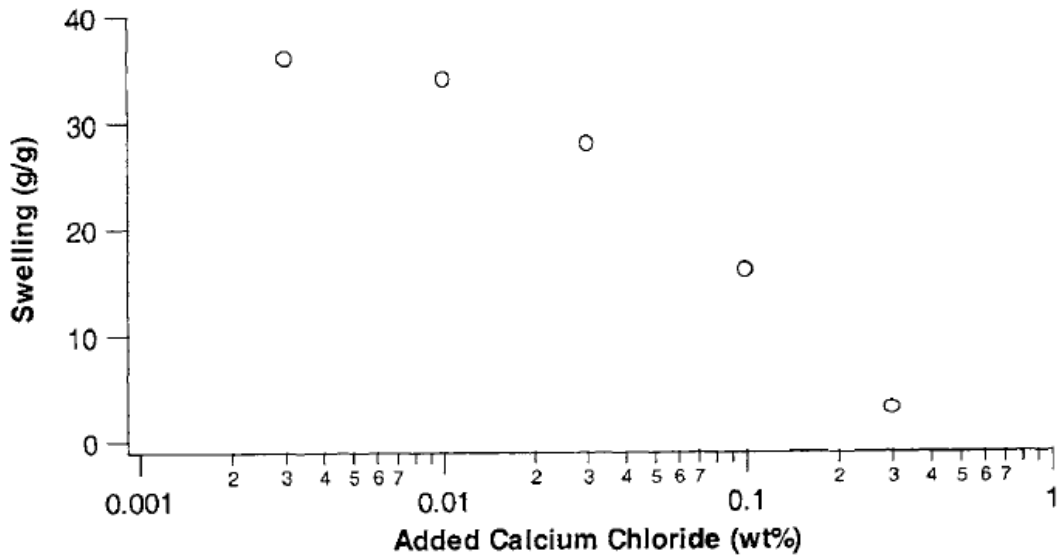
### 3.4.8.2 Metal Tuzları ile Çapraz Bağlanma

Çok değerli metal katyonları birden fazla sayıda karboksilik asit içeren polimer zincirleri ile etkileşime girerek en az bir adet çapraz bağ oluşturabilir. Örnek olarak kalsiyum iyonlarının varlığında poliakrilatların şişme kapasitesinde ciddi bir düşüş olduğu iyi bilinmektedir. Burada çok büyük bir ihtimalle sıvı içerisindeki çift değerlikli kalsiyum iyonları difüzyon ile jelin içerisine girerek aşırı çapraz bağlanmaya ve jelin çökmesine sebep olmaktadır [4].

Polielektrolitler aynı zamanda şelat yapıcı özellikleri olduğu için çok değerlikli katyonların varlığında şişme özellikleri önemli ölçüde azalmaktadır [13]. Aşağıdaki Şekil 3.17’de eklenen kalsiyum iyonlarının poliakrilat jelin şişmesine olan etkisini göstermektedir.

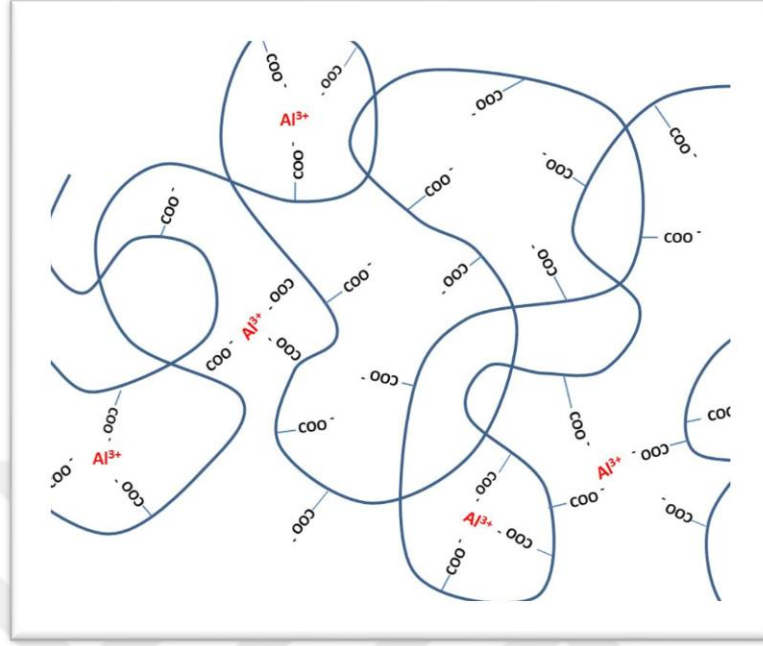
Polimerizasyon sonrası çapraz bağlayıcıların jelin tüm yüzeyi ile eşit bir şekilde temas etmesi gerekmektedir. Üç değerlikli metal iyonlarının difüzyon hızı çift değerlikli olanlardan daha yavaştır bu nedenle Alüminyum iyonları için bu doğal olarak biraz daha zordur.

Poli(sodyum akrilat) jellerin Alüminyum hidroksit,  $Al(OH)_3$ , ile yapılan kütle çapraz bağlanmasında fiziksel bir çapraz bağlanma olduğu (Şekil 3.18) ve Alüminyum hidroksit derişimi arttıkça jellerin şişmesinde ciddi oranda düşüş olduğu gösterilmiştir [27].



Şekil 3. 17 Eklenen kalsiyum iyonlarının çapraz bağlı poliakrilat jelin %0,9'luk NaCl çözeltisi içindeki şişmesine olan etkisi

Polikarboksilli polimerlerin Alüminyum iyonları ile yüzey modifikasyonu için ilk patentleme Ganslaw ve Katz tarafından 1977 yılında yapılmıştır [28].



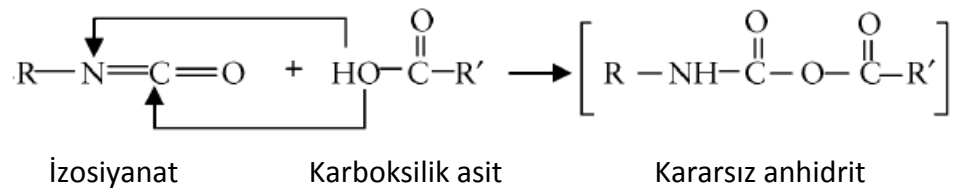
Şekil 3. 18 Alüminyum ile poliakrilik asit zincirleri arasındaki fiziksel çapraz bağlanma Alüminyum bileşiğinin kolay dağılımını sağlamak için alkol-su karışımı tercih edilmektedir. Jel taneciklerinin sulu Alüminyum çözeltisi ile birlikte yüzey uygulamasının jellerin yük altındaki emicilik özelliklerini geliştirdiği gösterilmiştir. Bu iyonik son yüzey işlemleri esas olarak oda sıcaklığında gerçekleşen işlemlerdir [4].

### 3.4.8.3 İzosiyanat Bileşikleriyle Çapraz Bağlanma

İzosiyanat veya poliizosiyanat bileşikleride yüzeyçapraz bağlanma reaksiyonları için kullanılabilen bileşiklerdir. Bu bileşikler her iki ucunda iki veya daha fazla -NCO grupları içerir ve bu gruplar poli(akrilik asit) esaslı jellerin yüzeyindeki karboksilik asit grupları ile reaksiyon vererek çapraz bağlanmaya neden olabilir. Bu tip diizosiyanat bileşiklerine örnek olarak 2,4-Toluen diizosiyanat, metil difenil diizosiyanat (MDI), polimerik MDI ve hegzametilen diizosiyanat (HDI) verilebilir.

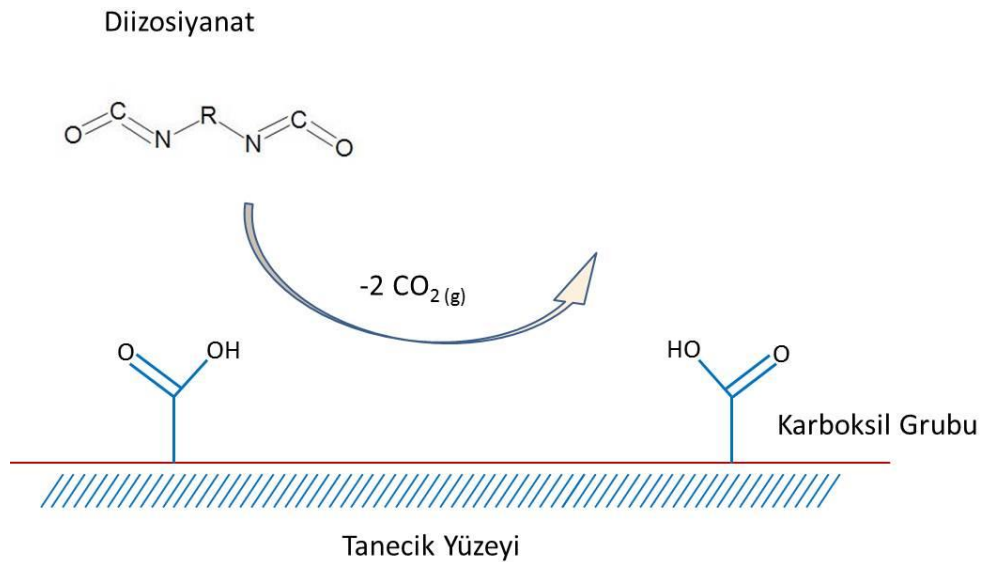
Aromatik izosiyanatlar amid oluşumunda alifatik izosiyanatlar kadar etkili bir şekilde reaksiyon vermezler [29]. Genel olarak karboksilik asitler izosiyanatlara karşı sudan ve primer alkollerden daha az reaktiftir. Reaksiyon bir tersiyer amin, birçok baz ve bazı

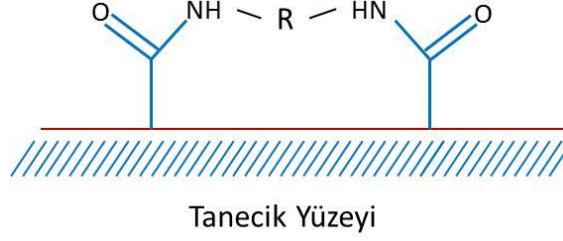
metalik bileşikler ile katalizlenebilir. Suyla olan reaksiyon gibi birinci katılma ürünü kararlı değildir ve kaderi asidin ve izosiyanat'ın yapısına bağlıdır [30].



Şekil 3. 19 İzosiyanat gruplarının karboksil gruplarıyla olan reaksiyonu

Alifatik izosiyanatlar ve alifatik asitler genellikle karbondioksit gazı çıkışıyla birlikte amid oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 3.19, Şekil 3.20).

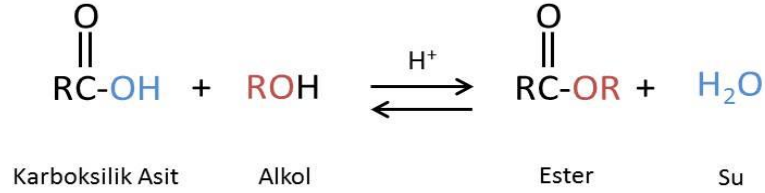




Şekil 3. 20 Karboksil ve izosiyanat grupları arasındaki reaksiyonun şematik gösterimi

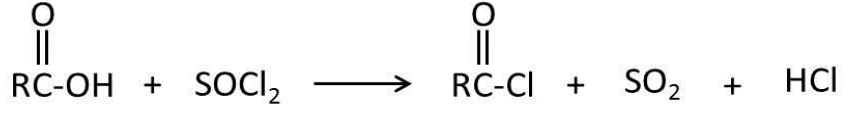
#### 3.4.8.4 Ester Oluşumu ile Çapraz Bağlanma

Bilindiği üzere asitlerle alkoller ester bileşikleri vermek üzere reaksiyona girerler. Ancak bu reaksiyon bir asit katalizörlüğünde yürür ve yan ürün olarak su çıkar. Asit katalizörlüğünde gerçekleşen esterleşme reaksiyonlarına Fischer Esterleşmesi denilmektedir (Şekil 3.21) [31]. Süper absorban polimerlerin üzerindeki karboksil gruplarını esterleşme yoluyla çapraz bağlamak da yaygın yöntemlerden bir tanesidir [4]. Genellikle diol, triol ve tetraol gibi çoklu hidroksil grupları içeren bileşikler bu iş için kullanılmaktadır. Esterleşme her ne kadar uygun bir yöntem gibi görünse de 150-200 °C gibi yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyması bir dezavantajdır.



Şekil 3. 21 Karboksilik asit ve alkol grupları arasındaki reaksiyonun şematik gösterimi

Karboksilik asitler ile alkollerin reaksiyonu için yüksek sıcaklık ve asit katalizörlüğü gerektiği için alternatif olarak karboksilli asitler daha reaktif olan açıl klorür bileşiğine dönüştürülerek alkoller ile (çok fonksiyonlu hidroksil bileşikleri) arasındaki esterleşme reaksiyonu oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda esterleştirilebilir (Şekil 3.23). Açıl klorür, karboksilik asidin tiyonil klorür (ya da ogzalil klorür) ile reaksiyonu sonucu elde edilebilir (Şekil 3.22) [31].



Karboksilik Asit

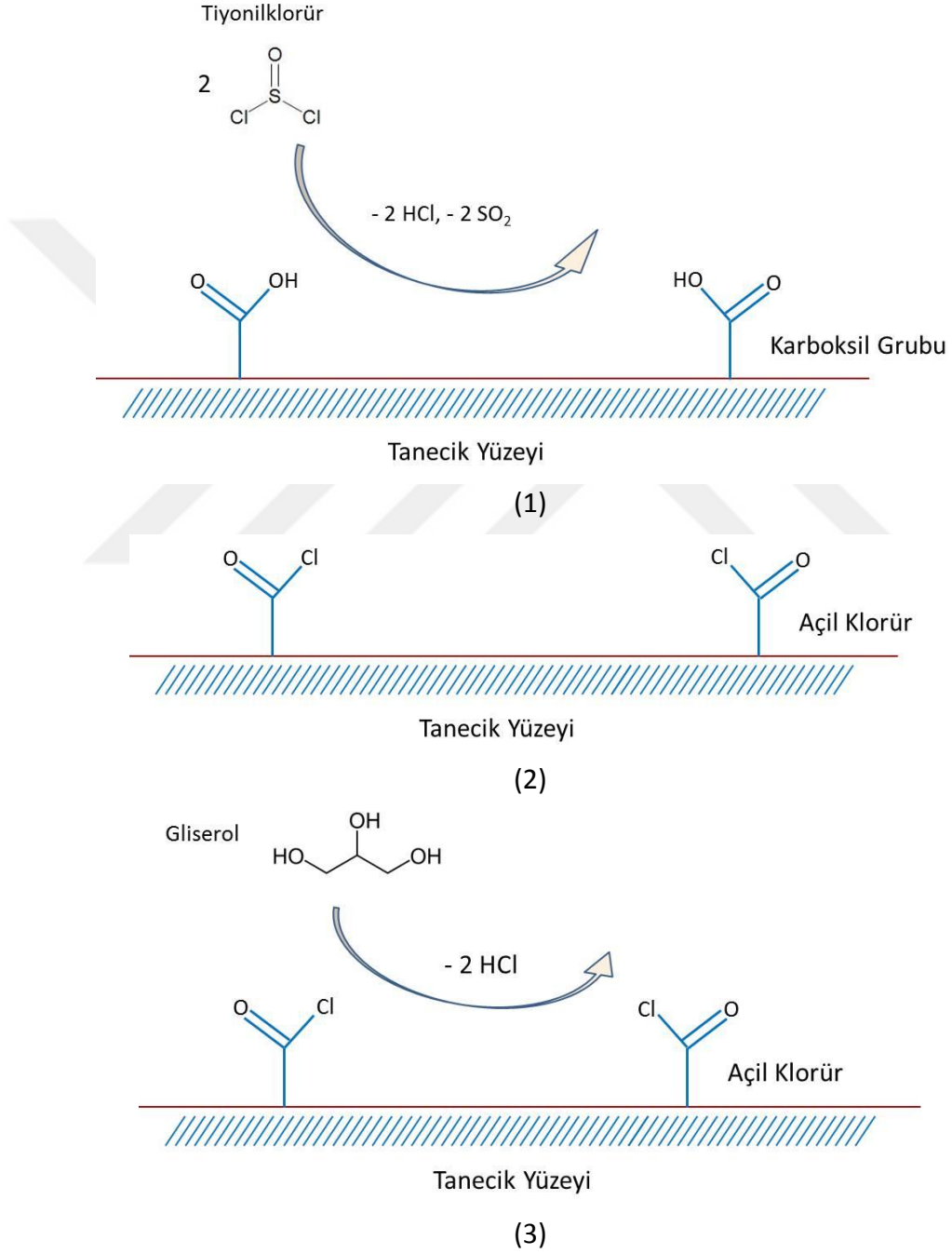
Tiyonil Klorür

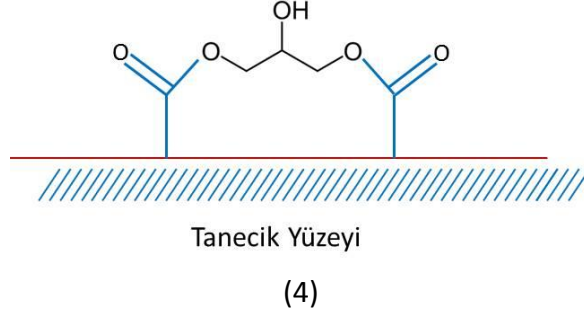
Açıl Klorür

Sülfür dioksit

Hidrojen Klorür

Şekil 3. 22 Karboksilik asit ve tiyonül klorür arasındaki reaksiyonun şematik gösterimi





Şekil 3. 23 Poliakrilik asit ve gliserol arasında açıl klorür oluşumu yoluyla gerçekleşen reaksiyonun şematik gösterimi (1)Tiyonil klorür ve karboksilik asit reaksiyonu (2) Açıl klorür oluşumu (3) Açıl klorür ile gliserol reaksiyonu (4) Ester oluşumu

#### 3.4.9 Tanecik Büyüklüğü ve Absorbsiyon

Yüzey çapraz bağlama olmaksızın bir süper emici polimerde, jel hacmi parçacık boyutundan etkilenmez. Aksine, yüzeyi çapraz bağlanmış jel, tanecik boyutu azaldıkça jel hacminde azalma gösterir. Yüzey çapraz bağlanma derecesi ne kadar yüksekse, bu eğilim o denli belirgindir. Yüzey çapraz bağlanmış polimerler için, parçacık boyutu azaldıkça yüzey alanı artar, bu da birim ağırlık başına artan çapraz bağlama derecesine yol açar. Bu muhtemelen jel hacminin düzenlenmesinin bir sonucudur. Parçacık boyutu dağılımı, jel hacmini önemli ölçüde etkilemez. Bununla birlikte, geniş tanecik büyüklüğü dağılımına sahip olan jeller, dar dağılımlı olanlardan daha zayıf sıvı geçişi özelliği göstermektedir ve bu da istenen bir özellik değildir. Tek kullanımlık çocuk bezleri için kullanılan parçacık boyutları genellikle 100 ila 800 µm aralığındadır [6].

#### 3.5 Akriklik Asit ve Kopolimerlerinin Polimerizasyon Yöntemleri

Yüzey Günümüzde akrilik asit esaslı süper emici polimerler başlıca iki yöntem, çözelti polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu ile üretilmektedir. Ticari olarak çözelti polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonuna göre üretilen daha büyük hacimler nedeniyle tercih edilen teknolojidir.

Kısmen nötralize ve çapraz bağlanmış akrilik asit esaslı süper emici polimerlerin sentezi ve kullanımı birçok incelemeye konu olmuştur [5], [32], [33], [34]. Ancak üretim süreçleri hakkında çok az bilgi verilmiştir.

### 3.5.1 Kütle (Yığın) Polimerizasyonu

Akrilik monomerlerin tersine, metakrilik esterlerin kütle polimerizasyonu, döküm kalıplama teknikleri ile imalat levhaları, çubuklar, borular ve kalıplama malzemelerin üretiminde çok önemlidir. Akrilatların kütle polimerizasyonunun üç önemli karakteristik özelliği vardır. İlk olarak, diğer monomerlerle karşılaştırıldığında polimerizasyon reaksiyonu sırasında nispeten yüksek ve güçlü bir hacim büzülmesi meydana gelir (Çizelge 3.2). Bunun üstesinden gelmek için ya "prepolimerler" (yani monomerleri içerisinde çözünmüş polimer çözeltisi, genellikle karışım istenen viskozite seviyesine gelinceye kadar kütle polimerizasyonu ile hazırlanır) kullanılarak veya çapraz bağlayıcı maddeler yoluyla düşük dönüşümde bile katı polimer ağları oluşturulur. İkinci olarak, polimerizasyon işleminde polimerizasyon ile birlikte ciddi oranda bir polimerizasyon ısı çıkışı olur bu ısı çıkışı akrilatlar için metakrilatlardan daha yüksektir (Çizelge 3.2). Bu nedenle, %20 ila %50'lik bir dönüşümden sonra ki bu da sistemde artan bir viskoziteye neden olur, jel veya Trommsdorff etkisi olarak bilinen büyük bir kendiliğinden hızlanma (autoacceleration) mümkün olabilir. Bu nedenle, kütle halinde polimerizasyon sırasında çok dikkatli bir şekilde ısıyı uzaklaştırmak için düzenleme gereklidir. Üçüncü olarak, yüksek dönüşümde, çözünmeyen ağ yapılarına giden, dallanma ve çapraz bağlanma reaksiyonları meydana gelebilir. Bunun nedeni, polimer zincirinden bir hidrojenin ayrılmasıyla oluşan zincir transferinden kaynaklanmaktadır, sonrasında zincirde dallanma oluşmakta ve iki dallanmış radikal birleşmektedir [35].

Çizelge 3. 2 Farklı metakrilatların büzülme (çekme) reaksiyon ısıları<sup>a</sup>

Methacrylates	Shrinkage/%	$\Delta H/(kJ/mol)$
Methyl	21.2	54.5
Ethyl	17.8	59.1
Butyl	14.3	56.6
Isobutyl	12.9	

<sup>a</sup> % çekme aşağıdaki formülü kullanarak hesaplanabilir:

$$\% \text{ çekme} = 100 \times (D_p - D_m) / D_p$$

( $D_m = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki monomer yoğunluğu;  $D_p = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki polimer yoğunluğu)

Kütle polimerizasyonu genellikle azo bileşikleri ve peroksitler gibi radikal başlatıcılar tarafından başlatılır; Bununla birlikte, metil metakrilat (MMA) ve oktilakrilatın kütle polimerizasyonunda termal olarak kendi kendine başlatılmasının bazı örnekleri açıklanmaktadır. Diels-Alder katılımını oluşturamayan MMA için, di-radikallerin termal başlatma mekanizmasında bir rol oynadığına inanılmaktadır [36], [37]. Akriyatların (levhalar, kalıplama malzemesi) kütle polimerizasyonu için farklı prosedürlere ait tarifler ve g-alkoksi-b-hidroksipropil akriyatların kütle polimerizasyonu literatürde [38] tanımlanmıştır. Kütle atom transfer radikal polimerizasyonu da [39] incelenmiştir.

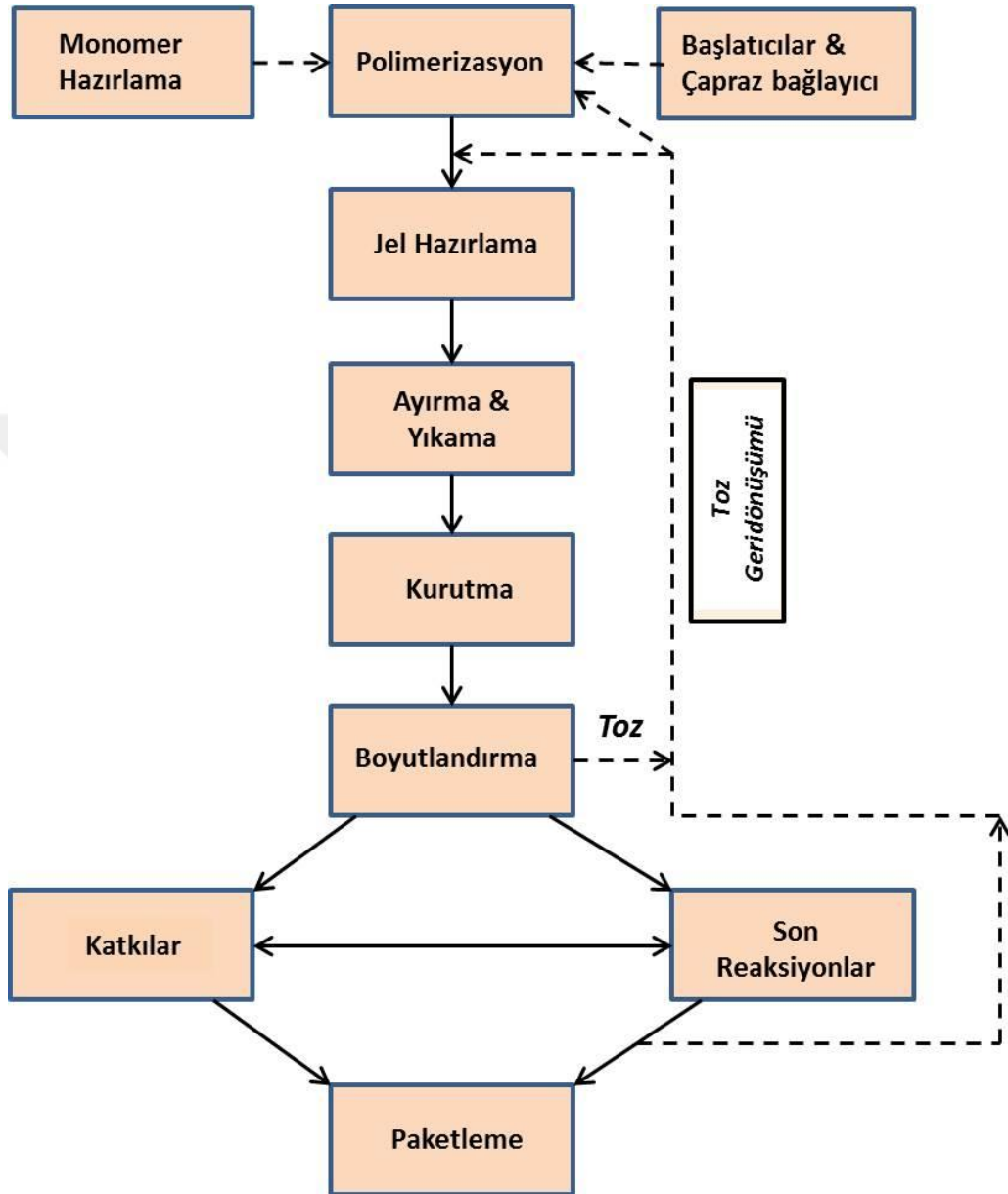
### 3.5.2 Çözelti Polimerizasyonu

Tipik olarak poliakrilat bir jelin hazırlanması, genellikle ağırlıkça %20 ila %40 oranında akrilik asit veya tuzlarını içeren sulu bir monomer karışımının ağırlıkça %1'inden daha az oranda uygun bir vinil çapraz bağlayıcı ile karıştırılması ile başlar [13].

Monomer karışımı ilk önce akrilik asit, su, çapraz bağlayıcı bir monomer ve bir baz ile hazırlanır ve daha sonra bir reaksiyon kabına aktarılır. Monomer karışımının inert bir gazla temas ettirilmesi, örneğin, azot ile baloncuklanma yoluyla, sıvıdan oksijeni uzaklaştırır. Serbest radikal başlatıcıların, örneğin sodyum persülfatın veya redoks çiftlerin, örneğin askorbik asit ve hidrojen peroksidin eklenmesi, monomer karışımının ısı çıkışıyla birlikte polimerize olmasına neden olur (~ 77,4 kJ/mol akrilik asit) [4].

Reaksiyon kayda değer bir ısı salar; viskozite hızla artar ve jel noktasına ulaşılır. Çapraz bağlama ve yüksek zincir molekül ağırlığının bir sonucu olarak sadece yüzde birkaç dönüşümde bile reaksiyon karışımı jelleşmeye başlar. Polimerizasyon işlemi sırasında, jel ya doğrudan kurutmak üzere küçük kauçuğumsu parçacıklara parçalanabilir ya da kurutmayı kolaylaştırmak için daha da küçültülebilir. Yüksek monomer dönüşümleri (% 90-95) 30 dakika gibi kısa reaksiyon sürelerinde elde edilir. Bununla birlikte, kurutulmuş ticari ürünlerde gerekli olan çok yüksek dönüşümü elde etmek için polimerik karışım reaktörde veya ayrı bir bekletme tankında yüksek sıcaklıkta uzun bir süre tutulur [4].

Şekil 3.24, genel çözelti polimerizasyonu prosesinin blok akış diyagramıdır ve belli başlı süper absorban polimer üreticilerinin hem ticari hem de laboratuvar uygulamasını temsil etmektedir.



Şekil 3. 24 Genel çözelti polimerizasyonu için blok akış diyagramı

Kütle polimerizasyonunun bazı genel dezavantajlarından dolayı (ısının uzaklaştırılması, hacimce çekme, çözünmeyen bir polimerin oluşumu, Trommsdorff etkisi gibi çok viskoz sistemlerdeki yan reaksiyonlar ya da polimere zincir transferi) birçok polimerizasyon işlemi bir çözelti içerisinde gerçekleştirilir. Hem monomer hem de polimer çözücü içinde çözünür olduğunda homojen bir polimerizasyon meydana gelir. Polimer çözücü içinde çözünmediğinde, işlem çözelti çökeltme polimerizasyonu olarak tanımlanır.

Diğer sıvı-katı heterojen polimerizasyon reaksiyonları veya süspansiyon ya da emülsiyon polimerizasyonu sistemleri gibi sıvı-sıvı sistemler daha sonraki bölümlerde açıklanacaktır. Literatürde akrilik reçinelerin sentezinde geleneksel çözelti polimerizasyonu ile çözelti çöktürme polimerizasyonu karşılaştırılmaktadır [40].

İnert çözücüler dahil homojen sistemlerde reaksiyon hızı, azalan monomer derişimi ile azalır. Çözelti çöktürme polimerizasyonunda, reaksiyon kinetiği homojen çözelti içindeki olduğu halinden sapabilir.

Hemen hemen her polimerizasyon sisteminde, çözücünün reaksiyonun seyri üzerindeki etkisi önemlidir. Böylece radikal polimerizasyonunda aktif zincir uçları ile zincir transfer reaksiyonları meydana gelir. Çözücü ayrıca anyonik polimerizasyonlarda ürünün stereo düzenini de (stereoregularitesini) etkileyebilir. Çözücülerin kaynama sıcaklığı aralıkları, monomerlerinkine ve başlatıcıların bozunma sıcaklığına uygun olmalıdır. Böylece genel polimerizasyon sıcaklıkları çoğunlukla 60 ve 120 °C arasındadır (çözücünün geri akışı altında) [35].

Sadece ilave hidroksi veya amino grupları nedeniyle suda orta derecede çözünürlüğu olan akrilik esterler değil, nispeten sudaki çözünürlüğu düşük olan (MMA: oda sıcaklığında 15 g / L) geleneksel akrilik monomerler de su içinde polimerleştirilebilirler [36]. Hidroksialkil akrilatlar ve metakrilatlar veya aminoalkil akrilatlar veya metakrilatlar gibi su içindeki orta derecede çözünürlüğe sahip akrilat monomerleri, çeşitli başlatıcı sistemler kullanılarak serbest radikal polimerizasyonuna uğrarlar. Her iki monomer sınıfı da literatürde incelenmiştir [41]. Anyonik başlatma, hem polar hem de polar olmayan çeşitli çözücülerde gerçekleştirilebilmiştir.

Ürünün ayrılması ve saflaştırılması, örneğin, bir polimerin çözücü olmayan maddenin eklenmesiyle çökeltilmesi yoluyla ya da çözücünün püskürtmeli kurutma ya da benzen, dioksan veya su içinde dondurarak kurutulması yoluyla gerçekleştirilir. Polimer çökeltme nicel olmalıdır. Bununla birlikte, 50'den az bir polimerizasyon derecesine sahip PMMA hala metanolde bile çözünebilmektedir; Bu nedenle düşük molar kütleli PMMA'yı çökeltmek için petrol eteri gereklidir [35].

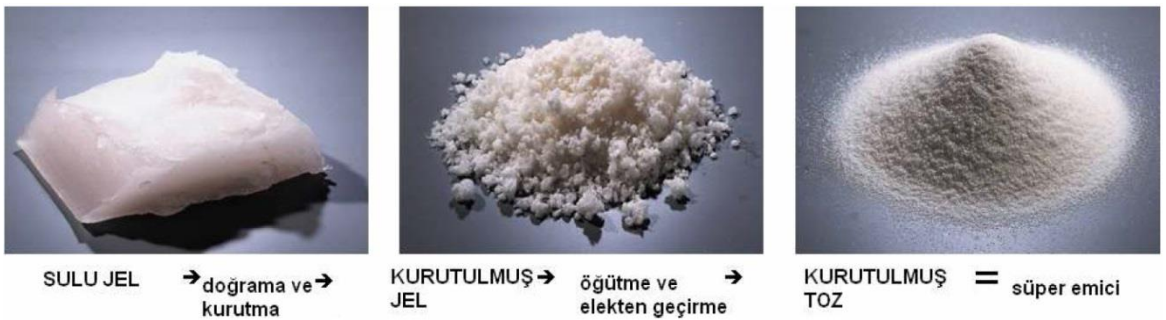
Endüstriyel işlemlerde, güçlü bir çözücü-polimer etkileşimine sahip olmak bazen avantajlıdır. Bu nedenle çözelti polimerizasyonu çoğunlukla, çözücünün mevcut olduğu

uygulamalar (örn. koruyucu kaplamalar, yapıştırıcılar ve viskozite ayarlayıcılar) için gerçekleştirilir [35].

### 3.5.2.1 Çözelti Polimerizasyonu Sistemleri

Çözelti polimerizasyonunda bileşenleri içeren karışım polimerizasyon ve beraberinde ısı çıkışıyla birlikte sulu jelatinimsi ve kauçuksu polimere dönüşür. Polimerin bu kauçuksu ve yarı katı yapısından dolayı bu işlem için gerekli olan reaktörler sıvı sistemler için kullanılan reaktörlerden önemli ölçüde farklıdır. Sıvı sistemlerde dikkate alınan en büyük zorluk reaktör içerisindeki karıştırma. Çünkü karıştırma ile reaktör içeriğindeki aktif maddelerin homojen olarak dağılması sağlandığı gibi karıştırma yoluyla eşit bir ısı dağılımı da sağlanmaktadır. Fakat jelleşme durumunda karışma gerçekleşmez. Yüksek monomer derişimi ve ortamdaki çapraz bağlayıcılar nedeniyle yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılır ve yüzde birkaç dönüşümden sonra jelleşme gerçekleşir. Reaksiyonun ısı üretimi ısı uzaklaştırma (soğutma) hızından yüksekse reaksiyon sisteminde sıcaklık artar.

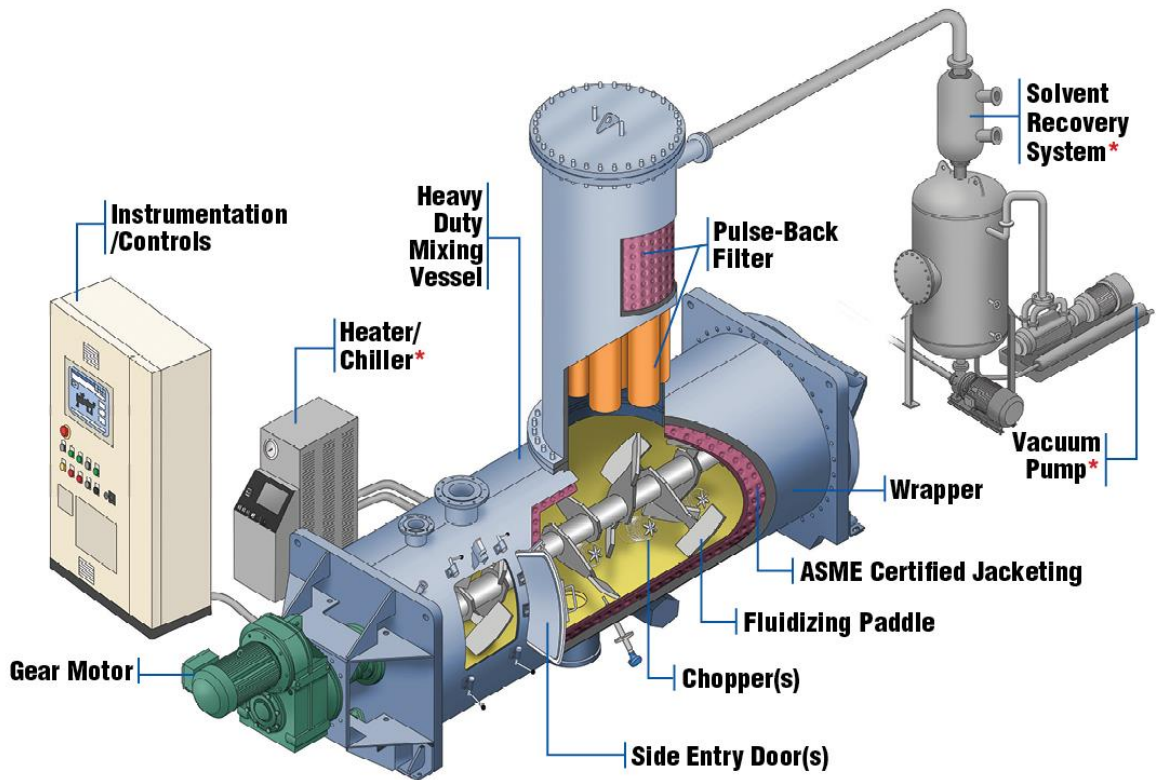
Akrilik asidin veya kısmi nötrale akrilik asidin adyabatik polimerizasyon reaksiyonları 10-30 dk gibi kısa bir zamanda yüzde birkaç dönüşümden %90 dönüşümün üzerine hızla çıkabilir. Bu nedenle nispeten büyük adyabatik sıcaklık artışlarıyla birlikte polimerin aşırı yüksek sıcaklıklarda bozunmasını engellemek için polimerizasyon sıcaklığını kontrol etmek ve etkili bir şekilde ısıyı uzaklaştırmak gereklidir. Fakat düşük dönüşümdeki jelleşme ısıyı uzaklaştırabilme kabiliyetini olumsuz etkilemektedir [4].



Şekil 3. 25 Çapraz bağlı bir süper absorban polimerin ürün haline getirilme aşamaları

Bu sorunun üstesinden gelmek için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan ilki düşük monomer derişimi kullanmaktır. Bir çalışmada ağırlıkça %20 akrilik asit kullanılmıştır. Bu nedenle açığa çıkacak ısı miktarını sınırladığı için uzaklaştırılması gereken ısı da

azalmış olmaktadır [25]. Diğer bir yöntemde hidrojel küçük parçacıklara parçalayan kesikli veya sürekli reaktör sistemleri geliştirilmiştir (Şekil 3.26). Bu sayede kauçuğumsu polimer parçalarından ısıyı uzaklaştırmak ve de reaktörden polimerin çıkarılması kolaylaşmıştır (Şekil 3.25). Bir başka yöntemde ise sürekli polimerizasyon sistemi geliştirilmiştir. Sürekli polimerizasyon yönteminde monomer hareketli bir kayış üzerinde polimerleştirilir. Polimer tabakasının kalınlığı 6-12 cm aralığında ve genişliği ise birkaç metre ölçüsünde olabilmektedir. Bu sayede daha ince ve geniş bir yüzeyden ısıyı kolaylıkla uzaklaştırmak mümkün olmaktadır [4].



Şekil 3. 26 Tek şaftlı ve kurutuculu yatay reaktörün şematik gösterimi (Eirich Machines Kataloğu)

Bazı polimerizasyon reaktörleri bir kısım detayları ile tanımlanmıştır. Bu reaktörlere örnek olarak dikey reaktörler [42] ve birkaç türdeki yatay reaktörler [43] verilebilir. Yatay reaktörler tek şaftlı ya da çoklu ve paralel karıştırıcılı şaftlı olabilmektedir (Şekil 3.26, Şekil 3.27). Dikey ve yatay reaktörler yüksek tork'lu karıştırıcılı sistemlerdir. İster tek şaftlı ister çift şaftlı reaktör olsun reaktörden çıkan jellerin prosten gelen su içeriğinin giderilmesi ve kurutulması gerekmektedir. Bunun için konveyör sistemli ve

sıcak havalı kurutucu fırınlar kullanılmaktadır (Şekil 3.28). Bu fırınların çıkışında aynı zamanda jel kırıcılar bulunmakta ve ön boyutlandırma yapmaktadırlar.

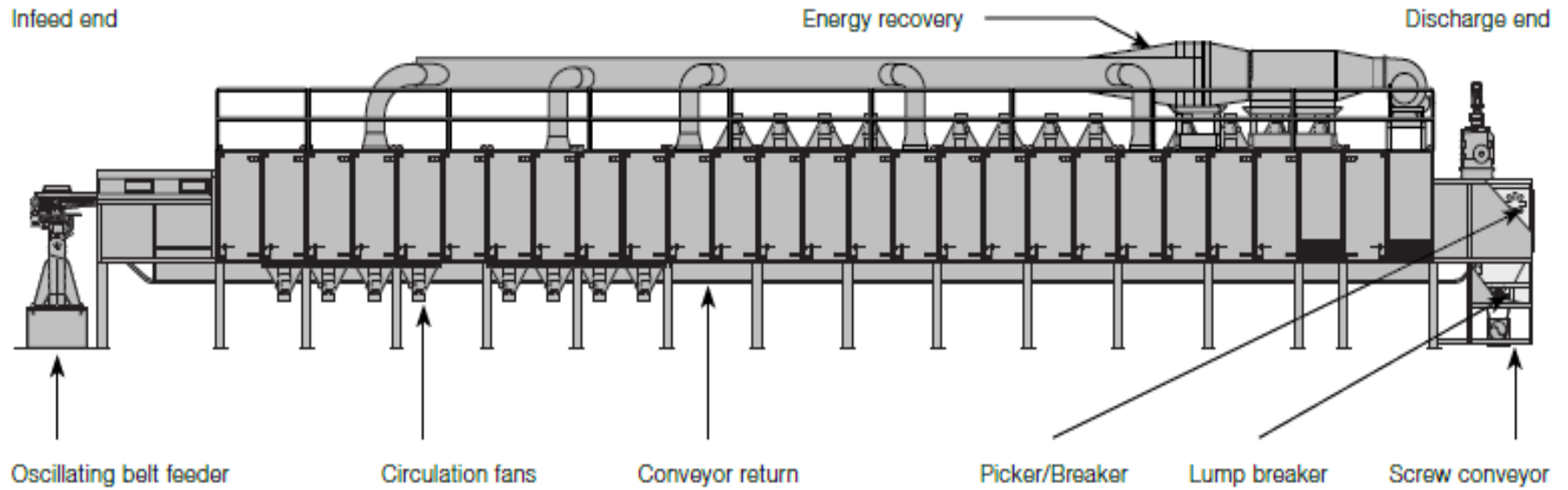


(a)



(b)

Şekil 3. 27 Yoğurucu reaktör (a) Tek şaftlı (b) Çift şaftlı



Şekil 3. 28 Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan jellerin kurutma düzeneği (Bühler Kataloğu)

### 3.5.3 Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu ilk kez 2. Dünya savaşı sırasında 1,3-bütadien ve stiren'den suni kauçuk üretmek için kullanıldı. Bu ise sentetik kauçuk endüstrisinin ABD deki başlangıcıydı. Emülsiyon polimerizasyonu hâlihazırda vinil asetat, kloropren, çeşitli akrilat kopolimerizasyonları, bütadienin stiren ve akrilonitil ile olan kopolimerizasyonları için yaygın bir üretim yöntemidir. Bu yöntem metakrilatlar, vinil klorür, akrilamid ve bazı florlu etilenler için de kullanılmaktadır [16].

Emülsiyon polimerizasyonunu genel olarak monomerlerin ya da monomer karışımlarının sulu sistemde polimerleşmesi veya kopolimerleşmesi yoluyla suda çözünmeyen ve birbirlerinden bağımsız olan polimer taneciklerinin oluşması şeklinde tanımlayabiliriz. Oluşan bu taneciklerin çapı 10 µm den daha küçüktür [44].

Emülsiyon polimerizasyonunun bazı ayırt edici avantajları bulunmaktadır. Emülsiyon sisteminin fiziksel hali (koloidal) prosesi kontrol kolaylığı sağlamaktadır. Isı ve viskozite problemleri kütle polimerizasyonunda olduğundan çok daha az önemlidir. Emülsiyon Polimerizasyonu sonucu oluşan ürün, lateks olarak adlandırılır, birçok durumda ek bir ayırma yöntemine ihtiyaç duymadan doğrudan kullanılabilir. Lateksin doğrudan kullanıldığı uygulamalara örnek olarak boyalar, kaplamalar, zemin parlaticıları verilebilir [16].

Suda çözünen, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin endüstriyel çapta üretimlerinde ters faz emülsiyon polimerizasyonu temel bir tekniktir ve temel araştırmalarda güncel bir yöntemdir. Teknik uygulamalardaki en önemli katkı ise gelişmiş proses takibidir (örn. Sıcaklık kontrolü) ve latekslerin düşük viskozitesidir. Örneğin ağırlıkça %3 sulu poliakrilamid çözeltisinin oldukça viskoz olmasına karşın poliakrilamid'in ağırlıkça %50 polimer dispersiyonu akışkan bir sıvıdır ve prosesi kolaydır [44].

Farklı emülsiyon tiplerinden dolayı, emülsiyonlar mikroemülsiyon, (makro)emülsiyon, miniemülsiyon olarak alt sınıflandırmalara ayrılmıştır. Bu sınıflandırma uluslararası bir grup araştırmacı tarafından yapılmıştır [45].

### 3.5.3.1 Mikro Emülsiyon Polimerizasyonu

Bu durumda ölçüt, emülsiyonlaştırıcı maddenin sınır ya da eşik miktarı (verilen organik ya da sulu faz için), termodinamik olarak kendiliğinden kararlı mikro emülsiyon oluşması için gerekli olan miktarın üzerindedir. Mikro emülsiyon polimerizasyonu sırasında polimerizasyon bu termodinamik olarak kararlı halde başlar. Başlama adımı bütün mikro damlacıklar içerisinde eş zamanlı başlayamayacağı için polimer zincirleri sadece bazı damlacıklarda oluşur. Termodinamik dengenin bozulması genellikle tanecik büyüklüklerinin artmasına yol açar [44].

Mikro emülsiyon ile emülsiyon polimerizasyonlarını ayıran anahtar özellik büyük monomer damlacıkların yokluğudur. Aynı bir monomer fazın yokluğunda şişmiş miseller içerisindeki monomerin kimyasal potansiyeli esas olarak sürfaktan (Yüzeyaktif) tek tabakanın eğimli elastik özellikleri tarafından belirlenmektedir ve bu da polimerizasyon ilerledikçe değişebilmektedir. Böylece emülsiyon polimerizasyonunun aksine polimer taneciğinin içerisindeki monomer derişimi, misellerin kavis enerjisi ile monomer-polimer etkileşim serbest enerjisi arasındaki denge ile belirlenmektedir [44].

Mikro emülsiyonlar termodinamik olarak kararlı ve şeffaf çözeltilerdir. Emülsiyonlar ve mikro emülsiyonlar arasında yapı ve kararlılık açısından temel farklılıklar vardır. Mikro emülsiyonların aksine, emülsiyonlar kararsız sistemlerdir ve karıştırma olmadan, emülsiyonlarda faz ayrımı meydana gelir. Diğer fark, emülsiyonlardaki damlacıkların büyüklüğünün mikrometreler aralığında olmasına karşın, mikro emülsiyonlarda ise yüzey aktif maddenin cinsi, derişimi ve dağıtılan fazın miktarı gibi bazı parametrelere bağlı olarak misellerin boyutu 5 ila 100 nm aralığındadır [46], [47].

Emülsiyonlarda kullanılan ağırlıkça %2-4 oranındaki yüzeyaktif miktarıyla karşılaştırıldığında ters mikro emülsiyonlarda tipik olarak toplam miktarın ağırlıkça %10-15'i oranında (duruma göre %30'a kadar) yüzeyaktif madde kullanılmaktadır. Bununla birlikte monomer içeriği açısından ters mikro emülsiyonların emülsiyonlara oranla (monomer içeriği ağırlıkça %30-60) monomer içeriğinin genellikle düşük olduğu (yaklaşık olarak ağırlıkça %15) göz önüne alınmalıdır [44].

Literatürde akrilik asidin mikro emülsiyonu hakkında çok fazla çalışma bulunmamakla birlikte Eric ve ark. dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB) kullanarak (ağırlıkça

yaklaşık %14) stiren ve akrilik asidin mikro emülsiyon kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Eric ve ark. nın bildirdiğine göre elde ettikleri mikro emülsiyon taneciklerinin büyüklükleri 15-21 nm arasında değişmekle birlikte mikro emülsiyon düşük viskoziteli ve şeffaftır [48]. Yine Michael ve ark. Sodyum dodesil sülfonat (SDS) kullanarak metil metakrilat (MMA) ve metakrilik asit (MAA) ile birlikte etilen glikol dimetakrilatın (EGDMA) mikro emülsiyon kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Mikro emülsiyon oluşturmak için SDS'nin ağırlıkça %20-80'lik sulu çözeltisini kullanmışlardır [49].

### **3.5.3.2 (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu**

Süfaktanın kritik değerinin altında, sıcaklığa monomer derişimine ve süfaktanın kimyasal yapısına da bağılı olarak, mikro emülsiyon oluşmaz ancak termodinamik olarak kararlı makro emülsiyon oluşur. Bu nedenle başlangıç aşamasında 1-10 µm aralığında çapa sahip süfaktan ile kararlı hale gelmiş, içi boş ya da monomer ile şişmiş büyük miseller birlikte bulunur. Suda çözünen başlatıcılar yine suda çok az bir şekilde çözülmüş olan monomer birimlerinden oligo radikaller oluşturur. Bu oligo radikaller daha sonra misellere girer ve tanecikleri oluşturmaya başlar. Polimerizasyon sırasında, polimer taneciğın büyümesini sürdürmek için monomer su fazından misellere difüze olur. Eğer aşağıdaki ölçütler sağlanıyorsa polimerizasyon, süspansiyon polimerizasyonundan ziyade (makro)emülsiyon polimerizasyonu olarak düşünülür: (1) kinetik, polimer taneciğı başına düşen ortalama makro radikal 1'den çok büyük değildir veya (2) tanecik çekirdeklenmesi monomer damlacığının dışında gerçekleşir [44].

Akrilik asit ve tuzları ile akrilamid ve metakrilik asit gibi suda çözünen monomerlerin ters faz emülsiyon polimerizasyonu bilimsel literatürde incelenmiştir [50], [51], [52]. Akrilik asit ve tuzları ile akrilamid için burada yağ fazında çözünmeyen bir başlatıcı olarak amonyum persülfat ve süfaktan olarak da sorbitan monooleat kullanılmıştır. Amonyum persülfat 79 °C'de parçalanmasına rağmen bu çalışmada bildirildiğine göre sorbitan monooleate ile amonyum persülfat arasında redoks reaksiyonu meydana geldiğı için reaksiyonlar 40 °C'de yürütülmüştür. Ek olarak, persülfat ile başlatılan akrilamid ve akrilik asidin ters emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyonlar aynı mekanizmaya göre yürüdüğü belirtilmiş ve bu mekanizmanın da başlatıcının sürekli

fazda (yağ fazı) çözünmemesinden dolayı geleneksel emülsiyon polimerizasyonu mekanizmasından (Smith Ewart misel teorisi) farklı olduğu belirtilmiştir [51].

### 3.5.3.3 Mini Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyonun stabilitesi açısından ve sonuçta ortaya çıkan taneciklerin büyüklüğü açısından bakıldığında, mini emülsiyonlar makro emülsiyonlar ve mikro emülsiyonlar arasındadır. Mini emülsiyonlar klasik olarak yağ, su, sürfaktan ve bir hidrofobik içeren karışımın kesme kuvveti altında oluşmuş ve 50 ila 500 nm boyut aralığında değişen nispeten kararlı yağ damlacıklarının sulu fazdaki dağılımı olarak tanımlanmaktadır [53]. Bu prensip monomer, monomerle karışmayan bir sürekli faz, bir sürfaktan ve sürekli fazdaki çözünürlüğü aşırı derecede az olan bir ozmotik ajan için uyarlanabilir. Ozmotik ajanın ilavesi ile çok küçük tanecik boyutundan dolayı oluşabilecek Ostwald irileşmesi (Ostwald Ripening) baskılanır. Mini emülsiyon polimerizasyonundan her bir damla taneciği mini bir reaktör olarak görülebilir çünkü ideal durumda polimerizasyon reaksiyonları sırasında etkili bir monomer molekülü taşınımı söz konusu değildir ve her bir damlacık bir taneciğe dönüşür [44].

### 3.5.4 Süspansiyon (Boncuk) Polimerizasyonu

Bir süspansiyon polimerizasyon işleminde, suda nispeten çözünmeyen bir monomer (veya bir kopolimerizasyon durumunda monomerler), sıvı damlacıkları halinde dağılır. Dispersiyon kararlılığı (stabilitesi), bir stabilizatör ve kuvvetli bir karıştırma yardımı ile sağlanır. Son ürün, sürekli (genellikle sulu) faz uzaklaştırıldıktan sonra katı polimer parçacıklarından (boncuklar) oluşur. Bu işlemde kullanılan başlatıcılar genellikle sıvı monomerde çözünür. Parçacık gözenekliliği gerekli olmadığında, süspansiyon polimerizasyon işlemi için *inci* veya *boncuk* polimerizasyonu terimleri de kullanılır. Süspansiyon polimerizasyonunda ana amaç, monomer damlacıklarının polimerizasyon işlemi sırasında kontrollü birleşmesi ile sulu fazda mümkün olduğunca düzgün bir dağılıma sahip olmasıdır. Ara yüzey gerilimi, karıştırmanın derecesi, karıştırıcı/reaktör sisteminin tasarımı, dağılmış faz miktarı ve polimer moleküler ağırlık dağılımının gelişimi, tipik olarak 10 µm - 5 mm aralığında çapları olan monomer damlacıklarının dağılımını düzenler. Süspansiyon ajanlarının (örneğin stabilizatörlerin) varlığı, monomer

damlacıklarının birleşmesini ve polimerizasyon işlemi sırasında kısmen polimerleşmiş parçacıkların yapışmasını engeller, böylelikle katı tanecikler, monomerin dağıldığı sulu fazdaki aynı küresel formunda üretilebilir. Birçok önemli ticari süspansiyon polimeri taneciği, 10 µm'nin üzerindeki boncuk boyutlarındadır ve bu nedenle nispeten büyük parçacıklar (emülsiyon partiküllerine kıyasla), santrifüj, filtrasyon ve/veya çökelme ile basitçe ayrıştırılabilir [54].

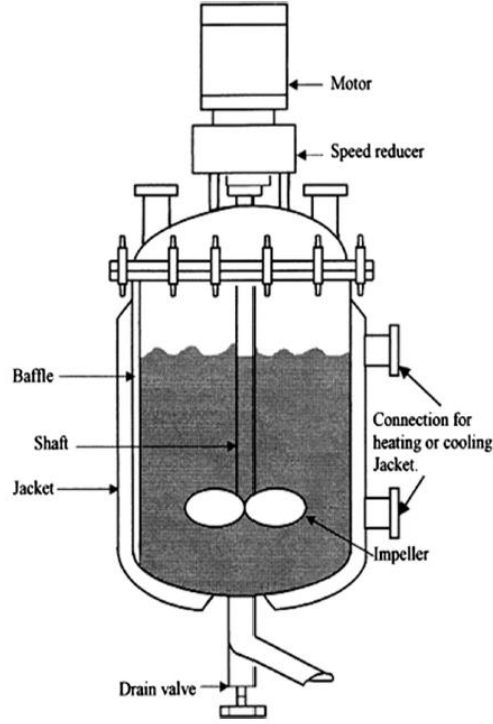
Bazı ticari öneme sahip poli(vinil klorür) ve kopolimerleri, stiren reçineler [genel amaçlı polistiren, geliştirilmiş polistiren (EPS), antişok polistiren (HIPS), poli(stiren-akrilonitril) (SAN), poli(akrilonitril-bütadien-stiren) (ABS), stiren'li iyon değiştirici reçineler], poli(metil metakrilat) ve kopolimerleri ve poli(vinil asetat) gibi reçineler süspansiyon polimerizasyonu ile üretilmektedir fakat, bu polimerlerden bazıları daha ziyade kütle-süspansiyon sistemini kullanmaktadır. Bu sistemde polimerizasyon kütle polimerizasyonu olarak başlatılır ve belirli bir dönüşümden sonra süspansiyon oluşturmak için reaktöre su, süspansiyon ajanları ilave edilerek polimerizasyonda bu yolla yüksek dönüşümlere kadar devam edilir [54].

Ticari boyutta sürekli süspansiyon polimerizasyonu sistemi bilinmemektedir ama bu gibi prosesler laboratuvar ve pilot tesislerde yürütülmektedir [55].

Pilot bir tesisten endüstriyel boyuta geçişteki ölçek büyütme adımında ise hala deneysel olarak ilerleme sağlanmaktadır ki burada da genellikle pahalı ve zaman alıcı deneysel çalışmalar gerekmektedir.

Hem emülsiyon hem de süspansiyon polimerizasyonu için karıştırıcılı tank reaktörler (Şekil 3.29) hala laboratuvar ve endüstride en yaygın olarak kullanılan reaktör tipidir. Bu reaktörde besleme maddeleri belirli bir süre içerisinde reaktöre ilave edilir ve üretim reaktörün hacmi ile sınırlıdır [33].

Ölçek büyütme (scale up) prosedüründe birebir geometrik, kinematik, dinamik, kimyasal ve termal benzerlik eş zamanlı olarak sağlanamaz ve bu nedenle bir noktaya kadar bazı farklılıklara izin verilmek zorundadır [54].



Şekil 3. 29 Karıştırıcılı tank reaktörün şematik gösterimi

Akrilik asit gibi polar monomerlerin polimerleştirilmesi için parafin yağları gibi sulu olmayan süspansiyon ortamları geliştirilmiştir. Yağ içinde su (W / O) süspansiyon polimerizasyonu (ters faz süspansiyon polimerizasyonu), sıvı parafin yağı veya diğer polar olmayan hidrokarbon sıvılar içinde hidrofilik monomer(ler) ve başlatıcı(lar) içeren sulu çözeltinin dağıtılmasını içerir. Perflorokarbon sıvıların kullanımı, yüksek çözünürlükleri ve reaktivitelerinden dolayı normalde geleneksel süspansiyon ortamlarında kullanılmayacak olan monomerler ve başlatıcılar için süspansiyon polimerizasyon yönteminin kapsamını genişletmiştir [54].

Monomer içeren faz temel olarak çözelti polimerizasyonundaki ile aynı özelliklere sahiptir. Akrilik asidin süspansiyon polimerizasyonunda öncelikle su içerisindeki akrilik asit istenilen nötralizasyon derecesine ve toplam monomer derişimine kadar bir baz ile nötralleştirilir (genellikle sodyum hidroksit ya da potasyum hidroksit). Nötralleşmeden dolayı açığa çıkan ısının kolay yayılması için bu işlem içerisinde sürekli fazı barındıran reaksiyon kabında yapılabilir ancak iki sulu fazın homojen karışımını sağlayabilmek için sürekli faz süspansiyon ajanını içermemelidir. Çapraz bağlayıcı ve isteğe bağlı olarak ortamdaki metal iyonlarıyla başlatıcı sisteminin etkileşimini engellemek için şelat yapıcı ajan da (kullanılan reaktörün metal olması durumunda belirli bir miktar konulması

tavsiye edilir) sulu faza ilave edilir. Eğer başlatıcının sürekli fazda çözünürlüğü zayıfsa süspansiyon oluşumundan önce Monomer fazında eşit dağılımının sağlanması için monomer çözeltisine ilave edilmelidir. Çapraz bağlayıcı ve başlatıcılar çözelti polimerizasyonunda kullanılanlara benzerdir. Süspansiyon sisteminin çözelti polimerizasyonuna göre en önemli avantajlarından bir tanesi, polimer fazında çok daha yüksek monomer derişimleri kullanılabilmesidir. Bunun nedeni polimerizasyon damlacıkları ile sürekli fazın çok yakın temasıdır ve bu polimer taneciklerinden ısı transferini kolaylaştırmaktadır. Süspansiyon sisteminin dezavantajı ise süspansiyon kararlılığı kullanışlı faz oranını (monomerin sürekli faza oranı) 1:1 ya da daha aza sınırlamaktadır [4].

#### **3.5.4.1 Tanecik Boyutu ve Şekli**

Ürünün tanecik büyüklüğü kontrol edilebilmesine rağmen, dar tanecik büyüklüğü dağılımına sahip nispeten büyük partiküllerin süspansiyonlarının polimerizasyonun ilk aşamalarında stabilize edilmesi zordur. Dispersiyon ajanı olarak sorbitan monostearat, 0,01-0,12 mm aralığında çaplara sahip tanecikler vermiştir Sorbitan monolaurat, 0,1-0,5 mm aralığında tanecik çapları vermiştir, ancak zayıf süspansiyon kalitesi nedeniyle daha fazla reaktör atığı görülmüştür. Sakkaroz mono-, di- veya tristearatlar kullanıldığında, kullanılan özellikli ajanın HLB'si (Hidrofil Liyofil Denge), oluşan polimer tanecik boyutunun kontrol edilmesine yardımcı olmuştur. 2-6'lık HLB, 100-500 mikron tanecikler, 6-16'lık HLB, 100-500 mikron granül vermiştir ve 2'den daha az HLB, topaklanmaya yol açmıştır. Süspansiyon stabilizatörlerinin farklı bileşimleri de kullanılabilir. Yağ esaslı aminler ile reaksiyona sokularak modifiye edilmiş ve ince öğütülmüş amonyum veya kaolin killer, 5 mikron ila 1 mm çapındaki tanecik büyüklüklerini elde etmek için kullanılmıştır. Süspansiyon ajanı olarak hidrofobik silika ve akrilik asit ile lauril metakrilat kopolimerinin bileşimi de daha büyük tanecikler vermiştir [23]. Süspansiyon işleminde üretilen taneciklerin şekli, monomer fazının viskozitesinden etkilenebilir. Daha dar bir tanecik boyutu dağılımına sahip olan uzun şekilli SAP tanecikleri, sulu fazın viskozitesinin, suda çözünen kıvamlaştırıcılar ile 5000 cP'nin üzerine ayarlanmasıyla hazırlanabilir. 5000 cP'ye kadar olan viskoziteler, yalnızca küresel parçacık şekli (ve 100-600 mikron çapında) verirken, 5000 ila 1 milyon cP

aralığındaki viskoziteler, genişliklerinin (100-10.000 mikron) 20 katına kadar uzunluğa sahip olabilen eliptik tanecikler verir. Viskozite 5000 ila 20.000 cP arasında olduğunda, küresel ve uzamış taneciklerin karma karışımları üretilmiştir [32].

#### **3.5.4.2 Filtrasyon ve Kurutma**

Sulu bir fazda hazırlanan süper absorbanlar için tamamlayıcı ve gerekli olan önemli bir işlem, jelin kurutulmasıdır. Temel prensipler bir süre önce tarif edilmiştir [34]. Çözelti içinde yapılan polimerler, tipik olarak yüzey alanındaki artış vasıtasıyla kurutmayı hızlandırmak için jelin parçacık boyutu küçültüldükten sonra kurutulur. Sürekli, sıcak hava kurutucuları sıklıkla kullanılmaktadır. Tamburlu kurutucular ve sürekli, vidalı kurutucular da tarif edilmiştir [34]. Hidrokarbon süspansiyonlarında hazırlanan polimerler, süspansiyondan suyun azeotropik olarak uzaklaştırılmasıyla kurutulur, ardından kurutulmuş parçacıkların hidrokarbon çözücüsünden süzülmesi sağlanır. Ayrı bir kurutma aşamasından kaçınmak için tasarlanan bir işlemde, potasyum akrilat suda %70'lik bir monomer çözeltisi olarak polimerize edilir. Burada polimerizasyon 80°C'de başlatılmıştır ve su polimerizasyonda açığa çıkan ısıyla polimerden buharlaşarak büyük ölçüde kuru, gözenekli bir ürün vermiştir [32].

#### **3.5.4.3 Yararları**

Süspansiyon polimerizasyonunun proses yararları arasında polimerizasyon sırasında ve sonrasında reaktiflerin daha iyi karıştırılması, istenen partikül büyüklüğü ve partikül büyüklüğü dağılımının elde edilmesi için ürünün öğütülmesine ihtiyaç duyulmaması ve reaksiyon ortamının düşük viskozitesi (akışkanlığı) sebebiyle polimerizasyon ısısının çok daha kolay uzaklaştırılması bulunmaktadır. Süspansiyonun düşük viskozitesi polimerizasyon sırasında ısının kolay dağıtılmasına, son ürünün ise karıştırılmasına ve pompalanmasına yardımcı olur [32].

### 3.5.5 Pickering Süspansiyon Polimerizasyonu

#### 3.5.5.1 Pickering Kararlılığı

Katı taneciklerin özellikle emülsiyon damlacıkları gibi yumuşak ve esnek ara yüzeylere yapışma kabiliyeti günümüzde malzeme biliminde yeniden ortaya çıkmış bir ilgi odağıdır. Bu katı taneciklerin, damlacıkların ve kabarcıkların ara yüzeyine yerleşmesi ve bu sayede bunların birleşmesine veya kaynaşmasına karşı direnç geliştirmelerini sağlaması olayı “Pickering Kararlılığı” olarak bilinmektedir ve bu olaya Spencer Umfreville Pickering’in ismi verilmiştir. İşin ilginç yanı Pickering kararlılığının kökeni Pickering ve Ramsden’in 1907 yılında yaptığı çalışmalarında alıntı yaptığı ve daha öncesine uzanan William Haynes (1860) ve Bessel kardeşler’in (1877) patentlerinde bu olay net bir şekilde rapor edilmiştir.

Polimer kimyası alanında katı taneciklerin süspansiyon polimerizasyonunda stabilizatör olarak kullanıp polimer boncuk üretiminde kullanılması fikri 1930 ve 1950’li yıllarda bir dereceye kadar keşfedilmişti. Heterojen polimerizasyonlarda katı taneciklerin stabilizatör olarak kullanılması fikrinin tekrar canlanması için 50 yıl daha geçmesi ve Pickering miniemülsiyon polimerizasyonu ve Pickering emülsiyon polimerizasyonunun geliştirilmesi gerekmiştir.

#### 3.5.5.2 Pickering Kararlılığı için Temel Fiziksel Bilgiler

Bu bölümdeki amacımız Pickering kararlılığı için temel bir anlayış ve fikir vermektir. Burada ki soru “neden bir tanecik yağ ya da su gibi bir faz içinde dağılmak yerine ara yüzeyde yerleşmeyi tercih eder ?” sorusudur. Hildebrand ve ark. (1923) emülsiyon damlacıklarının yüzeyinde yapışan ve toplanan katı tanecikler için her iki sıvı tarafından da ıslatılması gerektiğini söylemişlerdir. Genel olarak taneciklerin iki sıvıdan birini tercih ettiğini belirtmişlerdir ki bu da taneciklerin o sıvıda daha uzun süre yerleşecekleri anlamına gelmektedir. Taneciklerin yağ-su ara yüzeyinde toplanmasının ara yüzeyin daha zayıf ıslatıcı olan sıvı yönünde nasıl büküleceğini ve emülsiyon oluşumuna yardım edeceğini açıklamışlardır [56].



$$z_0 = \frac{z}{R}; S_T = 4\pi R^2; A_T = \pi R^2 \quad (3.16)$$

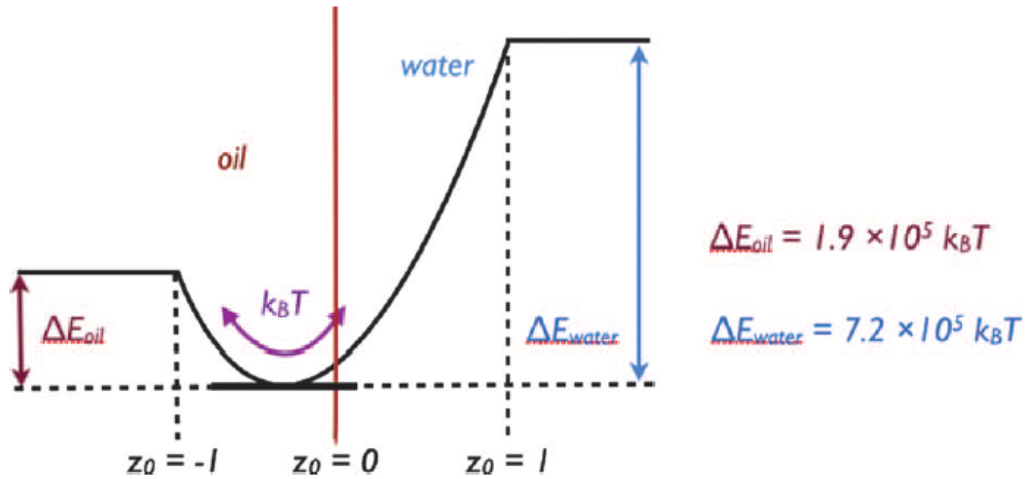
$$E_{p1} = \sigma_{p1} S_T \frac{(1 + z_0)}{2}$$

$$E_{p2} = \sigma_{p2} S_T \frac{(1 - z_0)}{2} \quad (3.17)$$

$$E_{12} = -\sigma_{12} A_T (1 - z_0^2)$$

Bu üç enerjinin toplamı ve  $k_B T$ 'ye bölünmesiyle ( $k_B$ : Boltzmann sabiti) enerji çukuru için aşağıdaki 3.18 eşitliği elde edilir.

$$E_0 = \frac{E_{p1} + E_{p2} + E_{12}}{k_B T} = \left[ \frac{\pi R^2 \sigma_{12}}{k_B T} \right] \left( z_0^2 + \frac{2(\sigma_{p1} - \sigma_{p2})}{\sigma_{12}} z_0 + \frac{2(\sigma_{p1} + \sigma_{p2})}{\sigma_{12}} - 1 \right) \quad (3.18)$$



Şekil 3. 31 Küresel polistiren bir tanecik için (çap: 100 nm) su-hegzadekan ara yüzündeki iki yönlü enerji çukurunun şematik gösterimi

Taneciğin denge konumu  $dE_0/dz_0 = 0$ 'dan kolaylıkla bulunur buradan da:

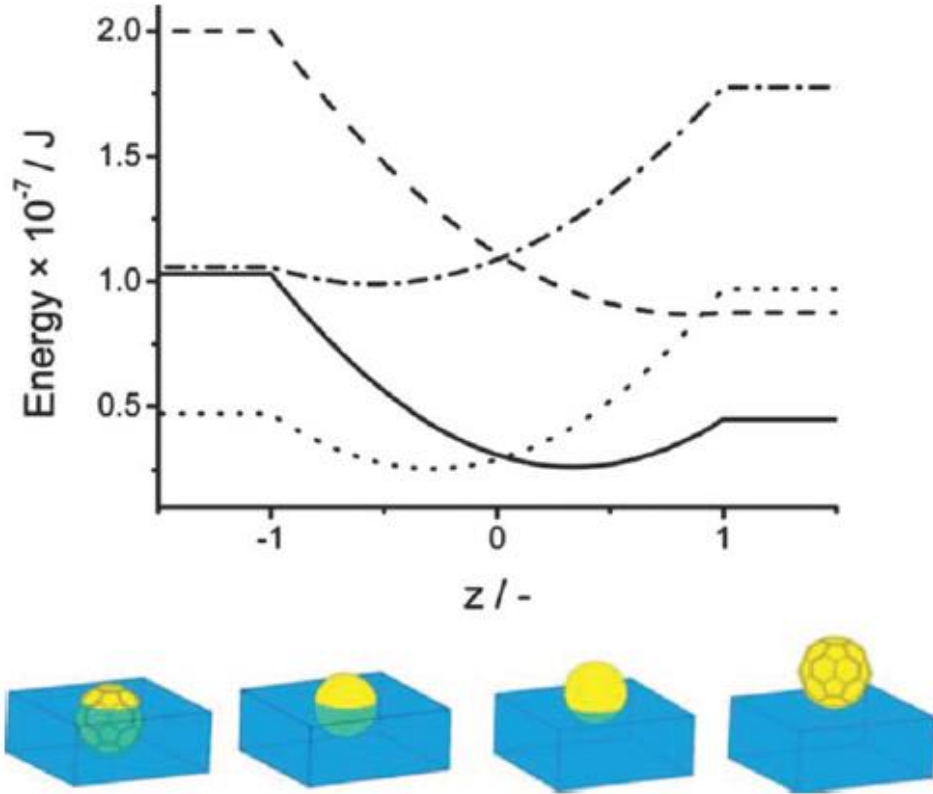
$$z_0^{min} = \frac{\sigma_{p2} - \sigma_{p1}}{\sigma_{12}} \quad (3.19)$$

3.19 eşitliği elde edilir.  $z_0^{min}$  değeri -1 ile +1 arasında ise tanecik sıvı-sıvı ara yüzeye yapışır. Taneciği arayüzeyden faz 1 ya da faz 2 den herhangi bir faza götürmek için gereken enerji eşitlik 3.20 yardımıyla kolayca hesaplanabilir:

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= E_0(z_0 = 1) - E_0(z_0^{min}) \\ \Delta E_2 &= E_0(z_0 = -1) - E_0(z_0^{min}) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Su-hegzadekan arayüzeyindeki 100 nm çapındaki bir polistiren taneciği için (su=faz 1)  $\sigma_{p1}=32 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $\sigma_{p2}=14,6 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $\sigma_{12}=53,5 \text{ mN m}^{-1}$  değerlerini kullanarak, bu taneciğin enerji çukurundan çıkıp su ve yağ fazına geçmesi için gereken enerji sırasıyla  $7,2 \times 10^5 k_B T$  ve  $1,9 \times 10^5 k_B T$  olarak bulunur (Şekil 3.32).

Bu model enerji çukurunun büyüklüğü ve bu enerji çukuru nedeniyle arayüzeyde kısıllı kalan taneciklerin bu enerji çukurundan çıkıp iki fazdan herhangi birine geçmesi için ne kadar bir enerjiye ihtiyaç duyduğunun tahmin edilmesinde iyi bir yaklaşımdır. Yine de yapılan bazı kabullerden dolayı geçerli bu model gerçek durumun kaba bir tahminidir [56].



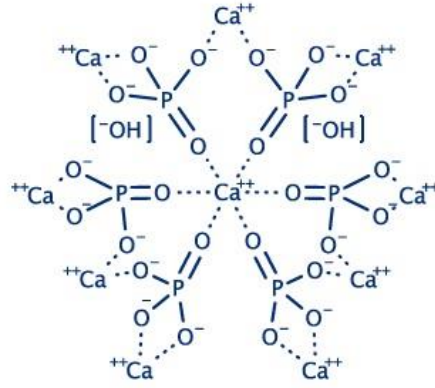
Şekil 3. 32 Polistiren kürenin (—) ve poliHEMA (poli(2-hidroksietil metakrilat))’ın (···) konumu ve yağ-su arayüzündeki polistiren (---) ile poliHEMA (-•-) nın “buckyball” tipindeki yapısı. Alt kısımda sırasıyla (soldan sağa) buckyball poliHEMA, küre poliHEMA, küre polistiren ve buckyball polistiren’in tahmini temas açılarının gösterimi

### 3.5.5.3 Katı Tanecikler

Klasik emülsiyon ya da süspansiyon polimerizasyonu ile Pickering emülsiyon veya Pickering süspansiyon polimerizasyonu arasındaki en önemli fark taneciklerin/damlacıkların kararlılığını sağlamak için ilkinde yüzeyaktif maddelerin kullanılmasına karşın ikincisinde stabilizatör olarak ara yüzeyde katı taneciklerin kullanılmasıdır. Bu nedenle kararlılık, sistemin tipi (yağ içinde su (w/o) veya su içinde yağ (o/w)), morfolojisi, Pickering süspansiyon veya emülsiyonun karakteri büyük ölçüde katı taneciklerin özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle doğru tipteki nano/mikro taneciği seçmek önem kazanmaktadır.

#### 3.5.5.4 Hidroksiapatit

Hidroksiapatit  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  insan vücudunda özellikle kemik ve dişlerdeki önemli bir mineral bileşendir (Şekil 4.1). Hidroksiapatit (Hap) nano tanecikler mükemmel adsorpsiyon kabiliyetlerinden ötürü Pickering emülsiyonların oluşumunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu emülsiyonlar da biyomalzemeler, adsorbanlar, katalizörler gibi çok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır [57].



Şekil 4. 1 Hidroksiapatit şematik gösterimi

Bununla birlikte Hap, ıslak kimyasal yöntem, sol-gel prosesi, emülsiyon prosesi ve bunun gibi farklı yöntemlerle basitçe sentezlenebilmektedir. Yapılan deneyler göstermiştir ki Hap nano-tanecikleri özellikle yağ fazı ester veya ester içeren diğer polimerleri bulunduruyorsa bu durumda o/w (su içinde yağ) tipinde emülsiyonların oluşmasına yardım etmektedir [57].

#### 3.5.5.5 Silika

Pickering emülsiyonlaştırıcı olarak silika en çok kullanılan katı taneciklerden birisidir. Çünkü kolaylıkla elde edilip modifiye edilebilir. Yapılan sayısız çalışmada da gösterilmiştir ki modifiye edilmemiş silika üzerindeki Si-OH gruplarından gelen hidrofilik karaktere sahip olması nedeniyle o/w (su içinde yağ) tipindeki emülsiyonları stabilize etmeye meyillidir. Tam tersi olarak da hidrofobik olarak modifiye edilmiş silika ise w/o tipindeki emülsiyon/süspansiyon sistemlerini stabilize etmekte tercihen kullanılmaktadır [57]. Bu nedenle birçok çalışma farklı uygulama alanlarında kullanma potansiyeline sahip olabilecek farklı tipte modifiye silikalar üretmeyi amaçlamaktadır

[58]. Bilimsel literatürde pH ve tuz derişimi gibi silika ile stabilize edilmiş Pickering emülsiyonları etkileyen faktörler sistematik olarak incelenmiştir. Yüzey yükü ve düşük pH değerinde agregat oluşturması nedeniyle saf silikanın Pickering emülsiyonlarını kararlı hale getirmesi için çok hidrofiliktir. Bu gerçeğini göz önüne alırsak ham haldeki silikaya uygun moleküllerin bağlanarak kararlılık özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir.

Ayrıca SiO<sub>2</sub> kullanmanın bir başka avantajı da tanecik yüzeyindeki silika tabakası basitçe hidroflorik asit (HF) sulu çözeltisi ile yıkanarak giderilebilir böylelikle biyo uyumluluğu daha iyi olan ham polimer elde edilebilir [57].

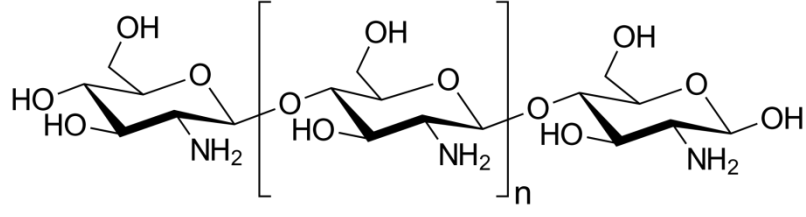
#### **3.5.5.6 Kil**

Kil, Pickering süspansiyon/emülsiyon oluşumu için en önemli adaylardan birisidir. Yüzeyaktif maddelerin aksine kirletici değildir, ucuzdurlar ve kolay elde edilebilirler. Bu alandaki ilk araştırmalarda kil siloksan yüzeyi sayesinde organik ya da amfifilik moleküllerle ön işleme tabi tutulmuştur. Bu sayede yağ üzerindeki kilin adsorpsiyon özelliği geliştirilmiştir [59].

Kil yüzeyinin hidrofilik özelliği nedeniyle su-yağ ara yüzeyinde kalabilmesi için bazı moleküllerle modifiye edilmesi gerekmektedir.

#### **3.5.5.7 Kitosan**

Kitosan dünyada ikinci en bol polimerdir. Doğrusal bir polisakkarittir ve kitinin deasetilasyonu ile elde edilmektedir. Kitosanın en önemli ve dikkate değer özelliği üzerindeki amino ve hidroksil grupları sayesinde (Şekil 4.2) biyo-bozunur ve biyo-uyumlu olmasıdır. Bu da onu ilaç ve tıp alanında çok kullanışlı yapmaktadır [60]. Son yıllarda Kitosan nano-taneciklerini emülsiyonlaştırıcı olarak kullanan farklı çalışmalar vardır. Bunlardan bazıları kitosani tek başına kullanırken bazı çalışmalarda ise kitosani başka bir yüzeyaktif molekül ile birlikte kullanmıştır [57].



Şekil 4. 2 Kitosan polimeri

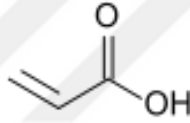
Düşük pH'da kitosan zincirleri uzun formda bulunduğundan dolayı kitosan'la stabilize edilmiş Pickering emülsiyonlarda pH ve kitosan taneciği derişimi gibi proses koşullarını değiştirerek ilaç salınımı ve “uyarılan” reaksiyonlar gibi farklı uygulamalarda kullanım potansiyeli mevcuttur.



**DENEYSEL ÇALIŞMA****4.1. Kullanılan Kimyasallar**

Çizelge 4. 1 Kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler

Akrilik asit

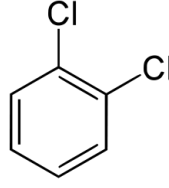


Özellik	Akrilik Asit
Molekül Formülü	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
CAS No	79-10-7
Molekül Ağırlığı (g/mol)	72,06
Yoğunluk (g/mL)	1,045
Erime Noktası (°C)	13,5 °C
Kaynama Noktası (°C)	141 °C
Sudaki Çözünürlüğü	Karışabilir
Buhar Basıncı (mmHg)	6
Parlama Noktası (open cup)	68 °C

Kaynak: Merk İndeks

Çizelge 4. 2 Kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler (devamı)

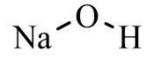
1,2-diklorobenzen



Özellik	1,2-diklorobenzen
Molekül Formülü	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
CAS No	95-50-1
Molekül Ağırlığı (g/mol)	147,00
Yoğunluk (g/mL)	1,3059 (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )
Erime Noktası (°C)	- 17,03 °C
Kaynama Noktası (°C)	180 °C
Sudaki Çözünürlüğü	Karışmaz
Buhar Basıncı (mmHg)	1,56 (25 °C)
Parlama Noktası (closed cup)	66 °C

Kaynak: Merk İndeks

Sodyum Hidroksit

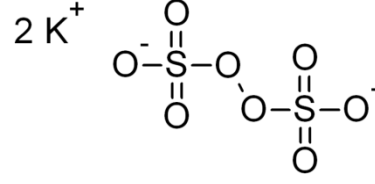


Özellik	Sodyum Hidroksit
Molekül Formülü	NaOH
CAS No	1310-73-2
Molekül Ağırlığı (g/mol)	40,00
Yoğunluk (g/mL)	1,333 (%30) (d <sub>25</sub> )
Erime Noktası (°C)	318 °C
Kaynama Noktası (°C)	115 °C (%30)
Sudaki Çözünürlüğü	1110 g/L (20 °C)
Buhar Basıncı (mmHg)	< 2,40 (20 °C)
Parlama Noktası	-

Kaynak: Merk İndeks

Çizelge 4. 3 Kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler (devamı)

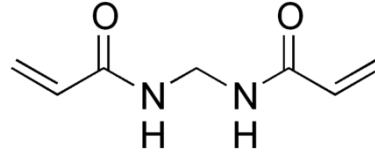
Potasyum Persülfat



Özellik	Potasyum persülfat
Molekül Formülü	$K_2S_2O_8$
CAS No	7727-21-1
Molekül Ağırlığı (g/mol)	270,322
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	2,477 (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )
Erime Noktası (°C)	< 100 °C (Bozunma)
Kaynama Noktası (°C)	-
Sudaki Çözünürlüğü	4,49 g/100 ml
Parlama Noktası	-

Kaynak: Merk İndeks

N,N'-Metilenbisakrilamid

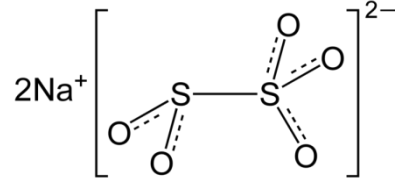


Özellik	N,N'-Metilenbisakrilamid
Molekül Formülü	$C_7H_{10}N_2O_2$
CAS No	110-26-9
Molekül Ağırlığı (g/mol)	154,17
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,235 (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )
Erime Noktası (°C)	185,0 °C (Bozunma)
Kaynama Noktası (°C)	141 °C
Sudaki Çözünürlüğü	1 mg/mL (18 °C)
Parlama Noktası	-

Kaynak: Merk İndeks

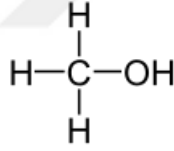
Çizelge 4. 4 Kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler (devamı)

Sodyum Metabisülfid



Özellik	Sodyum Metabisülfid
Molekül Formülü	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
CAS No	7681-57-4
Molekül Ağırlığı (g/mol)	190,107
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,48
Erime Noktası (°C)	170 °C
Kaynama Noktası (°C)	-
Sudaki Çözünürlüğü	65,3 g/100 mL (20 °C)
Kaynak: Merk İndeks	

Metanol



Özellik	Metanol
Molekül Formülü	$\text{CH}_3\text{OH}$
CAS No	67-56-1
Molekül Ağırlığı (g/mol)	32,04
Yoğunluk (g/mL)	0,7915 (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )
Erime Noktası (°C)	-97,8 °C
Kaynama Noktası (°C)	64,7 °C
Sudaki Çözünürlüğü	Karışabilir
Buhar Basıncı (mmHg)	97.66
Parlama Noktası (closed cup)	12 °C
Kaynak: Merk İndeks	

Çizelge 4. 5 Kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler (devamı)

Silika HDK® H13L

Özellik	Standart	Silika HDK 13L
SiO <sub>2</sub> İçeriği	DIN EN ISO 3262-19	> %99,8
Yoğunluk, 20 °C (SiO <sub>2</sub> )	DIN 51757	Yaklaşık 2,2 g/cm <sup>3</sup>
Sıkıştırılmış Yoğunluk	DIN EN ISO 787-11	50 - 85 g/l
Artık Silanol İçeriği		Yaklaşık %50
BET yüzeyi	DIN ISO 9277	Yaklaşık 110 m <sup>2</sup> /g
Yüzey Modifikasyonu	Dimetilsiloksi	
Karbon İçeriği	DIN ISO 10694	%0,6 – 2,2

Silika HDK® H15

Özellik	Standart	Silika HDK H15
SiO <sub>2</sub> İçeriği	DIN EN ISO 3262-19	> %99,8
Yoğunluk, 20 °C (SiO <sub>2</sub> )	DIN 51757	Yaklaşık 2,2 g/cm <sup>3</sup>
Sıkıştırılmış Yoğunluk	DIN EN ISO 787-11	40 g/l
Artık Silanol İçeriği		Yaklaşık %50
BET yüzeyi	DIN ISO 9277	Yaklaşık 120 m <sup>2</sup> /g
Yüzey Modifikasyonu	Dimetilsiloksi	
Karbon İçeriği	DIN ISO 10694	%0,8 – 1,2

Silika HDK® H18

Özellik	Standart	Silika HDK H18
SiO <sub>2</sub> İçeriği	DIN EN ISO 3262-19	> %99,8
Yoğunluk, 20 °C (SiO <sub>2</sub> )	DIN 51757	Yaklaşık 2,2 g/cm <sup>3</sup>
Sıkıştırılmış Yoğunluk	DIN EN ISO 787-11	50 g/l
Artık Silanol İçeriği		%25
BET yüzeyi	DIN ISO 9277	Yaklaşık 120 m <sup>2</sup> /g
Yüzey Modifikasyonu	Polidimetilsiloksi	
Karbon İçeriği	DIN ISO 10694	%4,0 – 5,2

## **4.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar**

### **4.2.1 FTIR**

FT-IR ölçümleri, sentezlenen poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat) esaslı polimerik jellerin moleküler yapısının doğrulanmasında kullanıldı. Spektrumlar, Perkin Elmer Spectrum 100 cihazında; 650–4000  $\text{cm}^{-1}$  Aralığında ve 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte ATR aparatı kullanılarak elde edildi.

### **4.2.2 SEM-EDS**

Hazırlanan jellerin taneciklerin yüzey morfolojileri ve büyüklükleri Taramalı elektron mikroskobu (SEM) belirlenmiştir. Görüntüleme ölçümleri “Field Electron and Ion Company (FEI)” marka ve Inspect S50 model SEM cihazında yapılmıştır. SEM ölçüm odası çekimlerden önce tam vakuma getirilmiştir. Görüntülemelerde 100x – 200.000x arasında ve 20.00 kV'luk ivmelenme voltajında uygun büyütme ölçekleri kullanılmıştır.

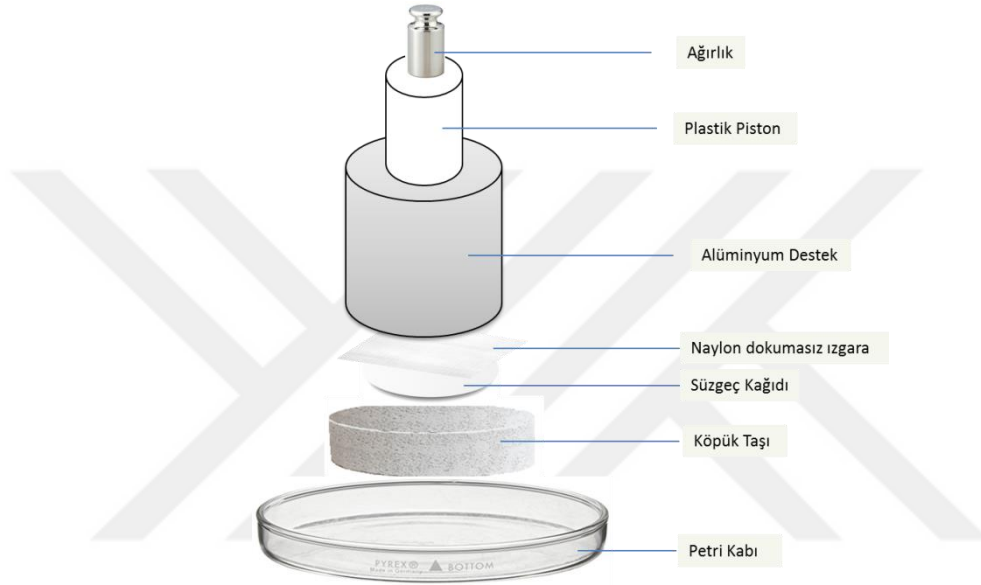
EDS (Enerji Dağılım X Işınları Spektroskopisi) analizi için önceden Jel tanecikleri kırılarak tanecik içindeki ve tanecik yüzeyindeki incelemeler yapılmıştır. EDS ölçümlerinde sadece örneklerde bulunması beklenen Karbon, Oksijen, Azot ve Sodyum atomları incelenmiştir.

### **4.2.3 Optik Mikroskop**

“Olympus” marka, BX51M model optik mikroskop hazırlanan poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat) jellerin görünür ışıktaki morfolojilerini ve görüntülerinin elde edilmesi için kullanılmıştır. Büyütme olarak 5x ve 10x büyütme mercekleri kullanılmıştır. Bilgisayar bağlantısı sayesinde “LC Mikro” yazılımı kullanılarak jellerin istenilen büyütmede resimleri çekilmiştir. Optik mikroskop aynı zamanda PAA mikro küre jel taneciklerinin kuru haldeki çaplarını ölçmekte de kullanılmıştır. Her nötralizasyondaki jel tanecikleri için en az 200 örnek seçilmiş ve bunların boyutları kaydedilerek ortalama tanecik boyutu ve tanecik boyut aralığının belirlenmesinde kullanılmıştır.

#### 4.2.4 AUL Test Düzenegi

AUL (Yük Altında Absorbsiyon) düzenegi farklı bileşenlerden oluşmaktadır. Bu bileşenler, 2,54 cm (1 inç) çapında 10 cm uzunluğunda plastik bir silindir; 5 cm çapında 7 cm uzunluğunda ve ortasında 2,544 cm çapında bir delik bulunan Alüminyum bir silindir; bu silindirin altında 50 µm genişliğinde açıklıklara sahip naylon bir dokumasız kumaş; 1,5 cm kalınlığa ve 6 cm çapa sahip ve su emebilen bir köpük taşı ile bir petri kabından oluşmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4. 3 AUL düzenegi

Yeteri kadar büyüklükteki bir petri kabının içerisine öncelikle köpük taşı konulur. Üzerine alüminyum silindir bloğun çapında yuvarlak kesilmiş adi bir süzgeç kâğıdı yerleştirilir. Süzgeç kâğıdının üzerine birbirleriyle tam karşılıklı gelmesine dikkat edilerek alüminyum blok konulur (Naylon kumaş tarafı alta gelecek şekilde). Test numunesi alüminyum bloğun içine yerleştirilir ve mümkün olduğunca homojen dağılımı sağlayabilmek için dikkatlice elle sallanır (petri kabıyla birlikte bir bütün olarak). Plastik silindir, alüminyum silindirin deliğine yerleştirilir (dip kısımdaki numunenin üzerine). İstenen yük miktarını sağlayabilmek için gerekli olduğu kadar ağırlık plastik silindirin üzerine konulur. Son olarak petri kabının içi köpük taşının yüksekliğini aşmayacak ölçüde %0,9'luk tuzlu su çözeltisi ile doldurulur. Köpük taşı tamamen ıslandıktan sonra süre tutulmaya başlanarak test başlatılır.

#### 4.2.5 Millipore Saf Su Cihazı

Çözelti hazırlamada kullanılan saf su Merk marka, Millipore Ultrapure Direct-Q 3UV model ve ters ozmos sistemli ultra saf su cihazından alındı. Buradan alınan suyun iletkenliğinin 0,8  $\mu\text{S}$  olduğu tespit edildi. Alınan ultra saf sular bir kavanoza konularak ısıtıcıda 15-20 dakika kaynatıldı. Kaynattıktan sonra hemen kavanozun kapağı kapatıldı ve hava almamasına özen gösterildi. Kavanoz soğumaya bırakıldı ve çözelti hazırlamada oksijeni giderilmiş bu ultra saf su kullanıldı.

#### 4.2.6 Homojenizatör

WiseStir marka ve HG-15D model Homojenizatör kullanılmıştır. Yüksüz olarak 2.000-27.000 rpm dönebilme yeteneğine sahiptir. Stand ve dijital göstergeli uzaktan kontrol ünitesi vardır. 10 rpm'lik adımlarla devir ayarlanabilmektedir.

#### 4.2.7 Reaktör Sistemi

Süspansiyon reaksiyonları 1 litrelik ceketli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün cam kapağında ise 5 giriş (boyun) bulunmaktadır. Bu girişler sırasıyla mekanik karıştırıcı, dijital termometre ucu, peristaltik pompa bağlantısı, geri soğutucu ve Argon gazı girişi için kullanılmıştır.

Reaktörün ısıtılması ise Julabo marka ve MA-6 model yağ sirkülatörü ile yapılmıştır. Sirkülatör  $\pm 0,01$  °C hassasiyette ve +20 – +200 °C arasında ısıtma kapasitesine sahiptir.

Mekanik karıştırıcı olarak "Daihan" marka ve "Wisd wisestir HS-30D" model 200-3000 devir/dk arasındaki devir hızlarında dijital olarak ayarlanabilen mekanik karıştırıcı kullanıldı. Karıştırıcı ucu olarak paslanmazdan yapılan üçlü kanatlı ve yonca şeklindeki karıştırıcı uç tercih edildi.

Reaktör içerisinde türbülans sağlayabilmek için iki kollu dalgakıran kullanılmıştır. Dalgakıranın kolları 10 mm genişliğinde ve paslanmaz çeliktendir ayrıca reaktör duvarıyla aralarında 5 mm boşluk kalacak şekilde tasarlanmıştır. Dalgakıran kollarının reaktör dibine olan mesafesi ise 30 mm dir.

Reaktör iç sıcaklığı "Phywe" marka "Temperature meter digital, 4-2" model dijital termometre cihaz ile ölçüldü.

Reaktör sisteminde reaktöre sulu fazın ilavesi için “Seko” marka ve “SR” model dijital göstergeli peristaltik pompa kullanıldı. Pompa ile 0,1 – 1,0 lt/saat arasında dozaj ayarı yapılabilmektedir.

### **4.3. Karakterizasyonlar**

#### **4.3.1 Tanecik Boyutu Dağılımı**

Sentezlenen küresel taneciklerin boyut dağılımı ters süspansiyon polimerizasyonu sisteminin ürettiği taneciklerin boyutlarının hangi aralıklarda olduğunu ve ortalama tanecik boyutlarını tespit etmek için kullanıldı. Sentezlenen tanecikler neme karşı hassas olduğu için optik mikroskopta yapılacak ölçümlerden önce jeller vakum etüvünde 100 °C’de 1 saat kurutuldu. Ölçümlerde her bir nötralizasyon derecesine sahip örnek için 0,10-0,15 g örnek kullanılmıştır.

#### **4.3.2 Tanecik Morfolojisi**

Taneciklerin morfolojisi ve yüzey karakterizasyonu için hem optik mikroskop hem de taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanıldı.

##### **4.3.2.1 SEM – EDS**

Taramalı elektron mikroskop (SEM) sentezlenen süspansiyon taneciklerinin şekil ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanıldı. Cihazda 20 kV ivmelenme voltajı kullanıldı. Değişik nötralizasyona sahip poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat) çapraz bağlı polimer tanecikleri kırılarak hem iç kısımlarındaki hem de yüzeylerindeki atomik yapı elektron saçılım spektroskopisi (EDS) yoluyla incelendi. EDS yönteminde her bir farklı nötralizasyon derecesine sahip tanecik için o taneciğin bileşiminde yer alması beklenen C, N, O ve Na atomlarının miktarları belirlendi ve ilgili nötralizasyona sahip taneciklerin sentezinde kullanılan formüller ile karşılaştırıldı.

##### **4.3.2.2 Optik Mikroskop**

Optik mikroskop ile süspansiyon taneciklerinin görünür ışık altındaki özellikleri incelenmiştir. Optik mikroskopla görüntü almadan önce tanecikler 100 °C’deki vakum

etüvünde 1 saat bekletilmiş ve nemleri giderilmiştir ve yine 100 °C’de ısıtılmış saat camına dökülerek görüntüler bekletmeden mümkün olduğunca hızlı alınmıştır. Taneciklerin kürevi formda olmasından dolayı net bir görüntü alabilmek için mikroskobun ışık özelliği kullanılmamış (taneciklerin gönderilen ışığı odaklama sorunundan dolayı) loş ışık altında görüntüleme yapılmıştır.

#### 4.3.3 Absorbsiyon Kapasitesi

Poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat) jellerin absorpsiyon kapasitelerinin bulunmasında iki yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntemde jellere herhangi bir yük uygulanmadan saf su ve farklı derişimlerdeki tuzlu su içerisinde ve yine belirli bir sürede şişmelerine müsaade edilmiştir. İkinci yöntemde ise jellere 2 kPa miktarında baskı uygulanmış ve yük altında şişme özellikleri incelenmiştir.

Her iki durumda da jellerin absorpsiyon kapasitelerini bulmak için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$A = \frac{m - m_j - m_t}{m} \quad (4.1)$$

Burada A jelin absorpsiyon kapasitesi,

$m$  jelin şişmiş toplam ağırlığı,

$m_j$  Jelin kuru ağırlığı,

$m_t$  Çay poşetinin ıslak ağırlığıdır (yük altında şişme deneyinde 0 olarak alınır).

##### 4.3.3.1 Serbest Absorpsiyon

SAP taneciklerinin sudaki absorpsiyonu için öncelikle elekler yardımıyla 177-250 µm aralığındaki kuru tanecikler seçilir. Seçilen kuru taneciklerden 0,01 ±0,005 gram civarında tartılır. Bu tanecikler, gözenekleri 100 µm çapında olan daha önceden kuru ve ıslak tartımı alınmış naylon bir çay poşeti içerisine konulur. Çay poşeti, içerisinde 100 mL distile su bulunan bir behere sarkıtılarak daldırılır. Her 30 sn’de bir jeller beherden çıkarılır ve tartılır. Tartım sırasında çay poşeti önce emici ve kuru bir havlu kâğıdın üzerine konularak fazla suyu bırakması sağlanır. İçerisinde şişmiş jel bulunan çay poşeti emici havlu kâğıdın üzerinde ıslaklık görülmeyinceye kadar kâğıdın kuru bölgelerine

temas ettirilir. Islaklık görülmediği durumda çay poşeti tartıldıktan sonra tekrar distile suya daldırılır ve yeniden 30 saniye daha bekletilir. Bu tartım işlemi jellerin artık sabit tartıma geldiği noktada bitirilir. Kesin sonuç için son 4-5 tartımın birbirinin aynı ya da en fazla  $\pm 0,005$  g kadar farklı olması beklenir.

Jellerin tuzlu sudaki absorpsiyon değerleri için ağırlıkça %0,05, %0,10, %0,50, %0,90, %1,5, %2,00, %2,50 derişimde NaCl (tuz) çözeltileri hazırlanır. Her bir nötralizasyon değerindeki jel için yaklaşık  $0,05 \pm 0,005$  g ağırlığında 7 farklı kuru jel tartılır daha sonra distile sudaki gibi jeller  $50 \mu\text{m}$  gözenekliliğe sahip önceden tartımı alınmış çay poşetine yerleştirilir. Farklı derişimlerdeki tuzlu su içerisine yerleştirilen jeller 1 saat boyunca tuzlu suda bekletilir ve sonrasında çıkarılarak fazla su emici kâğıt havlu ile giderilir. Jelleri içeren çay poşeti havlu kâğıdı ıslatmadığı durumda tartım alınır. Bu işlemler farklı nötralizasyon derecesindeki tüm jeller için tekrar edilir.

#### 4.3.3.2 Yük Altında Absorpsiyon (AUL)

Jellerin yük altındaki absorpsiyonlarının bulunması için AUL test aparatı kullanılmıştır. Yaklaşık 1 inç kare alana ( $5,063 \text{ cm}^2$ ) dağılmış jellerin üzerine  $50 \text{ g/cm}^2$  olacak şekilde AUL aparatı yardımıyla yük (basınç) uygulanmıştır [61]. AUL aparatının bulunduğu petri kabına %0,9'luk tuzlu su çözeltisi doldurulur. Tuzlu su seviyesinin köpük taşının seviyesini geçmemesine dikkat edilir. Köpük taşı tamamen tuzlu su çözeltisiyle doyduğu zaman (tamamen ısladığı zaman) 1 saatlik süre tutulur. 1 saatlik süre sonunda AUL düzeneği bozularak jeller çıkarılır ve tartılır. Jellerin yük altındaki absorpsiyon kapasiteleri (AUL) Eşitlik 4.1 denkleminde göre hesaplanır (burada  $m_t=0$ ).

Yapılan hesaplamalar aşağıdaki gibidir;

2,54 cm çapa sahip plastik silindir olduğu için jeller 1 inç karelik alana yayılacaktır. 1 inç karelik alan  $\text{cm}^2$  cinsinden  $5,067 \text{ cm}^2$  lik alana karşılık gelmektedir. Jellere uygulanacak basınç 2 kPa ise

1 kPa =  $10,1971 \text{ gf/cm}^2$  olduğuna göre

2 kPa =  $2 \times 10,1971 = 20,3942 \text{ gf/cm}^2$

$5,067 \text{ cm}^2$  alan için:  $5 \times 20,3942 = 101,971$  gram toplam yük uygulanmalıdır.

Deneylerde numuneye uygulanacak yük miktarı, toplam yük miktarından plastik silindirin ağırlığı düşülerek hesaplanmıştır.

#### 4.3.4 Çapraz Bağ Yoğunluğu Hesaplamaları

Çapraz bağ yoğunluğu, jelin 3 boyutlu yapısındaki çapraz bağ düğüm noktalarının toplam sayısının polimerik yapıdaki kimyasal tekrarlayan birim sayısına bölünmesi olarak tanımlanmaktadır [6]. Flory-Rehner teorisi şişmiş jeller için çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanmasını açıklamaktadır. Bu nedenle Jellerin absorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar hesaplamalarda kullanılmıştır. Öncelikle  $V_p$  hacim kesri Eşitlik 4.2 deki gibi hesaplanır [62].

$$V_p = \left[ 1 + \frac{d_p}{d_s} \left( \frac{m}{m_0} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (4.2)$$

Burada  $m$  şişmiş jel örneğinin ağırlığı,  $m_0$  kuru jelin ağırlığı  $d_s$  çözücünün (su) ağırlığı ve  $d_p$  kuru jelin yoğunluğudur.  $d_p$ , 1,2-diklorobenzen kullanılarak piknometre ile ölçülmüştür. Bu teoriye göre çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı ( $M_c$ ) Eşitlik 4.3 teki gibi hesaplanmaktadır [62].

$$M_c = - \frac{d_p V_s (V_p^{1/3} - V_p/2)}{(\ln(1 - V_p) + V_p + \chi V_p^2)} \quad (4.3)$$

Burada  $V_s$  çözücünün molar hacmi,  $\chi$  Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresidir. Tanım gereği jelin çapraz bağ yoğunluğu Eşitlik 4.4 deki gibi hesaplanmıştır [63].

$$\nu = \frac{d_p}{M_c} \quad (4.4)$$

$\nu$  çapraz bağ yoğunluğudur.

#### **4.4. Polimerizasyon Sisteminin Bileşenlerinin Belirlenmesi**

##### **4.4.1 Organik Fazın Belirlenmesi**

Literatürde yer alan hegzan, siklohegzan, heptan ve hatta ksilen [64], [65], [66], [67] gibi diğer organik çözücülere göre yüksek kaynama noktası (180 °C) ve düşük buhar basıncı nedeniyle bu tez çalışmasına özgü olarak 1,2-diklorobenzen seçildi.

##### **4.4.2 Hidrofobik Silikanın Belirlenmesi**

Akrilik asidin Pickering süspansiyon polimerizasyonu sistemiyle polimerleştirilmesi için organik faz olarak 1,2-diklorobenzen seçildiği için seçilecek olan silika nano taneciklerin de 1,2-diklorobenzen ile uyumlu olabilecek hidrofobik karakterde olması gerekmektedir. Bu nedenle 1,2-diklorobenzen ile uyumlu olabilecek, piyasada bulunan 3 farklı hidrofobik silika (HDK 13L, HDK H15 ve HDK H18) Wacker firmasından temin edildi.

##### **4.4.3 Kararlı Süspansiyon Sisteminin Belirlenmesi**

İlk önce organik faz olarak kullanılması düşünülen 1,2-diklorobenzen içinde su fazının ne oranda (hacimce) çalışılması gerektiği (faz oranı) ve seçilen farklı HFSi-NT'lerden hangisinin ve ne miktarda kararlı bir süspansiyonun oluşturacağını belirlemek amaçlanmıştır. Bu amaçla ön çalışma olarak 1,2-diklorobenzen içerisinde ağırlıkça %1'i olacak şekilde HFSi-NT içeren karışımlar hazırlandı. Bu karışımlara farklı hacim oranları oluşturacak şekilde (w/o: 1/5, 1/7) saf su örnekleri eklenerek deney tüplerine alındı. Tüplerin ağzı kapatıldı ve tüplere eşit süreyle (15 sn) çalkalama uygulandı. Çalkalama işleminden 1 saat sonraki durumları gözle muayene edildi. Faz ayrımı ve karışımların bulanıklık durumuna göre en uygun faz oranı ve uygun HFSi-NT belirlendi.

#### **4.5. Polimerizasyon Sistemi**

##### **4.5.1 Organik Fazın (Yağ Fazı) Hazırlanması**

1000 ml'lik bir beherin içerisinde formülasyona uygun miktarda 1,2-diklorobenzen tartıldı. Üzerine yine organik faza göre uygun %'de Hidrofobik silika tartılarak (HFSi-NT)

ilave edildi ve homojen karışım elde edilinceye kadar homojenizatörle karıştırıldı. Homojenizatör organik fazı hazırlarken nano boyuttaki hidrofobik silika taneciklerinin 1,2-diklorobenzen içerisinde daha iyi bir şekilde dağıtılması amacıyla kullanılmıştır.

Hidrofobik silika çok hafif ve kolay uçuşabilen yapıda olduğundan dolayı kayıp olmaması için silika kısım kısım ve dikkatlice ilave edilerek her ilave sonunda da homojenizatörde 5 dk boyunca 600 rpm dönüş hızında karıştırma yapılmıştır.

Beherde hazırlanan organik faz ters süspansiyonun gerçekleştirileceği 1 litrelik ceketli cam reaktöre (Şekil 4.4) alındı. Organik faz cam reaktöre alındıktan sonra reaktör sistemi kuruldu ve organik faz içerisinde düşük debide yüksek saflıkta (>%99) azot gazı geçirilmeye başlandı. Yağ sirkülatörü 35-40 °C'ye ısıtıldı ve bir yandan da mekanik karıştırıcı 200-300 rpm hızına ayarlanarak çalıştırıldı.



#### 4.5.2 Monomer Fazının (Su Fazı) Hazırlanması

Bilindiği gibi akrilik asit monomeri için aynı nötralleşme derecesine farklı derişimlerdeki NaOH çözeltisi ile ulaşılabilir; ancak kullanılacak en derişik çözelti en az su içereceğinden dolayı polimerizasyon işleminin sonrasında yıkama ve kurutma aşamalarında süspansiyon taneciklerinde daha az su bulunduracaktır. Bu sebeple polimerizasyon sonrasında süspansiyondan su uzaklaştırmak ve kurutmak için daha az zaman ve enerji gerekecektir.

İlk aşamada 12 N'lik bir NaOH çözeltisi ile nötralleştirme gerçekleştirildi. Ancak akrilik asit monomerinin bu çözelti ile nötralleştirilmesinde topaklanma, uygun şekilde dağılmama gibi sorunlar ile karşılaşıldı. Bunun üzerine daha seyreltik olan 8N NaOH çözeltisi ile yapılan denemelerde akrilik asit monomerinin uygun bir şekilde nötralleşebildiği görüldü. Bu nedenle bütün nötralleştirmeler 8N NaOH çözeltisi ile gerçekleştirildi.

Belirli miktarda alınan akrilik asit (AA) monomerinin ve manyetin bulunduğu beher ekzotermik nötralleşme reaksiyon ısısını gidermek için buz banyosuna yerleştirilerek sabit hızda manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmaya başlandı. Karıştırma devam ederken, hedeflenen nötralleştirme derecesine ulaşmaya imkân verecek miktardaki 8 N NaOH çözeltisi sıcaklık kontrolü yapılarak damla damla behere ilave edildi. Kısmen nötralleştirilen AA monomer çözeltisinin üzerine formül miktarında potasyum persülfat (KPS) ve çapraz bağlayıcı olan N,N'-Metilenbisakrilamid (MBA) ilave edildi. Elde edilen berrak çözeltiden 15 dakika yüksek saflıkta kuru Argon gazı geçirildi.

Farklı deneylerde kullanılmak üzere AA in farklı nötralizasyonları için akrilik asidin, sodyum hidroksit ile 1: 0,70, 1: 0,75, 1: 0,80, 1: 0,85 ve 1: 0,90 mol oranlarında çözeltileri hazırlandı. Sırasıyla çapraz bağlayıcı madde MBA (monomerin %0,1 molü kadar), başlatıcı KPS (monomerin %0,1 molü kadar) daha sonra oda sıcaklığında bu çözeltilere eklendi. Elde edilen yeni çözelti, MBA ve KPS'nin çözünmesi ve homojen karışım elde etmek için yaklaşık 30 dakika daha manyet ile karıştırıldı.

Nötralizasyon oranı aşağıdaki Denklem 4.5'deki gibi tanımlanmaktadır:

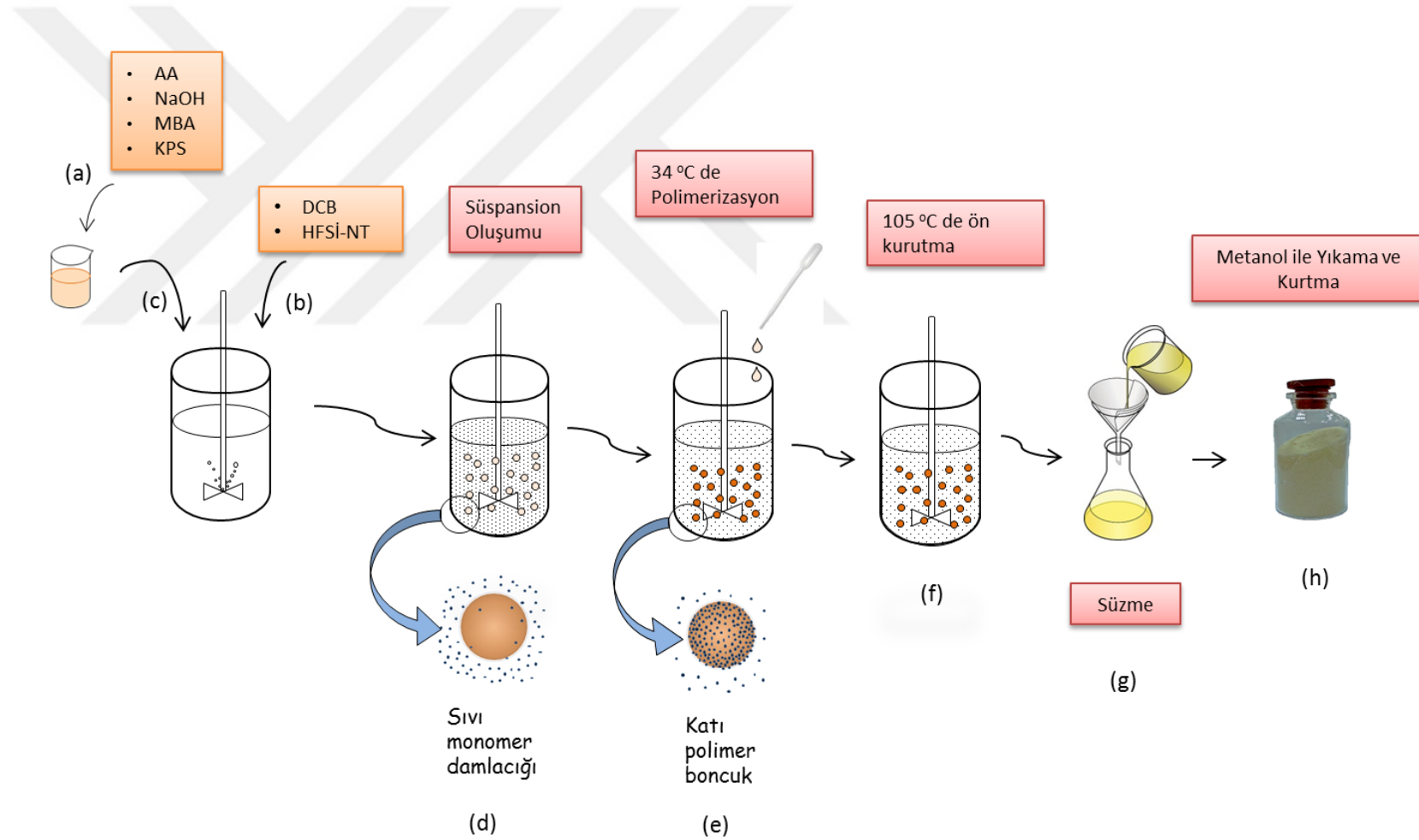
$$\alpha = n_a / n_b \quad (4.5)$$

$n_a$  ve  $n_b$  sırasıyla sodyum hidroksitin ve akrilik asidin mol sayılarıdır.

#### 4.6. Polimerizasyon

Reaksiyonlar 1 litrelik beş boyunlu ve ceketli cam reaktörde gerçekleştirildi. Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, termometre, peristaltik pompa ve Argon girişi ile donatılmış cam reaktör, ilk olarak 30 °C'ye ısıtıldı ve organik dispersiyon fazı reaktöre eklendi. Karıştırma hızı 300 rpm'e ayarlandı. Argon atmosferi altında nötralleştirilmiş monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeren önceden hazırlanmış monomer fazı reaktör içindeki organik dispersiyon fazına peristaltik pompa ile sabit akış hızında (10 ml/dk) damla damla eklendi. Polimerizasyonu başlatmak için reaktör içeriği 34 °C'ye ısıtıldı. Reaktör içinde oluşturulan süspansiyona SMBS çözeltilsinin (2 ml deiyonize su ile) pastör pipeti ile damla damla eklenmesinden 20-30 saniye sonra polimerizasyonun başladığı ve reaktör iç sıcaklığının artmaya başladığı gözlemlendi.

Adyabatik olarak gerçekleşmesine müsaade edilen polimerizasyon sonrası sıcaklık 49-50 °C'ye kadar yükseldi. Sonrasında yüksek polimerizasyon derecesine ulaşmak için yağ banyosu sıcaklığı 1 saat süre ile 70 °C'ye ayarlandı ve süspansiyon bu sıcaklıkta tutuldu. Ardından PAA polimer boncukların içine hapsolmuş suyu uzaklaştırmak (kurutmak) için sıcaklık 105 °C'ye çıkarıldı ve sistem bu sıcaklıkta yaklaşık 3 saat daha ısıtmaya devam edildi. Son olarak, reaktör oda sıcaklığına soğutuldu ve karıştırmanın durdurulması ile ürün alınıp reaktör içeriği kaba süzgeç kâğıdından süzüldü. Polimer boncuklar filtre kâğıdından alınıp temiz bir behere alındı ve manyetik karıştırıcı ile karıştırma altında metanol ile 3 kez yıkandı. Son kurutma işlemi için 50 °C'deki etüvde 24 saat süre ile kurutuldu. Şekil 4.5 polimerizasyonun temsili ve özet akışını göstermektedir.



Şekil 4. 5 (a) Monomer fazı küçük bir beherde buz banyosu altında ve manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanır (b) Organik faz homojenizatör yardımıyla hazırlanır ve reaktöre ilave edilir. (c) monomer fazı organik faza inert atmosfer altında damla damla ilave edilir. (d) süspansiyon oluşur. (e) Reaktör 34 °C'ye ısıtılır ve polimerizasyonu başlatmak için SMBS ilave edilir. (f) Kuru jelleri elde etmek için 105 °C 'de 3 saat ısıtma yapılır. (g) PAA jeller filtre edilerek organik fazdan ayrılır. (h) Jeller metanol ile 3 kez yıkandıktan sonra etüvde 50 °C'de 24 saat kurutulur

### SONUÇ VE ÖNERİLER

#### 5.1 HFSi-NT Seçimi

Wacker firmasından Pickering süspansiyon sistemi ile uyumlu olacağı düşünülen HDK® H13L, HDK® H15 ve HDK® H18 kod isimli hidrofobik silikalar temin edildi. Ters Pickering süspansiyon polimerizasyonu için uyumlu olan silikayı seçmek üzere deney tüplerinde ön denemeler yapıldı.



Şekil 5. 1 Diklorobenzene göre ağırlıkça %1 Silika (HDK®H18, HDK®H15 ve HDK®H13L) içeren ve sırasıyla 1/5, 1/7 (su/1,2-diklorobenzen) faz oranlarındaki örneklerin 15 saniye çalkalama ve 1 saat bekletildikten sonraki görünüşleri

Ön denemeler kolaylık sağlanması ve hızlı sonuç alınabilmesi açısından deney tüplerinde gerçekleştirilmiştir. Bu ön denemelerde deney tüplerine su/yağ faz oranı olarak 1/5 ve 1/7 oranlarında su/1,2-diklorobenzen incelenmiştir. Seçilen silika ise 1,2-diklorobenzene göre %1 oranında ilave edilmiştir. Her bir deney tüpünün ağzı kapatılarak el ile kuvvetlice 15 saniye çalkalanmıştır. Daha sonra ise deney tüpleri 1

saat boyunca dinlendirilmiştir. Dinlendirmenin amacı oluşabilecek faz ayrımının belirlenmesidir. Faz ayrımının en az olduğu veya hiç olmadığı deney tüpü uygun örnek olarak seçilecektir çünkü teorik olarak 1,2 diklorobenzen ile silikanın uyumu ne kadar iyi olursa faz ayrımı da o oranda az olacaktır.

Yapılan ön kararlılık testi neticesinde (Şekil 5.1) HDK®H13L kodlu silikanın 1,2-diklorobenzen içerisinde daha iyi dağıldığı ve diğer alternatiflerden daha uzun süre kararlı kaldığı görüldü. 1 saat bekleme süresi sonunda faz ayrımının da en az HDK®H13L kodlu silikada olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak Yüzey çapraz bağlanma işleminin gerektirdiği yüksek sıcaklıklara çıkılmasına imkân verebilecek kararlı sistemin seçiminde organik faz olarak 1,2-diklorobenzen, yüzey aktif madde olarak HDK®H13L, faz oranı olarak 7/1 (w/o) tercih edilmesinin doğru olduğu kanısına varıldı.

## **5.2 HFSi-NT Oranının Belirlenmesi**

Ters Pickering süspansiyon sisteminde katı stabilizatör olarak kullanılacak hidrofobik silika nano taneciklerin belirlenmesi kadar bu taneciklerin hangi oranda kullanılacağına bilinmesi de bir o kadar önemlidir zira gereğinden az ya da fazla kullanılan katı tanecikler her iki durumda da sistemde sorunlara yol açacaktır. Gereğinden az kullanılan silika sistemde yeterli kararlılığı sağlayamayacağı için tanecik oluşumunu beklediği kadar desteklemeyecek ve sonuç olarak süspansiyon oluşmayacak ve su fazı kendi içerisinde birleşerek ayrılacaktır. Yine gereğinden fazla kullanılan silika ise süspansiyon ortamında kalarak polimerizasyon sonrasında kirliliğe neden olacak ve israf edilecektir. Ayrıca fazla silikayı tanecik boyutlarının nanometre ölçeğinde olmasından dolayı süzme işlemi sırasında süspansiyon taneciklerinden ayırmak zordur.

Polimerizasyonlarda en uygun silika miktarını bulmak için farklı yüzdelerde silika kullanarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçlarını Çizelge 5.1'de görülmektedir.

Çizelge 5. 1 HDK® H13L miktarının 1,2-diklorobenzene göre süspansiyon kararlılığına etkisi \*

HFSi-NT, HDK® H13L (wt %)	Elde Edilen Süspansiyonunun Kararlılığı
0,3	Topaklanma
0,4	Topaklanma
0,5	Berrak Süspansiyon
0,6	Dumanlı Süspansiyon

\* Bütün denemeler; %85 Nötralizasyon, 1/7 Faz oranı ve 300 rpm karıştırma hızında yapıldı.

Ters Pickering süspansiyon sistemi için en uygun HDK® H13L miktarını belirlemek için yapılan deneylerde 1,2-diklorobenzene göre ağırlıkça %0,5 HDK® H13L kullanımının en uygun sonucu verdiği görülmüştür. Ağırlıkça %0,5 silika kullanıldığı zaman istenildiği gibi süspansiyon kararlılığı sağlanmış ve süspansiyon ortamında fazla silika nano taneciği kalmamıştır.

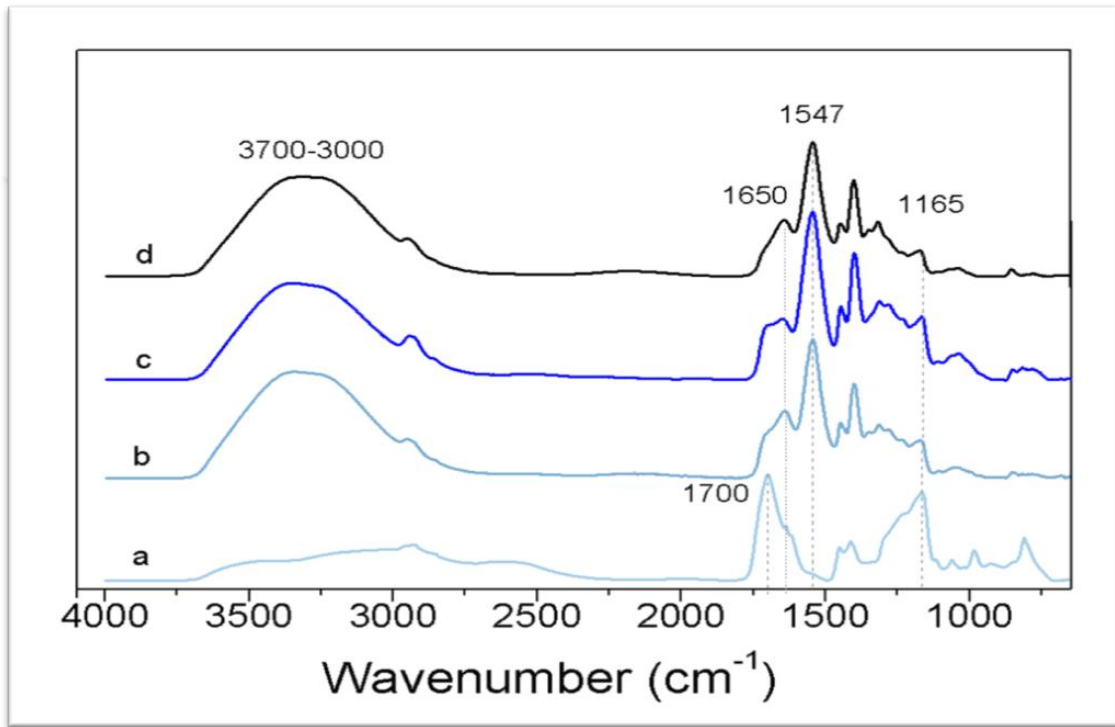
### 5.3 Su/Yağ Faz Oranının Seçimi

Silikaların ve faz oranının belirlenmesi amacıyla yapılan ön denemelerden faz oranı olarak 1/7 (su/yağ) tercih edilmesinin uygun olduğu kanısına varıldı. Aslında su/1,2-diklorobenzen faz oranı olarak 1/5, 1/3 hatta 1/2 oranlarını seçmek mümkündür. Ancak daha yakın faz oranlarında sistemde nispeten daha fazla tanecik oluşumu ile birlikte bu taneciklerin çarpışma sayısı ve dolayısıyla çarpışarak birleşme ihtimali daha da artacağından sistemin kontrolü ve düzgün şekilli, birleşmemiş bağımsız tanecikler elde etmemiz daha zor olacaktır. Birleşen taneciklerin olmadığı daha düzgün şekilli ve ayrı tanecikler elde etmek için sistemdeki tanecik yoğunluğunun (birim hacimdeki tanecik sayısı) düşük olması gerekir. Tüm bu sebeplerden dolayı faz oranı 1/7 seçilmiştir.

Elde edilen örneklerin SEM görüntülerini incelediğimizde (Şekil 5.3) faz oranını 1/7 seçmenin gerçekten de düşünüldüğü gibi düzgün küre şeklinde ve bağımsız tanecikler ürettiğini görmekteyiz.

#### 5.4 FT-IR

Poli(akrilik asit) ve farklı nötralizasyonlardaki poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat)'ın FT-IR spektrumları Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



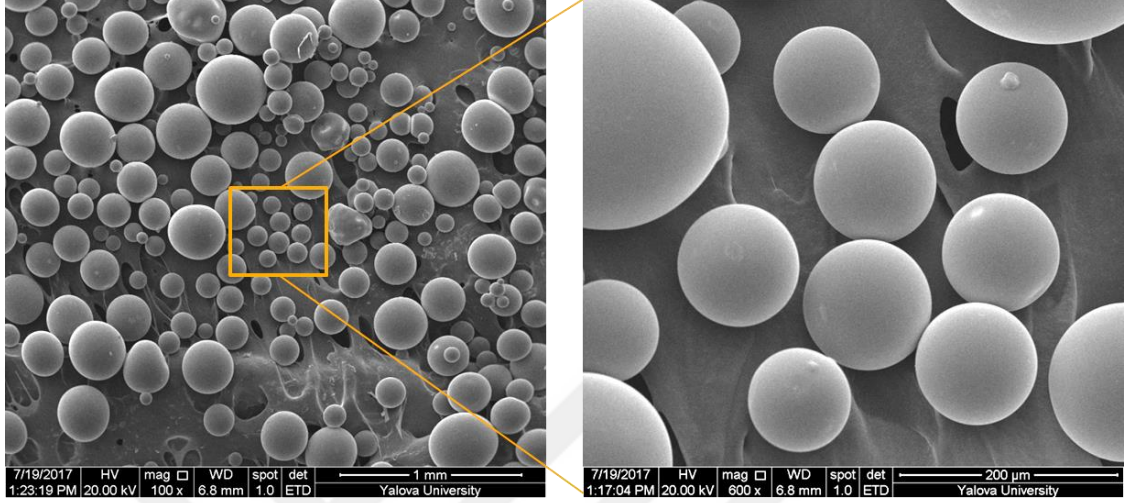
Şekil 5. 2 Sırasıyla (a) saf PAA (b) %70 nötralize PAA (c) %80 nötralize PAA ve (d) %90 nötralize PAA'nın FT-IR spektrumları

O-H (hidroksil) grubunun gerilme titreşimi ve sudan gelen hidrojen bağları ile ilişkili olan geniş bir bant 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ortaya çıkmaktadır. Nötralleşmemiş Karboksilik asit gruplarından gelen C=O gerilme titreşimleri ise 1700  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görünmektedir. C=O gerilme titreşimleri nötralizasyonun artmasıyla birlikte artan  $\text{Na}^+$  iyonları sebebiyle kademe kademe azalarak 1650  $\text{cm}^{-1}$  e kadar gelmiştir.

Karboksilik asidin sodyum tuzu için karboksil ( $\text{COO}^-$ ) iyonlarının simetrik gerilme titreşimi 1547  $\text{cm}^{-1}$  de görünmektedir. Polimerizasyon sebebiyle 1616  $\text{cm}^{-1}$  ve 1635  $\text{cm}^{-1}$  de görülmesi gereken ve akrilik asit dimerlerinin cis-trans izomer yapılarındaki C=C

gerilme titreşimlerine ait olan keskin pikler yok olmuştur. Bu da FT-IR spektroskopisi açısından akrilik asidin başarı ile polimerleştiğinin kanıtıdır.

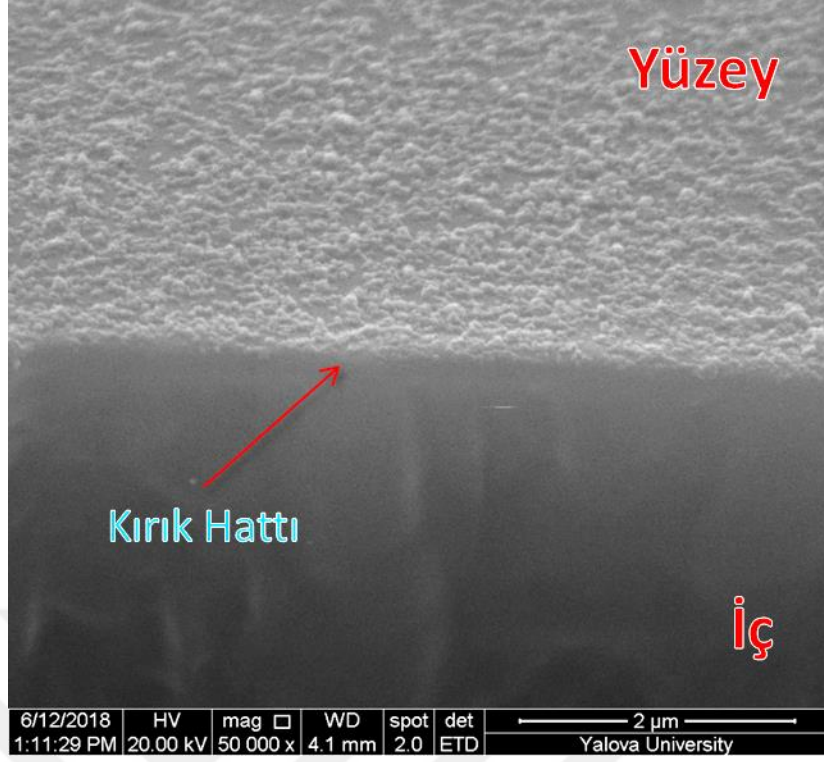
### 5.5 SEM-EDS Ölçümleri



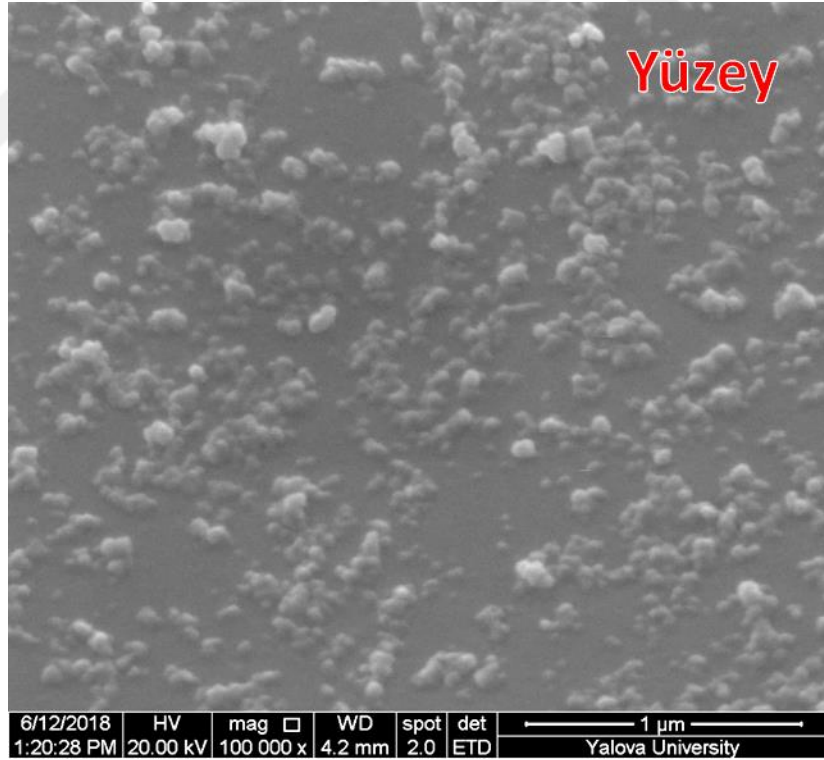
Şekil 5. 3 IPSP metodu ile hazırlanmış ve kısmen nötrleştirilmiş (%75) PAA kürelerinin SEM görüntüleri (a) 100 büyütmede (b) 600 büyütmede

Taramalı elektron mikroskop (SEM) sentezlenen süspansiyon taneciklerinin şekil ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanıldı. Cihazda 20 kV ivmelenme voltajı kullanıldı.

Sentezlenen PAA küreleri güçlü bir su ve nem tutucu olduğu için önce mevcut nemlerinin giderilmesi için 1 saat boyunca 80 °C'de etüvde bekletildi. Etüvden alınan PAA küreler bekletilmeden kırıldı ve tekrar 1 saat 80 °C'de bekletildi. Son olarak etüvden alınan küreler yine bekletilmeden SEM çekimleri için Altın kaplama ünitesinde Altın kaplandı. Farklı nötralizasyona sahip poli(akrilik asit-ko-sodyum akrilat) çapraz bağlı polimer küre tanecikler hem iç kısımlarındaki hem de yüzeylerindeki atomik yapı elektron saçılım spektroskopisi (EDS) yoluyla incelendi. EDS yönteminde her bir farklı nötralizasyon derecesine sahip tanecik için o taneciğin bileşiminde yer alması beklenen C, N, O ve Na atomlarının miktarları belirlendi ve ilgili nötralizasyona sahip taneciklerin sentezinde kullanılan formülasyonlar ile karşılaştırıldı.

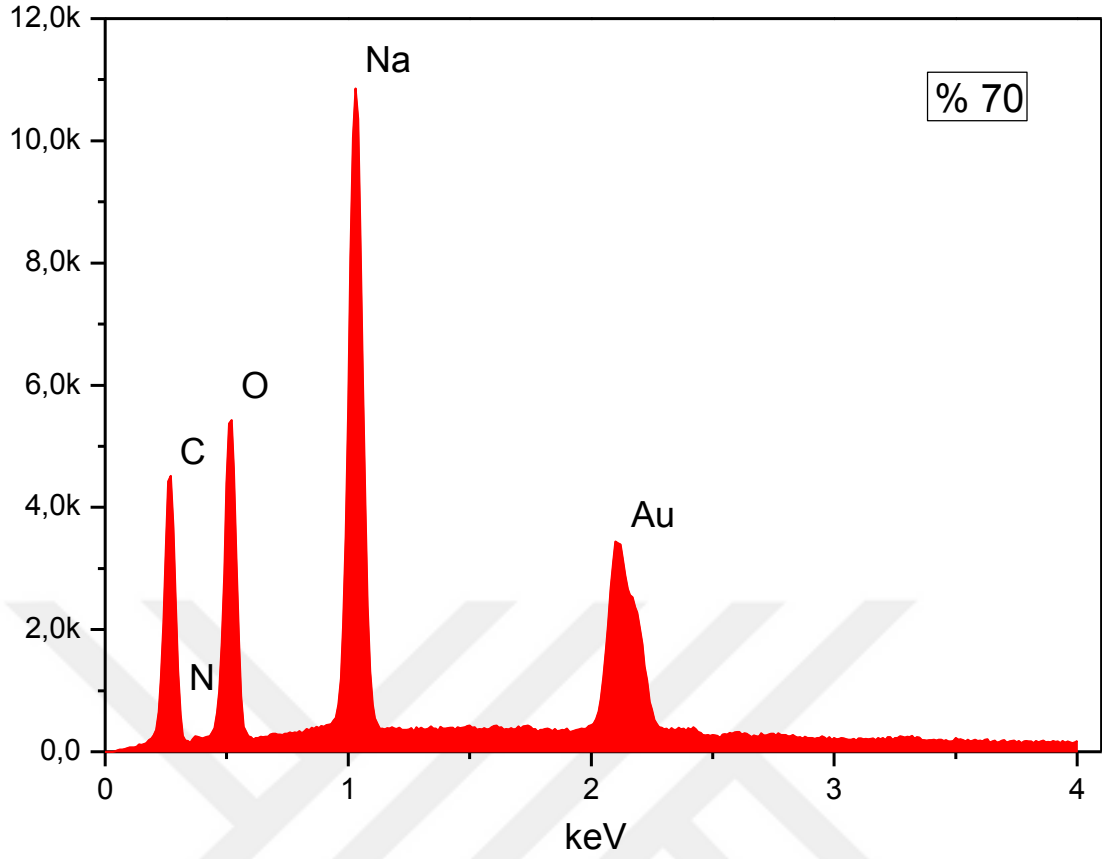


(a)



(b)

Şekil 5. 4 %70 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin SEM görüntüsü  
(a) iç yapısı (b) yüzey yapısı



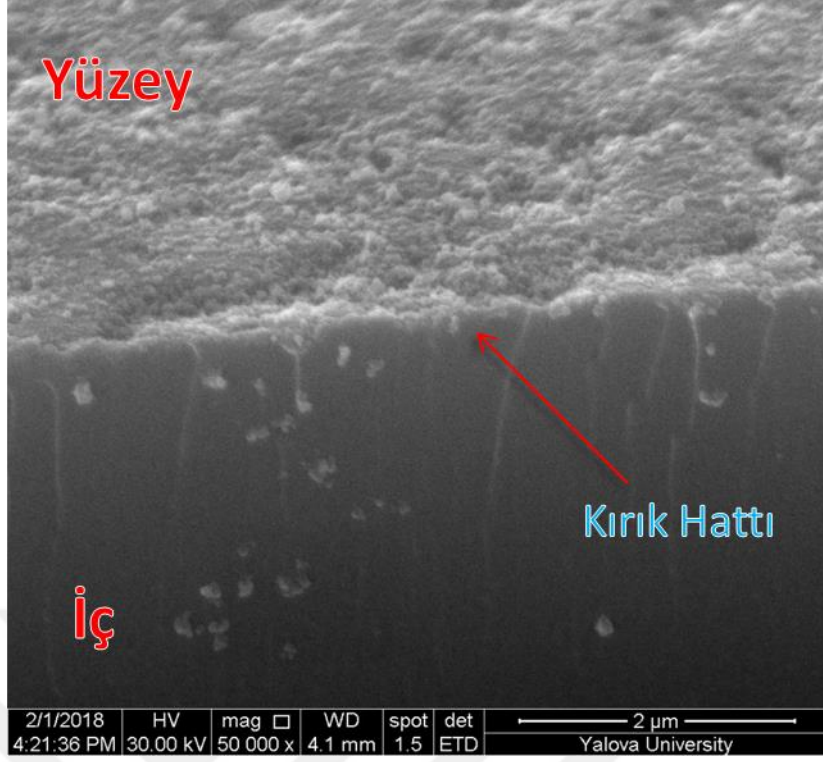
(a)

EDS

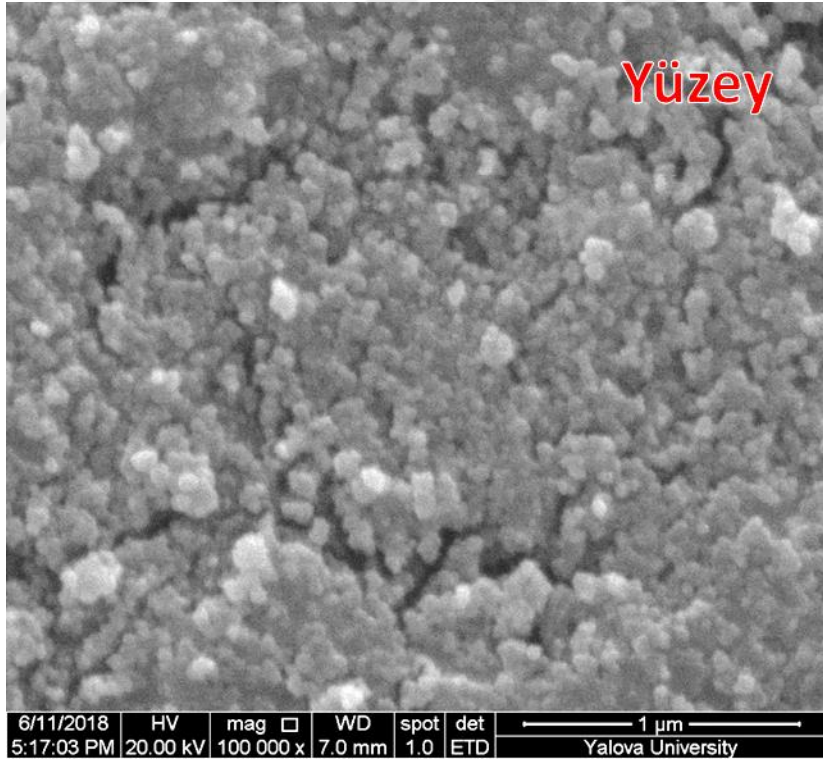
Element	Atomik %	Hata % (Cihaz ölçümü)	Atomik % (Hesaplanan)
C	46,38	8,23	42,83
N	4,31	16,47	0,03
O	31,21	9,43	38,02
Na	18,11	6,82	19,11

(b)

Şekil 5. 5 %70 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin (a) SEM-EDS grafiği ve (b) Atomik ölçümleri

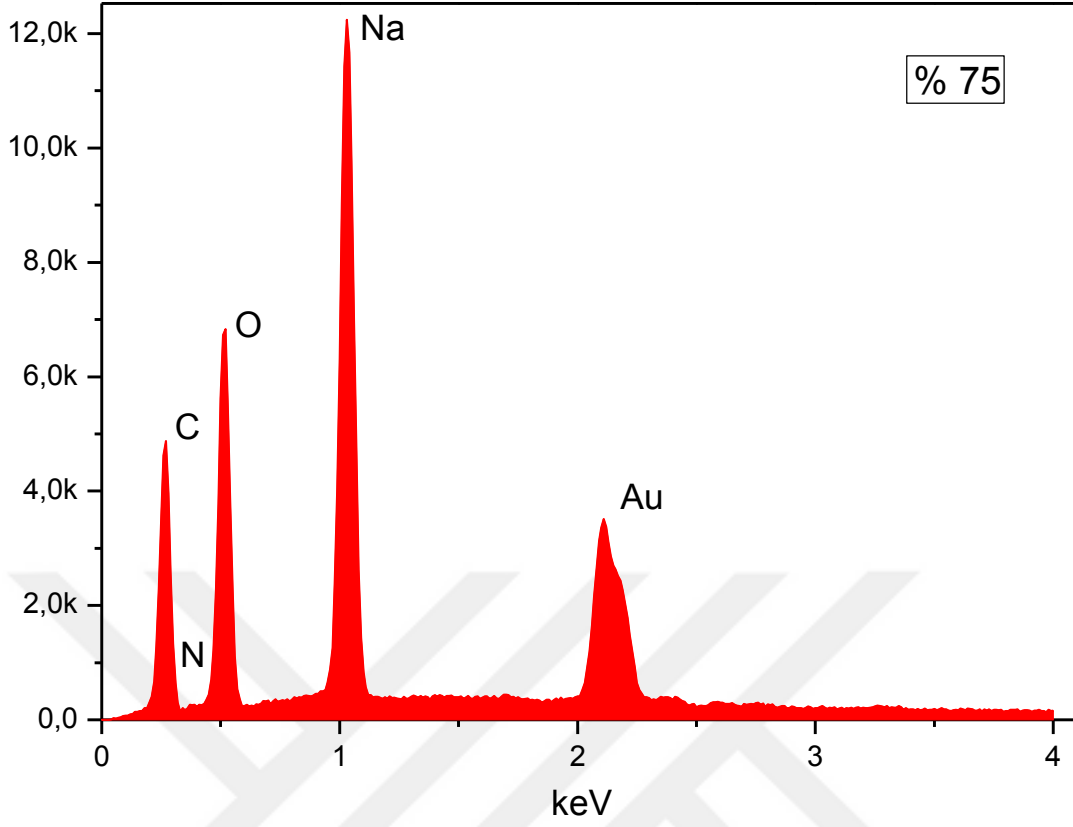


(a)



(b)

Şekil 5. 6 %75 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin SEM görüntüsü  
(a) iç yapısı (b) yüzey yapısı



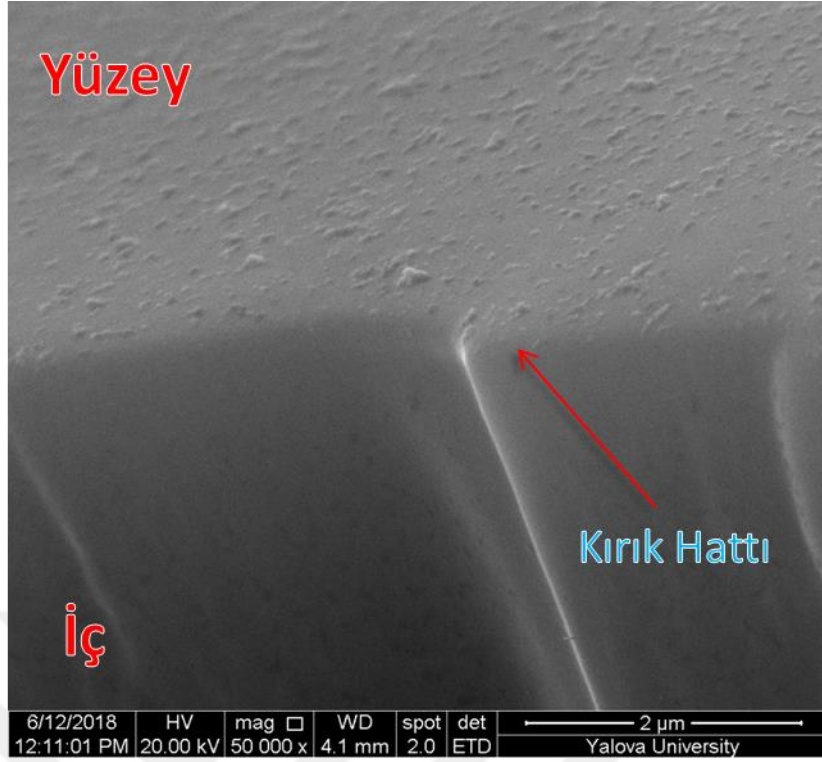
(a)

EDS

Element	Atomik %	Hata % (Cihaz ölçümü)	Atomik % (Hesaplanan)
C	46,02	8,32	42,3
N	1,6	25,52	0,03
O	33,2	9,1	37,5
Na	19,18	6,78	20,2

(b)

Şekil 5. 7 %75 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin (a) SEM-EDS grafiği ve (b) Atomik ölçümleri

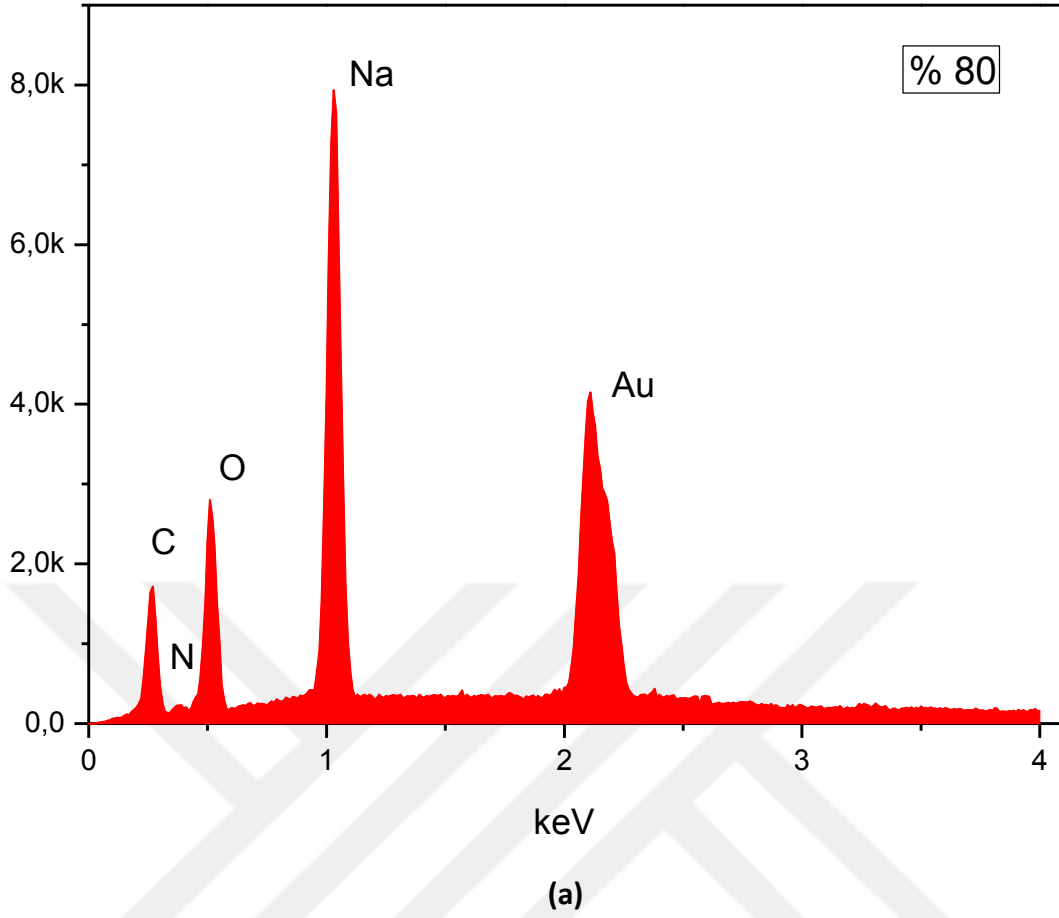


(a)



(b)

Şekil 5. 8 %80 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin SEM görüntüsü  
(a) iç yapısı (b) yüzey yapısı

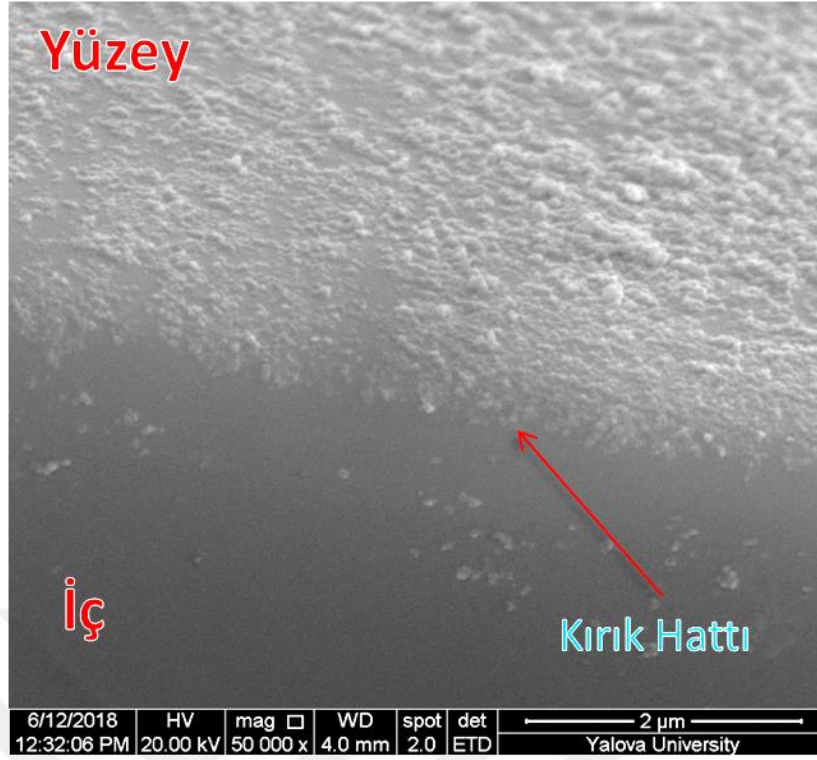


EDS

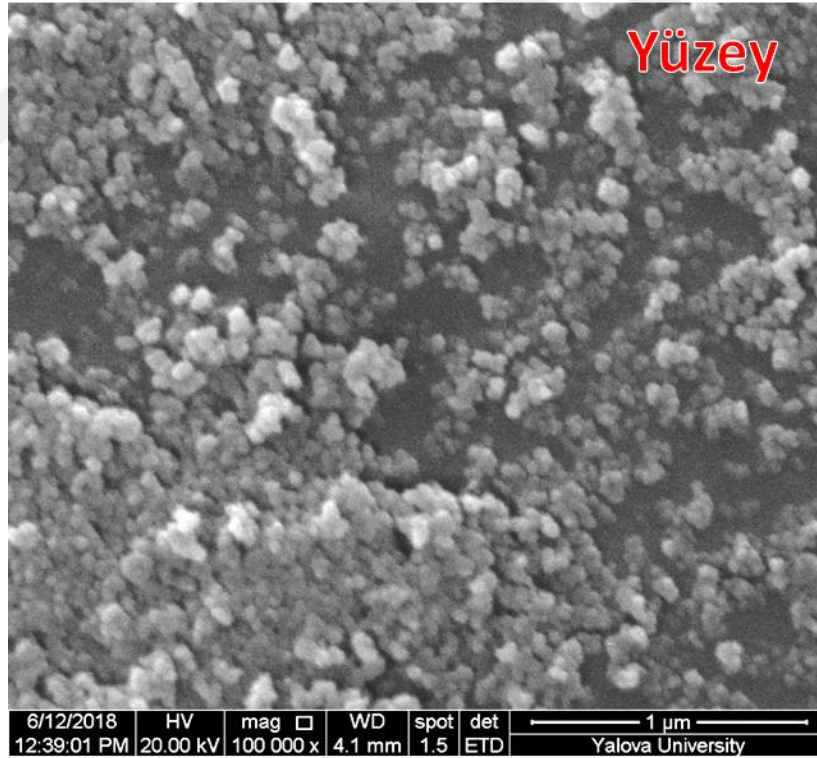
Element	Atomik %	Hata % (Cihaz ölçümü)	Atomik % (Hesaplanan)
C	41,25	9,28	41,69
N	4,79	20,46	0,03
O	29,15	9,56	37,01
Na	24,81	6,59	21,26

(b)

Şekil 5. 9 %80 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin (a) SEM-EDS grafiği ve (b) Atomik ölçümleri

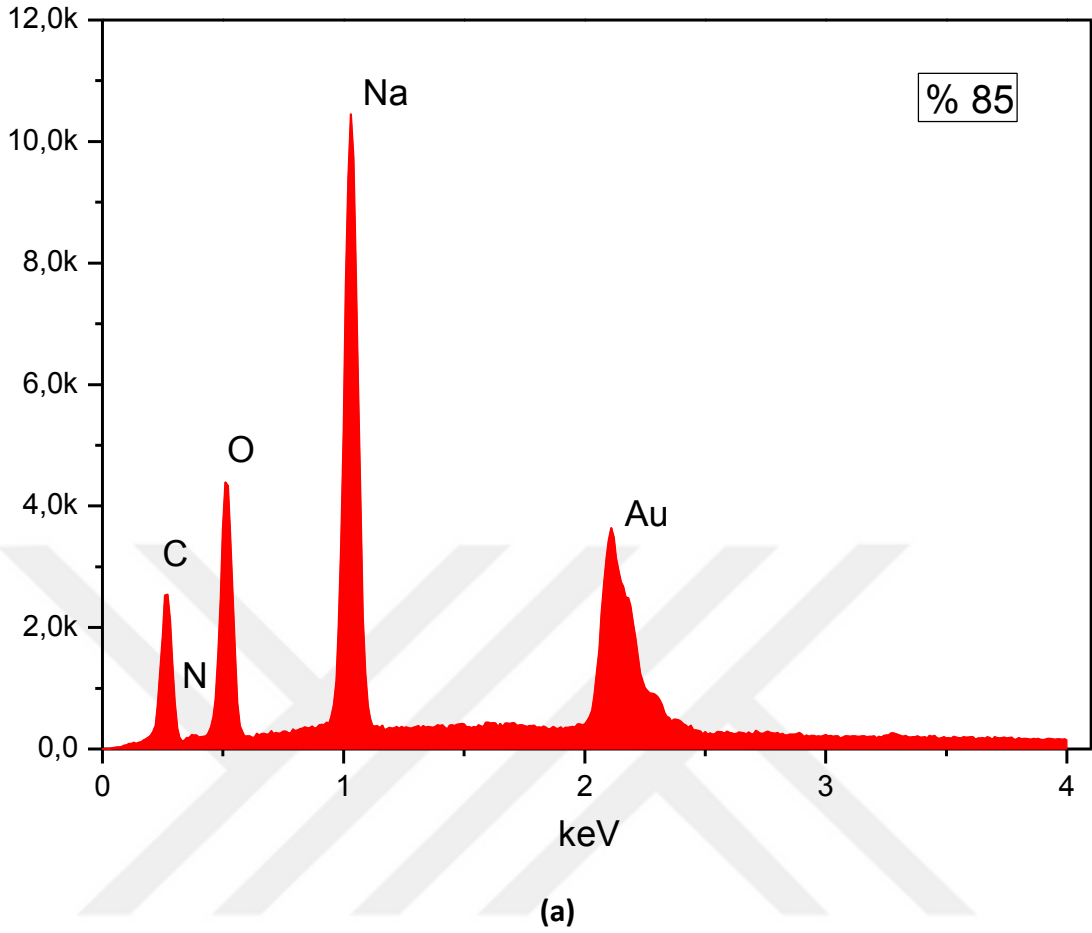


(a)



(b)

Şekil 5. 10 %85 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin SEM görüntüsü  
(a) iç yapısı (b) yüzey yapısı

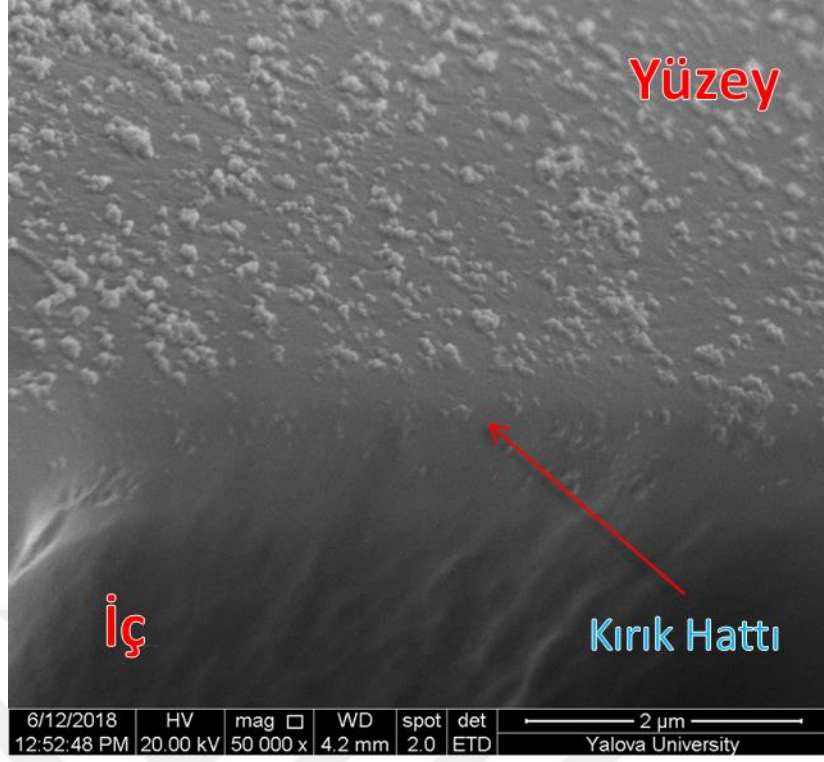


EDS

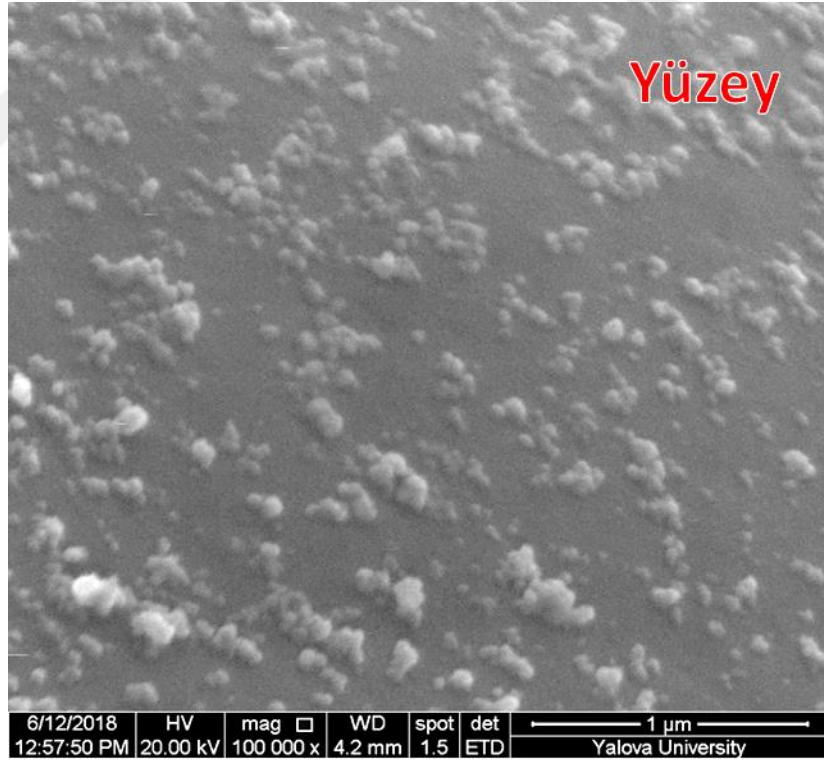
Element	Atomik %	Hata % (Cihaz ölçümü)	Atomik % (Hesaplanan)
C	41,49	8,92	41,15
N	3,74	19,44	0,03
O	31,76	9,28	36,53
Na	23,01	6,65	22,29

(b)

Şekil 5. 11 %85 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin (a) SEM-EDS grafiği ve (b) Atomik ölçümleri

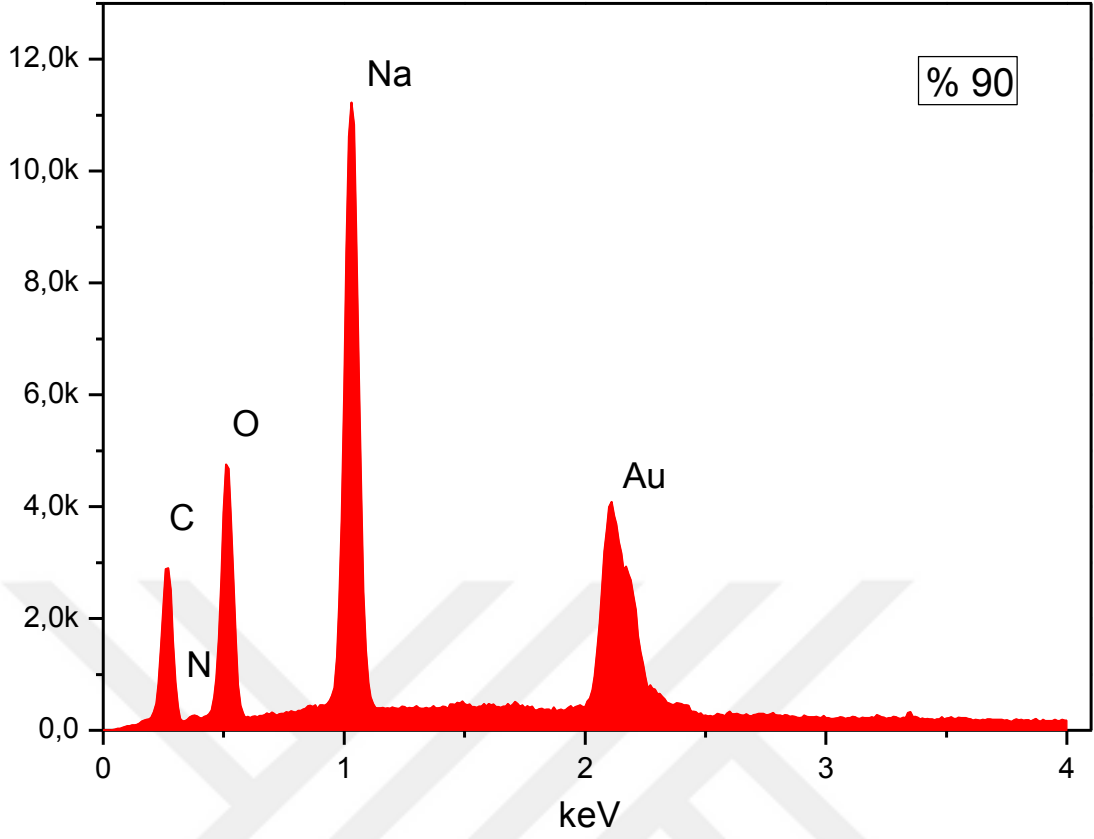


(a)



(b)

Şekil 5. 12 %90 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin SEM görüntüsü  
(a) iç yapısı (b) yüzey yapısı



(a)

EDS

Element	Atomik %	Hata % (Cihaz ölçümü)	Atomik % (Hesaplanan)
C	41,99	8,75	40,62
N	4,27	18,38	0,03
O	31,09	9,31	36,05
Na	22,65	6,62	23,30

(b)

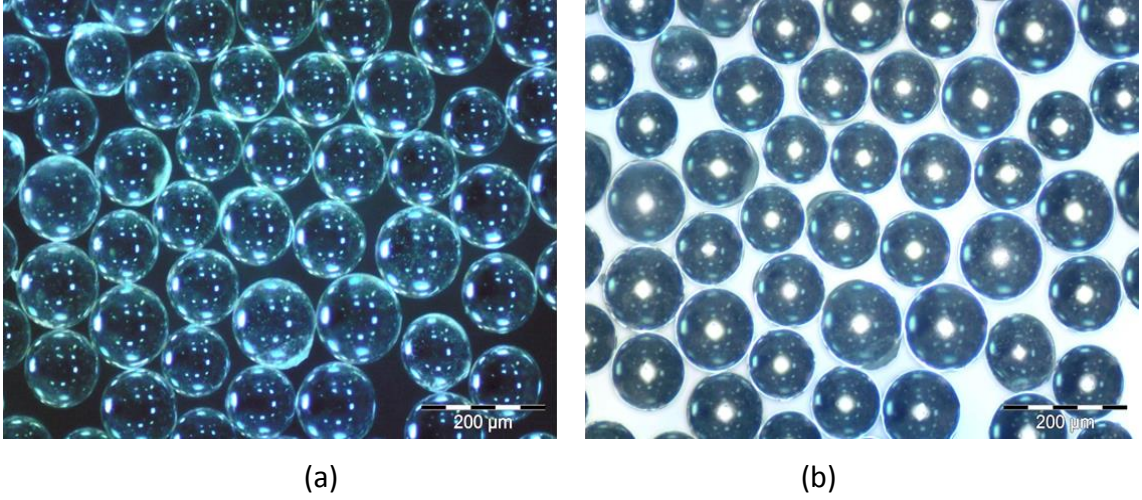
Şekil 5. 13 %90 Nötralizasyona sahip bir SAP taneciğinin (a) SEM-EDS grafiği ve (b) Atomik ölçümleri

Yapılan SEM analizlerinden; HDK® H13L hidrofobik silikanın bütün nötralizasyonlardaki PAA tanecikleri üzerinde iyi bir tutunma gerçekleştirdiği söylenebilir. Ayrıca %70 (Şekil 5.4) ve %75 (Şekil 5.6) nötralizasyondaki taneciklerin yüzeyinde silikaların daha yoğun biriktiği ve salkım yapısında topaklanma yaptığı görülmektedir. Hatta %75 nötralizasyondaki taneciğin kırık kesiti incelendiğinde bazı silika taneciklerinin polimerizasyon sırasında silika taneciğinin ardında iz bırakarak iç kısımlarına kadar yürüdüğü SEM görüntüsünden açıkça görülmektedir. Bu durumu iki şekilde açıklamak mümkündür; İlk olarak taneciklerin çarpışmasının etkisiyle yüzeydeki silikaların bazılarının iç kısımlara kadar ilerlediği düşünülebilir. İkinci olarak silikanın pH değeri ile PAA taneciğin pH değerinin uyumu sebebiyle silika taneciklerinin termodinamik kararlılığından (Bölüm 3.5.5.2) dolayı PAA taneciği yüzeyindeki silika nano taneciklerinin bazılarının iç kısımlara kadar ilerlemesi mümkün olmuştur. Ancak PAA taneciklerinin çarpışmalarının diğer örneklerde de olması ihtimaline rağmen iç kısımlardaki silikanın sadece %75 nötralizasyondaki PAA taneciğinde görülmesi ikinci açıklamanın daha uygun olduğunu düşündürmektedir.

%80 (Şekil 5.8) ve %90 (Şekil 5.12) nötralizasyonlara bakıldığında ise yüzeyde biriken silikanın diğer örneklere göre çok daha az olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumu ise PAA taneciklerinin viskozitesi, pH'sı ve silika nano tanecikleri ile olan uyumuyla (termodinamik kararlılığı) açıklayabiliriz.

EDS pikleri ve atomik hesaplamalar (Şekil 5.5, Şekil 5.7, Şekil 5.9, Şekil 5.11, Şekil 5.13) bütün nötralizasyon değerlerindeki örnekler için nispeten yakın sonuçlar vermiştir. Atomik % değerinin hesap yoluyla bulunmasında, 1000 adet (n) akrilik asit molekülüne sahip poli(akrilik asit) zinciri esas alınmıştır. Buradaki C, O, Na ve N (MBA den gelen) atomları dikkate alınmıştır. EDS den alınan atomik yüzde ile hesaplanan atomik yüzdeler arasında çok az fark olduğu EDS çizelgelerinden açıkça görülmektedir. Özellikle Sodyum (Na) atomuna bakıldığında atomik yüzde olarak hata payının çok az olduğu görülmektedir. Bu da istenilen nötralizasyon değerlerine (%70, %75, %80, %85, %90) ulaşmak için polimerizasyondan önce NaOH çözeltisi ile gerçekleştirilen nötralleştirmelerin doğru bir şekilde yapıldığını açık bir şekilde göstermektedir.

## 5.6 Optik Mikroskop Görüntüleri



Şekil 5. 14 SAP boncuklarının (%75 Nötralizasyon) optik mikroskop görüntüleri (a) loş ışık altında (b) yüksek ışık altında

Küresel PAA süspansiyon boncuklarının görüntüleri için optik mikroskop kullanılmıştır. Her ne kadar SEM da tanecikler mat ve koyu renkte görünse de bu PAA boncuklarının altın kaplanmasından dolayıdır. Gerçekte, görünür ışık altında PAA boncukları saydamdır (Şekil 5.14). Şekil 5.14 (a)'da loş ışık altındaki boncukların saydam ve ışık geçirgen olduğu görülmektedir. Şekil 5.14 (b)'de ise mikroskop ışığı ile boncuklara bakıldığında boncukların küresel şeklinden dolayı ışığı kendi merkezlerine odakladığı ve bu nedenle odak noktaları aydınlık, yüzeyleri ise karanlık olarak görünmektedir.

## 5.7 Absorbsiyonlar

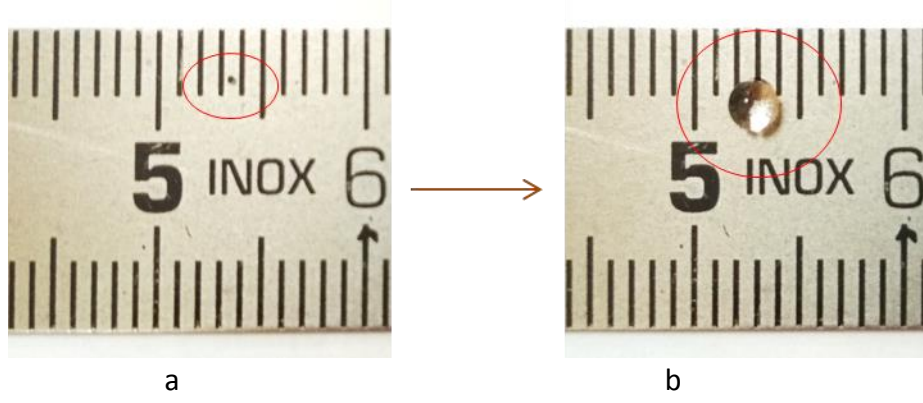
### 5.7.1 Distile Su İçerisindeki Absorbsiyonlar

Distile su içerisindeki absorpsiyon çalışmalarında 30 s'de bir tartım alınmıştır. Bu tartımlar zamana (s) karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5.16'daki absorpsiyon grafiği elde edilmiştir. Absorpsiyonlar zamanla artarak 7. dakikadan sonra maksimum (limit) değerlerine ulaşmıştır. %85 nötralizasyon değerindeki PAA boncukların distile su içerisindeki absorpsiyon değeri maksimum 220 g/g a ulaşmıştır. Absorpsiyon kapasitesi açısından; %85 nötralizasyon değerindeki PAA boncuklardan sonra sırasıyla %80 nötralizasyon değerinde 181 g/g, %75 nötralizasyon değerinde 169 g/g, %70

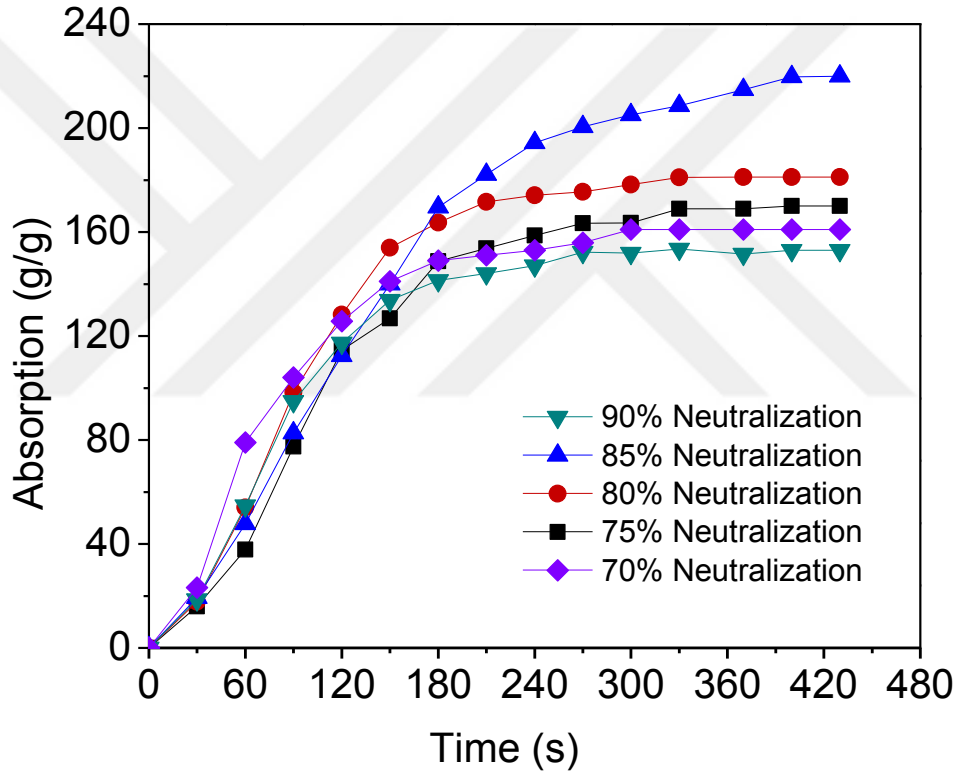
nötralizasyon değerinde 161 g/g ve en düşük olarak da %90 nötralizasyon değerinde 153 g/g absorpsiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir.

Süper absorban polimerleri absorpsiyon özellikleri açısından incelersek, karboksil gruplarına sahip olan süper absorbanların su absorpsiyonu pH'ya güçlü bir şekilde bağlı olduğu için bu sebeple dezavantajlıdırlar. Kısmen nötralleştirilmiş akrilik asit monomeri hem akrilik hem de akrilat gruplarına sahiptir. Nötralizasyon derecesi ( $\alpha$ ) arttırıldığında akrilat derişimi de artmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonu sırasında elektrostatik etkileşimler o kadar güçlüdür ki polimer zincirinin aldığı konformasyon radikal merkezleri bir noktaya kadar ulaşılabilir kılar. Ayrıca monomerin akrilik yapısı (asit hali) reaksiyonun ilerlemesini desteklemekte ve elektronik delokalizasyon ilk metilen karbon atomunda pozitif yük oluşturarak yeni bir akrilik asit (AA) monomerin bağlanmasını kolaylaştırmaktadır. Sonuç olarak, akrilat iyonu derişimindeki artış polimerizasyon kinetiği açısından polimerizasyon hızının yavaşlamasına sebep olmaktadır. Aynı kinetik büyüyen polimer zincirinin sonlanma adımı için de geçerlidir. Ancak, bir noktadan sonra pH daha da arttıķça elektrostatik etkileşimler (özellikle itme kuvvetleri) ok daha güçlü hale gelmektedir. Yine bu sebeple polimer zincirleri kendilerini açık ve gergin konformasyonda tutarak bu duruma adapte etmekte ve zincirlerin çözünürlüğü artmaktadır. Zincirler açık konformasyonda iken etraftaki AA molekülleri zincirin aktif radikal merkezlerine çok daha kolay ulaşacaktır ve sonuç olarak da polimerizasyon hızı büyüme ve çapraz bağ reaksiyonları lehine artar. Bu artışla birlikte süper absorban jelin su absorpsiyon miktarı da azalır.

Yapılan bu tez çalışmasında da polimerizasyon kinetiğindeki artış %85 nötralizasyondan sonra gerçekleşmiş, bu sebeple de %90 nötralizasyondaki PAA jelin su absorpsiyonu değerlerinde azalma gözlenmiştir. Şekil 5.15'de bir jelin (%85 nötralizasyondaki) distile suyla hacimce Şişme miktarı görölmektedir.



Şekil 5. 15 Bir PAA taneciğinin (%85 nötralizasyondaki) distile suyla boyutlarındaki değişim (a) başlangıçta (b) şişme sonrası

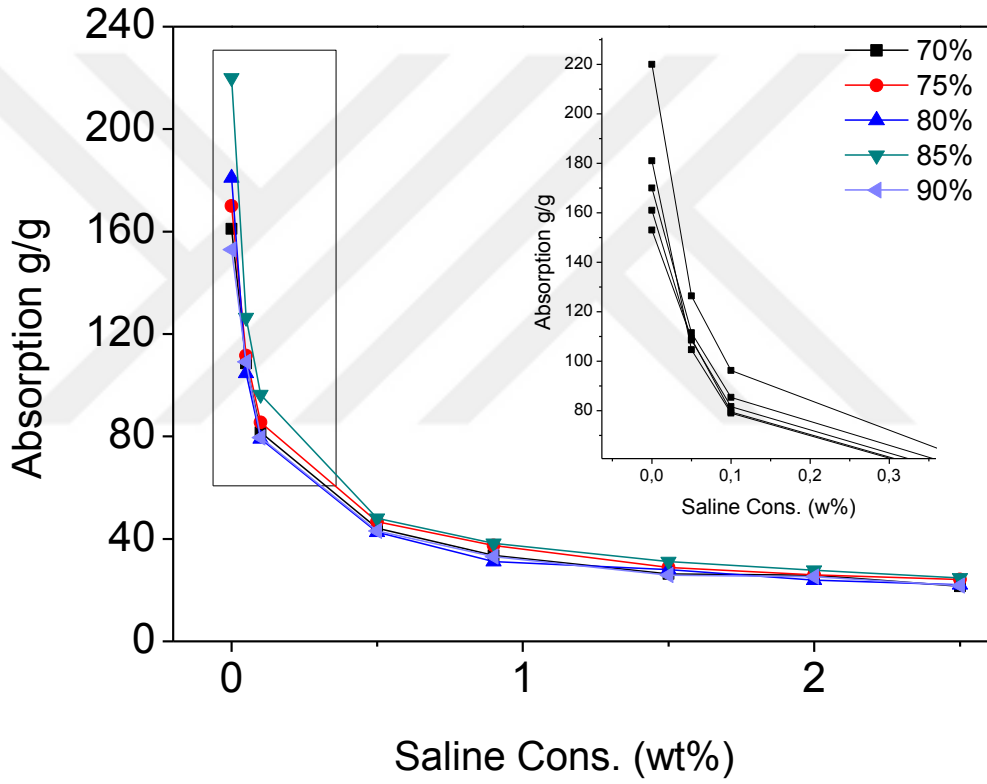


Şekil 5. 16 Nötralizasyon derecesinin distile su içindeki absorpsiyona etkisi

### 5.7.2 Tuzlu Su İçerisindeki Absorpsiyonlar

Süperabsorban hidrojellerin iyonik ortamdaki absorpsiyon yeteneklerinin bir göstergesi olduğundan tuzlu su absorpsiyonları da süperabsorban hidrojeller için yapılan önemli bir absorpsiyon testidir. Yapılan çalışmalarda sulu ortamın iyonik kuvvetinin artmasıyla hidrojellerin absorpsiyon miktarlarının azaldığı bilinmektedir [2].

Sentezlenen PAA mikrokürelerin tuzlu su içerisindeki absorpsiyonlarında da tuz derişimi arttıkça (iyonik kuvvetin artması) bilimsel literatürdeki bilgiler ile uyumlu olarak absorpsiyon değerlerinde azalma görölmüştür. Bütün PAA örneklerinde tuz derişiminin artmasıyla birlikte daha %0,05'lik tuz derişiminde bile absorpsiyonlarda ani ve büyük bir düşme meydana gelmiştir (Şekil 5.17) Ayrıca yine tuz derişiminin artmasıyla absorpsiyonlar arasındaki fark da giderek azalmış, %1,5 tuz derişiminden sonra ise fark 1 g/g a kadar düşmüştür. Absorpsiyondaki en büyük azalma ise yine distile su içerisinde en yüksek absorpsiyonu gösteren (220 g/g) %85 nötralizasyona sahip örnekte görölmüştür (24,8 g/g).



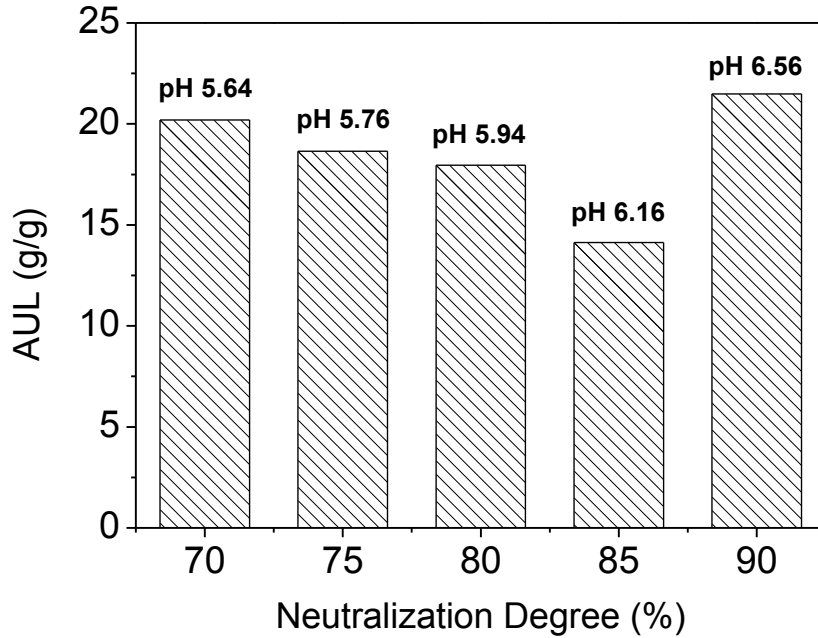
Şekil 5. 17 Farklı tuz derişimi içindeki absorpsiyonlar

### 5.7.3 Yük Altındaki Absorpsiyonlar (AUL)

Şekil 5.18 de göröldüğü gibi %70'ten %85'e kadar artan nötralizasyonda yük altındaki absorpsiyon değerleri de kademeli olarak azalmıştır. %85'ten sonra bu durum değişmiştir. Jelin mekanik dayanımı ile jelin basınç altındaki absorpsiyonu (AUL) arasında doğrudan bir ilişki vardır. Jelin mekanik dayanımı arttıkça basınç altındaki absorpsiyon kabiliyeti de artmaktadır. Şekil 5.18 AUL değerlerinin pH'a bağlılığını

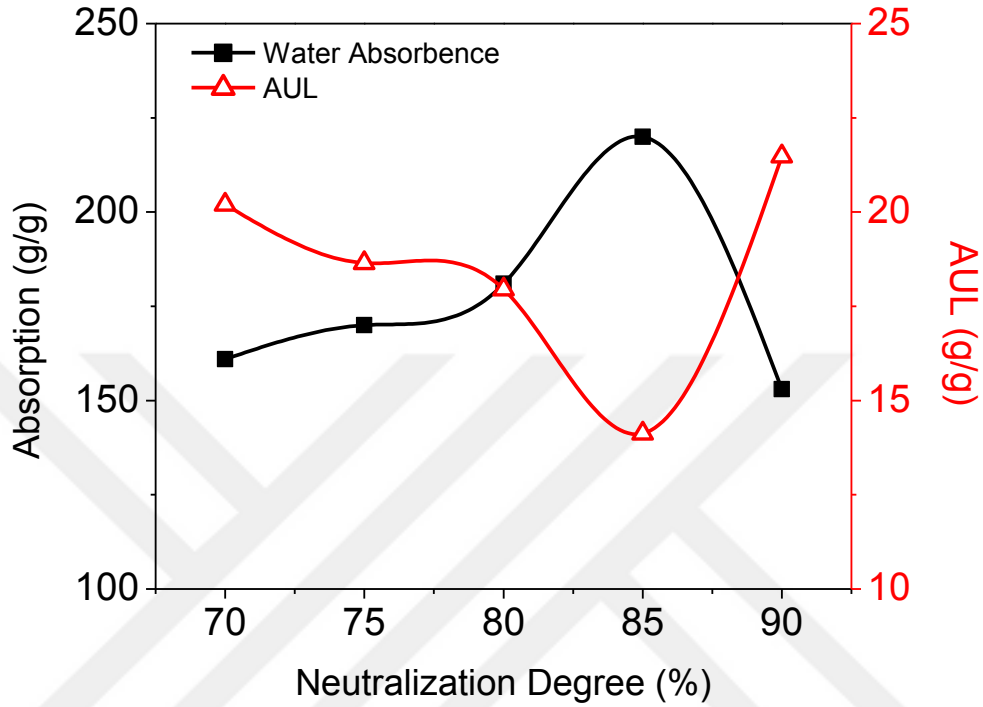
göstermektedir. Jel mukavemeti dolayısıyla AUL değerinin %90 nötralizasyonda tekrar arttığı görülmektedir.

Süper absorban bir jelin yük altındaki absorpsiyon karakteri o jelin çapraz bağ yoğunluğu ve jeldeki çözünabilir polimer zinciri parçalarının bulunması ile yakından ilişkilidir. Jel kuru halde iken sert ve camsı bir yapıdadır fakat su emdiğinde esnek bir yapıya kavuşur. Kuru bir jel boncuk (veya tanecik) su ile temas ettiğinde ilk olarak jelin yüzeyi suyu absorplar. Ardından jelde, esnek bir kabuk (dış kısım) ve camsı, sert çekirdek (iç kısım) yapısı oluşur. Daha fazla su jele difüzlendikçe giderek camsı sert çekirdek küçülür, esnek kabuk genişler ve jel daha fazla esnek karakter kazanır. En sonunda maksimum şişme dengesine ulaşır ve bütün jel esnek ve elastik yapıya dönüşür. Daha önce de belirttiğimiz gibi pH jelin yapısını etkilemektedir (Bölüm 3.4.3). Artan pH ile birlikte polimerizasyon kinetiği yavaşladığı için jel daha fazla çözünabilir zincir kısımlarına sahip olacak, absorpsiyonu da artacaktır ve suyu absorpladığında daha esnek ve elastik olacaktır. Buna karşın uygulanan bir basınç altında, çözünabilir zincir parçaları içeren jel absorpladığı suyu daha kolay geri salma eğilimindedir çünkü jelin yapısındaki çapraz bağ yoğunluğu dolayısıyla da mekanik dayanma kuvveti daha düşüktür.



Şekil 5. 18 Nötralizasyon derecesine karşı AUL

Bu nedenlerle süper absorban jellerde serbest absorpsiyon ile AUL arasında ters bir ilişki bulunmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla jelin absorpsiyonunun (şişme derecesinin) azaldığını bölüm 3.4.6'da açıklanmıştır. Şekil 5.19'da elde edilen sonuçlar da absorpsiyon ve AUL arasındaki bu ters ilişkinin varlığını desteklemektedir.



Şekil 5.19 Nötralizasyona karşı absorpsiyon ve AUL'nin karşılaştırılması

### 5.8 Çapraz Bağ Yoğunluğu (ÇBY) Hesaplamaları

Çapraz bağ yoğunluğu (ÇBY), jelin üç boyutlu yapısındaki çapraz bağ düğüm noktalarının toplam sayısının polimerik yapıdaki kimyasal tekrarlayan birim sayısına bölünmesi olarak tanımlanmaktadır (Bölüm 4.3.4). Flory-Rehner teorisi ÇBY'nin şişmiş ağ yapıları için hesaplanmasını açıklamaktadır. Yapılan çalışmalar için Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4 kullanılarak jellerin ÇBY'leri hesaplanmıştır. Çizelge 5.2'de çapraz bağ yoğunlukları ve ilgili diğer değişkenler özet olarak verilmiştir.

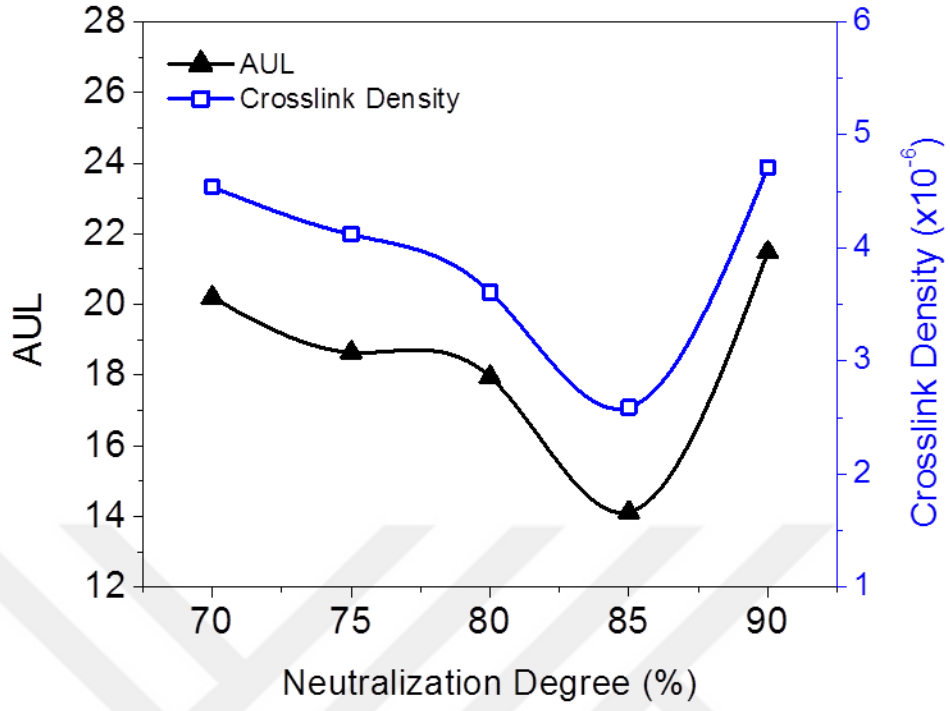
Çapraz bağ yoğunluğu hesaplamaları distile su içinde maksimum şişme kapasitesine kadar şişmiş jellerin absorpsiyon miktarları dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.2 incelendiğinde sentezlenen PAA jellerin %70'ten %85'e kadar nötralizasyon yüzdesi arttıkça (pH arttıkça) çapraz bağ yoğunluğunun ( $\nu$ ) da azaldığı görülmektedir. %90 nötralizasyonda ÇBY artmıştır. Çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı ( $M_c$ ) da

aynı şekilde %85'e kadar artmış %90'da ise azalmıştır. Jellerin yoğunlukları ( $d_p$ ) ise az da olsa düzenli olarak artmıştır.

Bölüm 5.7.3'te yaptığımız açıklamalar doğrultusunda jeldeki çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte jel mukavemetinin arttığını buna karşı absorpsiyon kapasitesinin azaldığını bilmekteyiz. Elde ettiğimiz sonuçları yorumlayacak olursak ÇBY'nin %85'e kadar giderek azalmasıyla birlikte absorpsiyon kapasitesi artmış ancak jel mukavemeti azaldığı için AUL değerlerinde de azalma gözlenmiştir (Şekil 5.19). Çapraz bağ yoğunluğunu aynı zamanda 3 boyutlu polimerik ağ yapısındaki iki çapraz bağ düğüm noktası arasındaki zincirin molekül ağırlığı ( $M_c$ ) açısından düşündüğümüzde, çapraz bağ yoğunluğunun azalmasıyla birlikte  $M_c$ 'nin de artması gerekmektedir ki Çizelge 5.2 de elde ettiğimiz sonuçlar da bunu doğrulamaktadır. %90 nötralizasyonda reaksiyon kinetiğinin tekrar hızlanmasıyla birlikte bu hızlanma zincirlerin büyümesi ve çapraz bağlanması lehine çalıştığı için beklendiği gibi çapraz bağ yoğunluğu artmış  $M_c$  ise azalmıştır.

Jellerin yoğunlukları ( $d_p$ ) nötralizasyon arttıkça  $1,77 \text{ g/cm}^3 - 1,84 \text{ g/cm}^3$  arasında artmıştır. Aslında jellerin yoğunluğundaki bu artış da sürpriz değildir. Çünkü nötralizasyon arttıkça jeldeki  $\text{Na}^+$  iyonu (Sodyum hidroksit) miktarı da artmaktadır.  $\text{Na}^+$  (23 g/mol) iyonu polimer zincirindeki karboksil guruplarında Hidrojenin (1 g/mol) yerine geçmektedir. Özetle çapraz bağ yoğunluğu AUL ile doğru ( $M_c$  ile ters orantılı) orantılıdır. Şekil 5.20'de bu doğru orantı görülmektedir.



Şekil 5. 20 Nötralizasyona karşı çapraz bağ yoğunluğu ve AUL'nin karşılaştırılması

Çizelge 5. 2 Sentezlenen PAA boncukların karakteristik verilerinin özeti

Nötralizasyon (%)	pH	$d_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_p$ (x10 <sup>-3</sup> )	$M_c$ (g/mol)	$\chi$	$v$ (x10 <sup>-6</sup> ) (mol/cm <sup>3</sup> )
70	5,64	1,77	3,497	389.849	- 0,5012	4,54
75	5,76	1,79	3,301	433.596	- 0,5011	4,12
80	5,94	1,80	3,051	499.347	- 0,5010	3,61
85	6,16	1,82	2,499	704.074	- 0,5008	2,59
90	6,56	1,84	3,576	389.906	- 0,5012	4,71

## 5.9 Tanecik Boyut Dağılımı ve Ortalama Tanecik Boyutu

Çizelge 5. 3 PAA mikro kürelerin boyut ve boyut dağılımları

Neutralizasyon (%)	pH	Ort. çap (µm)	Ölçülen çap aralığı (µm)
70	5,64	91	23-192
75	5,76	84	18-166
80	5,94	71	15-180
85	6,16	98	19-365
90	6,56	74	26-364

Bütün örnekler için karıştırma hızı: 300 rpm  
Değerler ortalama olarak verilmiştir (n ≥ 200)

Sentezlenen PAA süspansiyon boncuklarının (mikro küreler) ortalama tanecik çapı Çizelge 5.3'te verilmiştir. PAA mikro kürelerin çap aralığı %70-80 nötralizasyon arasında en az 15 µm en çok 192 µm arasında değişmiştir. %85 ve %90 nötralizasyonlarda ise 19 µm ile 365 µm arasında nispeten daha geniş bir tanecik çap aralığı görülmektedir.

Bu durum dağılan su fazının viskozitesi ile açıklanabilir. Dağılan su fazının nötralizasyon derecesi arttıkça su fazındaki Na<sup>+</sup> iyonu derişimi de artmaktadır. Na<sup>+</sup> iyonunun derişimindeki bu artış nötralizasyon aşamasında su fazının viskozitesinin artmasına yol açmaktadır. Viskozite, %80 nötralizasyondan sonra ciddi bir şekilde yükselmiştir. Reaksiyon kabının içindeki karıştırmadan kaynaklanan kesme (shear) kuvvetleri nispeten yüksek viskoziteye sahip su fazını eşit çaptaki damlacıklara bölecek kadar güçlü değildir. Bu sebeple %80 nötralizasyondan sonra damlacıklar orantısız olarak bölünmüş ve bu da daha geniş bir çap aralığına yol açmıştır.

## 5.10 Sonuç Değerlendirme

Sonuç olarak kısmen nötralleştirilmiş poli(akrilik asit) PAA mikro küreleri ters Pickering süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlendi. Bu yöntemde organik faz olarak 1,2-diklorobenzen (DCB), Pickering süspansiyon kararlılığı için de hidrofobik silika nano tanecikler (HFSi-NT) kullanıldı.

Bu tez çalışması PAA esaslı süper absorban jellerin süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmesinde 1,2-diklorobenzen-Hidrofobik silika nano tanecik ikilisini kullanan ilk bilimsel çalışmadır. Ayrıca sentezlenen jel boncuklarının içerisindeki nötralleşmeden gelen su *in-situ* olarak giderildiği için bu açıdan da alanındaki benzer çalışmalara göre üstün ve orijinaldir.

PAA mikro kürelerin sırasıyla 70 °C ve 105 °C'de *in-situ* olarak ısıtılmasıyla PAA kürelerin içerisinde kalan su süspansiyon kararlılığı bozulmadan başarıyla giderilmiştir. Elde edilen mikro küreler düzgün yüzeyli ve neredeyse mükemmel küre şeklindedir.

Süspansiyon kararlılığı için en iyi sonucu veren ve DCB'ye göre ağırlıkça %0,5 oranında kullanılan hidrofobik silikayla sağlanmıştır ve süspansiyon damlacıklarının topaklanmasını (aglomerasyon) başarıyla engellemiştir. Potasyum persülfat (KPS)-Sodyum metabisülfat (SMBS) redoks başlatıcı çifti polimerizasyon reaksiyonlarının 34 °C gibi düşük bir sıcaklıkta başlatılmasına olanak tanımıştır.

Nötralizasyon derecesinin absorpsiyon, yük altındaki absorpsiyon (AUL) ve çapraz bağ yoğunluğuna etkisi araştırılmıştır. Absorpsiyon ve AUL'nin ters orantılı olduğu buna karşı AUL ile çapraz bağ yoğunluğunun doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. Absorpsiyon açısından %85 nötralizasyona sahip PAA jeller 220 g/g miktarla en yüksek absorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Son olarak bu çalışma göstermiştir ki ters Pickering süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle PAA esaslı süper absorban boncuk jellerin sentezlenmesinde DCB'nin sürekli organik faz, hidrofobik silika taneciklerinin de Pickering süspansiyon ajanı olarak kullanılması başarılı ve kullanışlı bir reçetedir.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Kiatkamjornwong, S., (2007). "Superabsorbent Polymers and Superabsorbent Polymer Composites", *ScienceAsia*, 33(s1): 039.
- [2] Brannon-Peppas, L. ve Harland, R.S., (2012). *Absorbent polymer technology*: Elsevier.
- [3] Kinney, A.B. ve Scranton, A.B., (1994). "Formation and Structure of Cross-Linked Polyacrylates", 573: 2-26.
- [4] Buchholz, F.L. ve Graham, A.T., (1998). *Modern superabsorbent polymer technology*, New York: Wiley-VCH.
- [5] Zohuriaan-Mehr, M.J. ve Kabiri, K., (2008). "Superabsorbent polymer materials: a review", *Iranian Polymer Journal*, 17: 451.
- [6] Osada, Y. ve Kajiwara, K., (2000). *Gels handbook*: Academic Press.
- [7] Wahlgren, M. Christensen, K.L. Jørgensen, E.V. Svensson, A. ve Ulvenlund, S., (2009). "Oral-based controlled release formulations using poly (acrylic acid) microgels", *Drug development and industrial pharmacy*, 35: 922-929.
- [8] Grossel, S.S., (1997). *Guidelines for safe storage and handling of reactive materials*, New York, NY: Elsevier.
- [9] Kioschwitz, J.I. ve Howe-Grant, M., (1991). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th, ed.: New York: John Wiley and Sons, 148.
- [10] Cutie, S. Smith, P. Henton, D. Staples, T. ve Powell, C., (1997). "Acrylic acid polymerization kinetics", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35: 2029-2047.
- [11] Omidian, H. Zohuriaan-Mehr, M.J. ve Bouhendi, H., (2003). "Aqueous solution polymerization of neutralized acrylic acid using  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  redox pair system under atmospheric conditions", *International Journal of Polymeric Materials*, 52: 307-321.
- [12] Omidian, H. Zohuriaan-Mehr, M.J. ve Bouhendi, H., (2003). "Polymerization of sodium acrylate in inverse-suspension stabilized by sorbitan fatty esters", *European Polymer Journal*, 39: 1013-1018.
- [13] Chatterjee, P. ve Gupta, B., (2002). *Textile Science and Technology*, vol. 13: Elsevier, New York.

- [14] Moad, G. ve Solomon, D.H., (2006). The chemistry of radical polymerization: Elsevier.
- [15] Nicholson, J., (2017). The chemistry of polymers: Royal Society of Chemistry.
- [16] Odian, G., (2004). Principles of polymerization: John Wiley & Sons.
- [17] Sarac, A., (1999). "Redox polymerization", Progress in Polymer Science, 24: 1149-1204.
- [18] Scott, R.A. ve Peppas, N.A., (1997). "Kinetic study of acrylic acid solution polymerization", AIChE journal, 43: 135-144.
- [19] Mark, H., (2004). Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 12 Volume Set: Wiley-Interscience, New York.
- [20] Kabanov, V. Topchiev, D. Karaputadze, T. ve Mkrтчian, L., (1975). "Kinetics and mechanism of radical polymerization of weak unsaturated acids in aqueous solutions", European Polymer Journal, 11: 153-159.
- [21] Irie, Y. Harada, N. Nagasuna, K. Hirota, K. Masuda, Y. Nagano, H. ve Kubo, H., (1996). Process for preparing an absorbent resin crosslinked with a mixture of trimethylolpropane diacrylate and triacrylate, Google Patents.
- [22] Smith, S.J. ve Lind, E.J., (1995). Superabsorbent polymer having improved absorption rate and absorption under pressure, Google Patents.
- [23] Staples, T.L. ve DeVrieze, J.D., (2000). Dust control of absorbent polymers, Google Patents.
- [24] Blank, W.J. He, Z. ve Picci, M., (2002). "Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction", Journal of Coatings Technology, 74: 33-41.
- [25] Chambers, D.R. Fowler Jr, H.H. Fujiura, Y. ve Masuda, F., (1992). Superabsorbent polymer having improved absorbency properties, Google Patents.
- [26] Beihoffer, T.W. ve Mitchell, M.A., (2003). Multicomponent superabsorbent gel particles, Google Patents.
- [27] Harada, T. Hirashima, Y. Suzuki, A. Goto, M. Kawamura, N. ve Tokita, M., (2005). "Synthesis, swelling behavior and surface microstructure of poly (sodium acrylate) gels cross-linked by aluminum ions", European Polymer Journal, 41: 2189-2198.
- [28] Ganslaw, S.H. ve Katz, H.G., (1977). Surface treatment process for improving dispersibility of an absorbent composition, and product thereof, Google Patents.
- [29] Blagbrough, I.S. Mackenzie, N.E. Ortiz, C. ve Scott, A.I., (1986). "The condensation reaction between isocyanates and carboxylic acids. A practical synthesis of substituted amides and anilides", Tetrahedron letters, 27: 1251-1254.
- [30] Saunders, J.H. ve Frisch, K.C., (1964). Polyurethanes: Chemistry and Technology: Chemistry: Interscience Publishers.
- [31] Carey, F.A., (2000). Organic Chemistry, Boston, MA: McGraw-Hill.

- [32] Buchholz, F.L. ve Peppas, N.A., (1994). Superabsorbent polymers: science and technology: American Chemical Society.
- [33] Ahmed, E.M., (2015). "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications", J Adv Res, 6: 105-121.
- [34] Pinto, M.C.C. Gomes, F.W. Melo, C.K. Melo, P.A. Castro, M. ve Pinto, J.C., (2012). "Production of Poly(acrylic acid) Particles Dispersed in Organic Media", Macromolecular Symposia, 319: 15-22.
- [35] Kricheldorf, H.R. Nuyken, O. ve Swift, G., (2004). Handbook of Polymer Synthesis: CRC Press.
- [36] Pryor, W.A. Iino, M. ve Newkome, G.R., (1977). "Radical production from the interaction of closed-shell molecules. 4. 1, 4-Diradicals and the isotope effects on the spontaneous polymerization of pentafluorostyrene", Journal of the American Chemical Society, 99: 6003-6007.
- [37] Allen, G. Aggarwal, S.L. ve Russo, S., (1992). Comprehensive polymer science: Supplement: Pergamon Press.
- [38] Lu, C. Chen, N. Gu, Z.W. ve Feng, X., (1980). "Synthesis and polymerization of  $\gamma$ -alkoxy- $\beta$ -hydroxypropyl acrylates", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 18: 3403-3411.
- [39] Matyjaszewski, K., (1997). "Bulk atom transfer radical polymerization": AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036.
- [40] Diakoumakos, C.D. Xu, Q. Jones, F.N. Baghdachi, J. ve Wu, L., (2000). "Synthesis of acrylic resins for high-solids coatings by solution and separation polymerization", Journal of Coatings Technology, 72: 61-70.
- [41] Yocum, R. ve Nyquist, E., (1974). Functional Monomers, Vol. 1: Marcel Dekker, New York.
- [42] Graham, A.T. ve Gartner, H., (1994). Process for recycling aqueous fluid absorbents fines to a polymerizer, Google Patents.
- [43] Nöltner, G., (1988). "Mischer, Knetter, Rührer und Dosiergeräte", Chemie Ingenieur Technik, 60: 986-994.
- [44] Texter, J., (2001). Reactions and synthesis in surfactant systems: CRC Press.
- [45] Hunkeler, D. Candau, F. Pichot, C. Hemielec, A. Xie, T. Barton, J. Vaskova, V. Guillot, J. Dimonie, M. ve Reichert, K., (1994). Heterophase polymerizations: A physical and kinetic comparison and categorization, ed. Theories and Mechanism of Phase Transitions, Heterophase Polymerizations, Homopolymerization, Addition Polymerization. Springer, 115-133.
- [46] Hou, M. Kim, M. ve Shah, D., (1988). "A light scattering study on the droplet size and interdroplet interaction in microemulsions of AOT—oil—water system", Journal of Colloid and Interface Science, 123: 398-412.
- [47] Prince, L., (2012). Microemulsions theory and practice: Elsevier.

- [48] Puig, J.E. Corona-Galvan, S. Maldonado, A. Schulz, P.C. Rodriguez, B.E. ve Kaler, E.W., (1990). "Microemulsion copolymerization of styrene and acrylic acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, 137: 308-310.
- [49] Raj, W.P. Sasthav, M. ve Cheung, H.M., (1995). "Polymerization of single-phase microemulsions: dependence of polymer morphology on microemulsion structure", *Polymer*, 36: 2637-2646.
- [50] Shoaf, G.L. ve Poehlein, G.W., (1991). "Solution and emulsion polymerization with partially neutralized methacrylic acid", *Journal of applied polymer science*, 42: 1239-1257.
- [51] Benda, D. Šňupárek, J. ve Čermák, V., (1997). "Inverse emulsion polymerization of acrylamide and salts of acrylic acid", *European Polymer Journal*, 33: 1345-1352.
- [52] Liu, Z. ve Brooks, B.W., (1999). "Kinetics of redox polymerizations of acrylic acid in inverse dispersion and in aqueous solution", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37: 313-324.
- [53] Lovell, P.A. ve El-Aasser, M.S., (1997). *Emulsion polymerization and emulsion polymers*: Wiley.
- [54] Saldivar-Guerra, E. ve Vivaldo-Lima, E., (2013). *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*: John Wiley & Sons.
- [55] Yuan, H. Kalfas, G. ve Ray, W., (1991). "Suspension polymerization", *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 31: 215-299.
- [56] Ngai, T. ve Bon, S.A., (2014). *Particle-stabilized emulsions and colloids*: Royal Society of Chemistry.
- [57] Yang, Y. Fang, Z. Chen, X. Zhang, W. Xie, Y. Chen, Y. Liu, Z. ve Yuan, W., (2017). "An overview of Pickering emulsions: Solid-particle materials, classification, morphology, and applications", *Frontiers in pharmacology*, 8: 287.
- [58] Duan, L. Chen, M. Zhou, S. ve Wu, L., (2009). "Synthesis and characterization of poly (N-isopropylacrylamide)/silica composite microspheres via inverse Pickering suspension polymerization", *Langmuir*, 25: 3467-3472.
- [59] Guillot, S. Bergaya, F. de Azevedo, C. Warmont, F. ve Tranchant, J.-F., (2009). "Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 333: 563-569.
- [60] Wei, Z. Wang, C. Zou, S. Liu, H. ve Tong, Z., (2012). "Chitosan nanoparticles as particular emulsifier for preparation of novel pH-responsive Pickering emulsions and PLGA microcapsules", *Polymer*, 53: 1229-1235.
- [61] Melius, M.K. Yarbrough, S.M. Putzer, M.C. Kellenberger, S.R. ve Byerly, S.K., (1997). *Absorbent composite*, Google Patents.
- [62] Bukhari, S.M.H. Khan, S. Rehanullah, M. ve Ranjha, N.M., (2015). "Synthesis and characterization of chemically cross-linked acrylic acid/gelatin hydrogels:

effect of pH and composition on swelling and drug release", *International Journal of Polymer Science*, 2015.

- [63] Mark, H., (2014). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 15 Volume Set: Wiley.
- [64] Choudhary, M.S., (2009). "Inverse Suspension Polymerization of Partially Neutralized and Lightly Cross-Linked Acrylic Acid: Effect of Reaction Parameters", *Macromolecular Symposia*, 277: 171-176.
- [65] Bajpai, S. Bajpai, M. ve Sharma, L., (2007). "Inverse suspension polymerization of poly (methacrylic acid-co-partially neutralized acrylic acid) superabsorbent hydrogels: synthesis and water uptake behavior", *Designed monomers and polymers*, 10: 181-192.
- [66] Wang, G. Li, M. ve Chen, X., (1997). "Inverse suspension polymerization of sodium acrylate", *Journal of applied polymer science*, 65: 789-794.
- [67] Mayoux, C. Dandurand, J. Ricard, A. ve Lacabanne, C., (2000). "Inverse suspension polymerization of sodium acrylate: Synthesis and characterization", *Journal of applied polymer science*, 77: 2621-2630.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Özgür CEYLAN  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 20.09.1976, Sakarya  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : ceylanozgurmail.com, ozgur.ceylan@yalova.edu.tr

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2004
Lisans	Kimya	Kocaeli Üniversitesi	2001
Lise	Fen	Kocasinan Lisesi	1993

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012-	Yalova Üniversitesi, Yalova	Öğr.Görevlisi
2010-2012	Onur Petrokimya, İstanbul	Satış Sorumlusu
2009-2010	Plastay Kimya A.Ş, Kocaeli	Üretim Mühendisi

<b>Yıl</b>	<b>Firma/Kurum</b>	<b>Görevi</b>
2005-2008	Ürosan Kimya AŞ,	Üretim/ArGe Mühendisi
2000-2002	Atasay Kuyumculuk, İstanbul	Üretim/ArGe Mühendisi
1994-1995	Bereket Kimya Tıp Teknik, İstanbul	Satış Elemanı



## YAYINLARI

### Makale

1. Ceylan,Ö., Kaya, M. A., Sarac, A., (2018). "Preparation of Partially Neutralized poly(acrylic acid) Microspheres via Inverse Pickering Suspension Polymerization", Polymer Engineering & Science.

### Bildiri

1. Ceylan Ö., Kaya M. A., Çelebi M., Yıldırım H., (2013). "Comparing the Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Composites Contain Different Fillers", Frühjahrssymposium (JCF), Berlin, Germany
2. Ceylan Ö., Kaya M. A., (2014) "New Approaches for Surface Cross-Linking of Super Absorbent Polymers", International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies (AMPT), Dubai, UAE
3. Özdoğan R., Ceylan Ö., Kaya M. A., Çelebi M., (2015). "A New Approach to Preparation of Super Absorbent Polymers: In-situ Surface Cross-Linking", International Conference on Polymer Materials Science and Engineering Technology and Applied Sciences, ICPMSE, Venice, Italy
4. Ceylan Ö., Çelebi M., Kaya M. A., (2016). "Solution Polymerization Of Acrylamide With Sodium Metabisulfite Initiator", 1st International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences (ICETAS), Afyon, Turkey
5. Çelebi M., Ceylan Ö., Kaya M. A., Yazıcı T., (2016). "An Investigation Study Of Controlled Synthesis Of Polyester Polyols Having Different Molecular Weights", 1st International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences, ICETAS, Afyon, Turkey
6. Kaya M. A., Çelebi M., Ceylan Ö., Özdoğan R., (2016). "Investigation Of Mechanical And Thermal Properties Of Sulfonated Polysulfones", 1st International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences, ICETAS, Afyon, Turkey
7. Ceylan Ö., Kaya M. A., Çelebi M., (2017). "Determining dispersing media in the inverse suspension polymerization of polyacrylic acid", International conference on engineering technology and innovation (ICETI), Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

## Proje

1. Poliakrilik asit Esaslı Süper absorban Jellerin Ters Süspansiyon Polimerizasyonu Tekniği İle Sentezlenmesi, Yalova Üniversitesi. BAP Koordinatörlüğü, 2015, Araştırmacı
2. Atik Sulardan Bazik Boyaların Giderilmesine Polimerlerin ve Lakkaz Enziminin Etkinliğinin İncelenmesi, Yalova Üniversitesi. BAP Koordinatörlüğü, 2016, Araştırmacı

