

Porselen Sektöründe Kullanılan Su Bazlı Boyalar için Blok Kopolimer Dispersantların
Sentezi ve Stabilizasyon Çalışmaları

Ceren Halköver

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Nisan 2025

Synthesis and Stabilization Studies of Block Copolymer Dispersants for Water Based
Paints Used in the Porcelain Industry

Ceren Halköver

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Polymer Science and Technology

April 2025

Porselen Sektöründe Kullanılan Su Bazlı Boyalar için Blok Kopolimer Dispersantların
Sentezi ve Stabilizasyon Çalışmaları

Ceren Halköver

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Cansel Tuncer

Nisan 2025

ONAY

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi **Ceren Halköver**'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Porselen Sektöründe Kullanılan Su Bazlı Boyalar için Blok Kopolimer Dispersantların Sentezi ve Stabilizasyon Çalışmaları” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Cansel TUNCER

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Cansel TUNCER

Üye: Prof. Dr. Hakan ERER

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Yasemin SAMAV

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr.

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Cansel Tuncer danışmanlığında hazırlamış olduğum “Porselen Sektöründe Kullanılan Su Bazlı Boyalar için Blok Kopolimer Dispersantların Sentezi ve Stabilizasyon Çalışmaları” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 13/04/2025

Ceren Halköver

İmza

ÖZET

Polimerik pigment dağıtıcılar, seçici pigment afenik gruplarına ve çözünür polimerik zincirlere sahip oldukları için dengeli kimyasal yapıları ile karakterize edilen blok kopolimerlerdir. Boya sistemine bağlı olarak, pigment stabilizasyonu için farklı mekanizmalar mevcuttur. Solvent bazlı sistemlerde sterik stabilizasyon, su bazlı sistemlerde ise elektriksel stabilizasyon baskındır. Su bazlı sistemlerde dispersiyon ajanları pigment yüzeyinin hızlı bir şekilde ıslanmasına izin vermesinin yanı sıra pigment partiküllerinin stabilizasyonuna yardımcı olması ve pigment partiküllerinin depolama koşullarında uzun süre yeniden toplanmasını önlemesi gibi bazı gereklilikleri karşılamalıdır.

Bu tez çalışmasında ilk olarak poli(etilen glikol) (PEG) kullanılarak tek uçlu (PEG-Br) ve çift uçlu (Br-PEG-Br) makrobaşılatıcılar sentezlenmiştir. Ön deneme olarak bu makrobaşılatıcılar kullanılarak atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) ile uçlarında poli(metil metakrilat) (PMMA) ve poli(metakrilik asit) (PMAA) blokları içeren kopolimerler sentezlenmiştir. Bu polimerlerin, porselen sektöründe kullanılan ve sıklıkla çökme problemi yaşanan su bazlı boyalarda dispersant olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Bunun için bu polimerler sektörde kullanılan Aura Dusk (ADK) isimli su bazlı boyaya farklı oranlarda ilave edilmiş ve çökme davranışı üzerindeki etkileri incelenmiştir. MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimeri ilavesinde boyada çökme görülmemişken MPEG-*b*-PMMA-*b*-PMAA ve PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA triblok kopolimerlerinin ilavesinde boyada çökme görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda üç farklı PMMA blok uzunluğunda (1:30, 1:60, 1:120) MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimerleri sentezlenmiştir. Tüm polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve molekül ağırlık dağılımları (PDI) jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Uygulama çalışmalarında Aura Dusk (ADK) ve Aura Passion (APS) boyları kullanılmıştır. MPEG₁₁₃-*b*-PMMA₆₀ diblok kopolimeri ile başarılı bir sonuç elde edilmiştir. Tüm sonuçlar incelendiğinde stabilizasyon sağlanması için polimerlerdeki hidrofobik ve hidrofilik blokların doğru oranlarda bulunması gerektiği görülmüştür. Hidrofobik olan PMMA grubu pigment yüzeyine adsorbe olarak, hidrofilik olan MPEG grubu ise suya yönelerek partiküllerinin birbirlerine yaklaşmasını engeller ve böylece sterik stabilizasyon sağlanmış olur.

Anahtar Kelimeler: Su bazlı boya, pigment, polimer, dispersant, ATRP, çökme

SUMMARY

Polymeric pigment dispersants are the block copolymers which are characterized by their stable chemical structure as they are having selective pigment affinic groups and soluble polymeric chains. Depending on the paint system, different mechanism for pigment stabilization of pigment exist. While electrical stabilization is dominant in water-based systems, steric stabilization is dominant in solvent-based systems. In water-based systems, dispersing agents must meet certain requirements, such as allowing rapid wetting of the pigment surface, as well as helping to stabilize the pigment particles and preventing the pigment particles from re-agglomerating for long periods under storage conditions.

In this thesis, firstly, single-ended (PEG-Br) and double-ended (Br-PEG-Br) macroinitiators were synthesized using poly(ethylene glycol) (PEG). As a preliminary experiment, using these macroinitiators, copolymers containing poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(methacrylic acid) (PMAA) blocks at their ends were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP). It was investigated whether these polymers could be used as dispersants in water-based paints, especially those used in the porcelain sector and which often experience sedimentation problems. For this purpose, these polymers were added to the water-based paint called Aura Dusk (ADK) used in the industry at different ratios and their effects on the sedimentation behavior were examined. While no precipitation was observed with the addition of MPEG-*b*-PMMA diblock copolymer, precipitation was observed in the paint with the addition of MPEG-*b*-PMMA-*b*-PMAA and PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA triblock copolymers. In line with these results, MPEG-*b*-PMMA diblock copolymers were synthesized with three different PMMA block lengths (1:30, 1:60, 1:120). Number average molecular weights (M_n) and molecular weight distributions (PDI) of all polymers were determined by gel permeation chromatography (GPC). Aura Dusk (ADK) and Aura Passion (APS) paints were used in the application studies. When all results were examined, it was seen that the hydrophobic and hydrophilic blocks in the polymers must be present in the right ratios to ensure stabilization. The hydrophobic PMMA group adsorbs onto the pigment surface, while the hydrophilic MPEG group directs itself towards water, preventing the particles from approaching each other, thus providing steric stabilization.

Keywords: Water-based paint, pigment, polymer, dispersant, ATRP, precipitation

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tüm süreçlerinde bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, her aşamada destek olan ve değerli katkılarını esirgemeyen bilgili, sabırlı ve cana yakın değerli hocam Doç. Dr. Cansel TUNCER'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Onun rehberliği ve teşvik edici yaklaşımı olmasaydı bu çalışmayı tamamlamak çok daha zor olurdu.

Bu tez çalışmamı tamamlayabilmem için çalışma hayatımda bana destek olan ve anlayış gösteren yöneticim Pelin AKIN'a minnettarım.

Tez sürecinde karşıma çıkan her zorlukta beni yalnız bırakmayan ve desteğini hep hissettiren annem Handan HALKÖVER'e, babam Ahmet Cengiz HALKÖVER'e ve biricik kardeşim Cemre HALKÖVER'e sonsuz teşekkür ederim. Varlıklarıyla bana güç veren dostlarıma ve sabrıyla beni motive eden tüm sevdiklerime de ayrıca minnettarım.

Ceren HALKÖVER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
2. TEORİK BİLGİ.....	4
2.1. Polimerlerin Genel Özellikleri.....	4
2.2. Polimerin Sınıflandırılması.....	5
2.2.1. Kimyasal özelliklerine göre polimerler.....	5
2.2.2. Fiziksel özelliklerine göre polimerler.....	8
2.2.3. Mekanik özelliklerine göre polimerler.....	9
2.2.4. Monomer çeşitlerine göre polimerler.....	10
2.3. Polimerizasyon Yöntemleri.....	12
2.3.1. Katılma polimerizasyonu.....	12
2.3.2. Basamaklı polimerizasyon.....	17
2.4. Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP).....	18
2.5. Tersinir Katılma Ayrışma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)	19
2.6. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	22
2.6.1. ATRP mekanizması.....	22
2.6.2. ATRP monomerleri.....	24
2.6.3. ATRP başlatıcıları.....	25
2.6.4. ATRP katalizör (metal/ligand) sistemleri.....	26
2.6.5. ATRP çözücüler.....	27
2.6.6. ATRP’de reaksiyon sıcaklığının ve süresinin etkisi.....	27
2.6.7. ATRP avantajları ve dezavantajları.....	28

İÇİNDEKİLER

Sayfa

2.7. Boya.....	28
2.7.1. Boya bileşenleri.....	28
2.7.2. Pigment dispersiyonlarında kolloidal stabilizasyon mekanizmaları.....	32
2.7.3. Polimerlerin kolloidal stabilizasyon üzerindeki etkisi.....	35
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	37
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	42
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	42
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	44
4.2.1. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC).....	44
4.2.2. Proton (^1H) NMR spektroskopisi.....	44
4.2.3. Parçacık boyutu ve zeta potansiyel ölçümü.....	44
4.3. Yöntem.....	45
4.3.1. MPEG ₁₁₃ -Br makrobaşılatıcı sentezi	45
4.3.2. Br-PEG ₁₃₆ -Br makrobaşılatıcı sentezi	45
4.3.3. MPEG- <i>b</i> -PMMA diblok kopolimerin sentezi.....	46
4.3.4. MPEG- <i>b</i> -PMMA- <i>b</i> -PMAA triblok kopolimerinin sentezi.....	47
4.3.5. PMMA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -PMMA triblok kopolimerinin sentezi	48
4.3.6. Sentezlenen polimerlerin su bazlı boyalarda uygulanması.....	49
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
5.1. Sentezlenen Polimerlerin GPC Sonuçları.....	51
5.2. Sentezlenen Polimerlerin ^1H NMR Sonuçları.....	55
5.3. Sentezlenen Polimerlerin Boya Uygulamaları.....	56
6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Polimer oluşumu (Polimerizasyon).....	4
2.2. Polimerlerin sınıflandırılması.....	5
2.3. Düz zincirli polimer yapısı.....	7
2.4. Dallanmış polimer yapısı	7
2.5. Çapraz bağlı polimer yapısı	8
2.6. Homopolimer yapısı	10
2.7. Gelişigüzel kopolimer yapısı.....	10
2.8. Ardışık kopolimer yapısı	10
2.9. a) Diblok kopolimer yapısı, b) Triblok kopolimer yapısı	11
2.10. Aşı kopolimer yapısı.....	11
2.11. Terpolimer yapısı.....	11
2.12. Polimerizasyon yöntemleri.....	12
2.13. Başlatıcı bozunması ve serbest monomer radikalinin oluşması	13
2.14. Büyüme reaksiyonları	13
2.15. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu	14
2.16. Orantısız sonlanma reaksiyonu	14
2.17. Kuvvetli asidin (HA) monomere proton aktarması ile katyonik aktif merkez oluşması	15
2.18. BF_3 Lewis asidinin iyonlarına ayrışması denklemi	15
2.19. H^+ (BF_3OH) $^-$ kompleksinin başlama tepkimesi	15
2.20. H^+ (BF_3OH) $^-$ kompleksinin vinil monomeri ile büyüme tepkimesi	16
2.21. Katyonik polimerizasyonda zincir transferi	16
2.22. Anyonik polimerizasyon basamakları	17
2.23. RAFT başlama basamağı	20
2.24. RAFT katılma basamağı	20
2.25. RAFT yeniden başlama basamağında yeni aktif polimer zinciri oluşumu.....	21
2.26. RAFT dengelenme basamağı	21
2.27. RAFT sonlanma basamağı	21

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.28. RAFT ajanının yapısı	21
2.29. ATRP reaksiyon aşamaları	23
2.30 ATRP genel mekanizması	24
2.31. Pigment dispersiyon stabilizasyonu	33
2.32. Elektrostatik (yük) stabilizasyon	33
2.33. Sterik stabilizasyon	34
2.34. Elektrosterik stabilizasyon	35
4.1. MPEG ₁₁₃ -Br makrobaşlatıcı sentezi.....	45
4.2. Br-PEG ₁₃₆ -Br makrobaşlatıcı sentezi	46
4.3. MPEG- <i>b</i> -PMMA diblok kopolimerin sentezi.....	47
4.4. PMAA polimerinin sentezi için kullanılan koruma grupları.....	47
4.5. PMMA- <i>b</i> -MPEG- <i>b</i> -PMMA triblok kopolimerin sentezi.....	49
4.6. Boyaların çökme davranışları: a) Sert çökme ve b) Yumuşak çökme.....	49
5.1. Sentezlenen makrobaşlatıcıların GPC kromatogramları: a) MPEG-Br (PEG1) ve b) Br-PEG-Br (PEG2)	52
5.2. MPEG- <i>b</i> -PMMA(CH1) polimerinin sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a)MPEG-Br (PEG1) ve b)MPEG- <i>b</i> -PMMA (CH1).....	52
5.3. MPEG- <i>b</i> -PMMA- <i>b</i> -PMAA (CH2) polimerinin sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) MPEG-Br (PEG1), b) MPEG- <i>b</i> -PMMA (CH2A) ve c) MPEG- <i>b</i> - PMMA- <i>b</i> -PMAA... (CH2).....	53
5.4. PMMA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -PMMA (CH3) polimerinin sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) Br-PEG-Br (PEG2) ve b) PMMA-PEG- <i>b</i> -PMMA (CH3).....	53
5.5. Sentezlenen MPEG- <i>b</i> -PMMA diblok kopolimerlerin sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) MPEG-Br (PEG1), b) MPEG- <i>b</i> -PMMA (CH1/60), c) MPEG- <i>b</i> - PMMA (CH1/30) ve d) MPEG- <i>b</i> -PMMA (CH1/120).....	54
5.6. Makrobaşlatıcı ve polimer ¹ H NMR grafikleri a) MPEG-Br (PEG1), b) MPEG- <i>b</i> -PMMA (CH1/60), c) MPEG- <i>b</i> -PMMA (CH1/30) ve d) MPEG- <i>b</i> -PMMA (CH1/120).....	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.7. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) DVD183 ilaveli, c) CH1ilaveli ve d) CH2 ilaveli ve e) CH3 ilaveli.....	57
5.8. %0,10 polimer çözeltisi ilaveli APS boyaların 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları.....	58
5.9. %0,10 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) CH1/60 ilaveli, c) CH1/30 ilaveli ve d) CH1/120 ilaveli.....	59
5.10. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları.....	60
5.11. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları.....	60
5.12. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) CH1/60 ilaveli, c) CH1/30 ilaveli ve d) CH1/120 ilaveli	61
5.13. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları.....	62
5.14. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları.	62
5.15. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) CH1/60 ilaveli, c) CH1/30 ilaveli ve d) CH1/120 ilaveli	63
5.16. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları.....	64
5.17. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları.....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.18. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) CH1/60 ilaveli, c) CH1/30 ilaveli ve d) CH1/120 ilaveli.	65
5.19. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları.	66
5.20. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları.....	66
5.21. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) CH1/60 ilaveli, c) CH1/30 ilaveli ve d) CH1/120 ilaveli.....	67
5.22. Boyalarda meydana gelen sterik stabilizasyon mekanizması.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Kullanılan kimyasalların isimleri ve molekül formülleri.....	43
5.1. Makrobaşlatıcı ve blok kopolimerlerin teorik ve GPC ölçümü ile elde edilen M_n ve PDI değerleri	51
5.2. Sentezlenen diblok kopolimerlerin GPC ve ^1H NMR analiz sonuçları.....	56
5.3. Sentezlenen polimer ve APS boya-polimer karışımlarının pH, zeta potansiyel değerleri ve çökme durumu	67
5.4. Sentezlenen polimer ve ADK boya-polimer karışımlarının pH, zeta potansiyel değerleri ve çökme durumu.....	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

°C	Celsius
g	Gram
k_a	Aktivasyon hız sabiti
K_{ATRP}	Denge sabiti
k_{da}	Deaktivasyon hız sabiti
k_p	Büyüme hız sabiti
L	Litre
M_n	Sayica ortalama molekül ağırlığı
mmol	Milimol
mL	Mililitre

Kısaltmalar

Açıklama

ADK	Aura dusk sır altı porselen boyası
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
APS	Aura passion sır altı porselen boyası
BIBB	2-Bromoizobütiril bromür
Bpy	2,2'Bipiridin
DMF	Dimetilformamid
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
MAA	Metakrilik asit
PDI	Polidispersite indeksi
PEG	Poli(etilen glikol)
PMAA	Poli(metakrilik asit)
tBuMA	Ter-bütil metakrilat
TEA	Trietilamin
THF	Tetrahidrofuran
TFA	Trifloroasetik asit

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Pigmentler renklendirici maddelerdir. Genellikle toz halindedir ve normalde suda ve diğer bazı organik çözücülerde çözünmezler. Bu malzemeler boya ve kaplama dünyasında önemli bileşenlerdir. Günümüzde, pigmentin endüstriyel önemi, sadece boya üretiminde değil, aynı zamanda olağanüstü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle plastik, kozmetik, kağıt yapımı ve ilaç endüstrileri dahil olmak üzere diğer alanlarda da önemli bir renklendirme malzemesi olarak uygulamasını genişletmektedir. Boya endüstrisi şu anda küresel pigment tüketiminin yaklaşık %60'ını oluşturmaktadır. Bununla birlikte, pigmentin su bazlı ortamda tam dağılımı zordur. Agregalar yeterince çözülür, dağılır ve iyi stabilize edilirse opaklık, depolama stabilitesi, parlaklık ve renk mukavemeti gibi son kullanım özellikleri büyük ölçüde iyileştirilir (Agbo vd., 2018).

Polimerik dispersiyon katkı maddeleri, esas olarak su bazlı boya sisteminde pigment stabilizasyonu için mükemmel performans göstermiştir. Su bazlı sistemde, dispersiyon ajanları, sadece pigment yüzeyinin hızlı bir şekilde ıslanmasına izin vermekle kalmayıp, aynı zamanda dağılmış pigment partiküllerinin stabilizasyonuna yardımcı olması ve pigment partiküllerinin uzun süre yeniden topaklanmasını önlemesi gibi bazı gerekli gereksinimleri yerine getirmelidir. Bununla birlikte, dispersiyon sırasında polimerik dağıtıcının ek rolü, agregaları ince partikül boyutuna ayırmaktır, bu da yüksek parlaklık, dakika bulanıklığı sağlamaya yardımcı olur ve farklı pigment konsantreleri karıştırılabildiğinde çok çeşitli renk tonları verir. Tüm bu temel özellikleri elde etmek için, ıslatma ve dağıtma katkı maddelerinin pigment yüzeyini çok hızlı bir şekilde ıslatması ve daha uzun süre stabilize etmesi gerekir, bu da kaplamayı estetik ve dayanıklı hale getirir.

Polimerik pigment dağıtıcılar, seçici pigment afinité gruplarına ve çözünür polimerik zincirlere sahip oldukları için dengeli kimyasal yapıları ile karakterize edilen blok kopolimerlerdir. Bu sadece boya üretiminde pigment partiküllerinin etkili bir şekilde dağılmasına yardımcı olmakla kalmaz, aynı zamanda ara yüzey gerilimini de azaltır. Boya sistemine (solvent ve su bazlı) bağlı olarak, pigmentin stabilizasyonu için farklı mekanizmalar mevcuttur.

Solvent bazlı boya sisteminde, pigment partiküllerinin stabilizasyonu sterik stabilizasyon mekanizması ile sağlanırken, sulu sistemde elektriksel stabilizasyon baskındır. Pigment yüzeyinin polimer parçalarının bir adsorpsiyon-desorpsiyon fenomenine göre, blok kopolimerli polimer, polimerin adsorbe edici kısımlarının pigment yüzeyine düzenlenmesi nedeniyle daha faydalıdır. Farklı polimer mimarileri arasında, blok kopolimerler, pigment dağıtıcılar olarak işlev görmek için iyi bir şekilde eşleştirilir (Lokhande ve Jagtab, 2016).

Van der Waals ve "sıvı köprü" kuvvetleri, pigment parçacıklarının sıvı ortamda başarılı bir şekilde dağılmasını sağlamak için pigment parçacıklarını kuru halde bir arada tutan bilinen ana çekici kuvvetlerdir. Çekici kuvvetlerin üstesinden gelindiğinde, itme devreye girer ve stabilizasyon sağlanır (Agbo vd., 2018).

Son yıllarda, sonlandırma ve zincir transfer reaksiyonlarının katkısını baskılayarak kontrollü serbest radikal polimerizasyonları alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Nitroksit aracılı, tersinir ilaveli parçalanma zinciri transfer polimerizasyonu, ATRP gibi kontrollü serbest radikal polimerizasyonu için yeni yöntemler çekici ve ticari olarak uygulanabilir bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bunlar arasında, ATRP'nin triblok kopolimerlerin sentezi için çok başarılı bir teknik olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü makrobaşlatıcı, bir AB-diblok kopolimeri oluşturmak için ikinci monomerin polimerizasyonunu başlatabilir ve daha fazla diblok makrobaşlatıcı, triblok kopolimer oluşturmak için başka bir monomer ile polimerize edilebilir (Lokhande ve Jagtab, 2016).

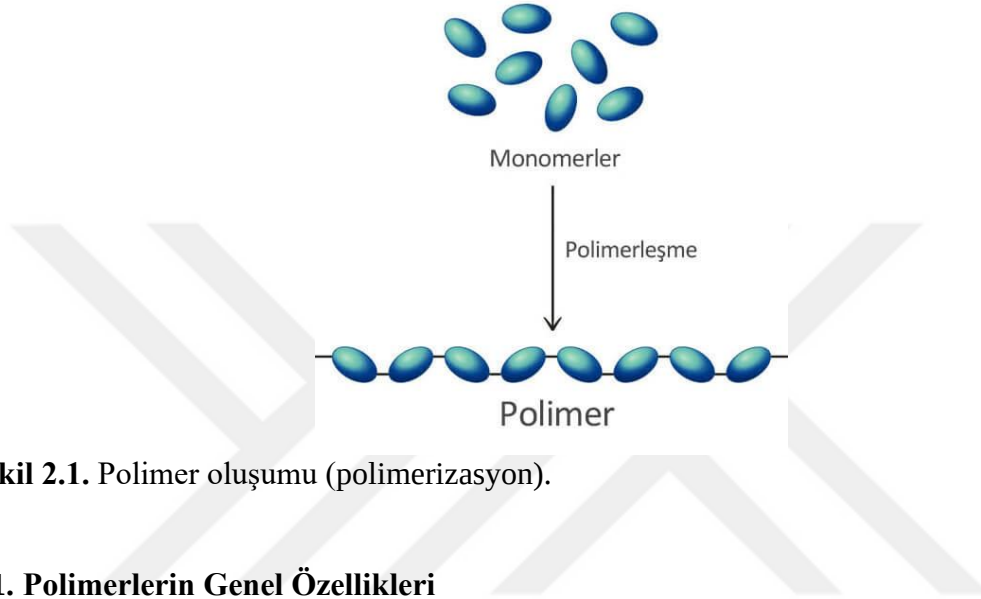
Elde edilen bu bilgiler doğrultusunda bu tez çalışmasında porselen sektöründe kullanılan sıklıkla çökme problemi yaşanan su bazlı boyalarda kullanılmak üzere polimerik dispersantların sentezlenmesi amaçlanmıştır. İlk olarak poli(etilen glikol) kullanılarak tek uçlu (PEG-Br) ve çift uçlu (Br-PEG-Br) makrobaşlatıcılar sentezlenmiştir. Ön deneme olarak bu makrobaşlatıcılar kullanılarak ATRP ile uçlarında poli(metil metakrilat) (PMMA) ve poli(metakrilik asit) (PMAA) blokları içeren farklı moleküler ağırlıklarına ve zincir uzunluklarına sahip kopolimerler sentezlenmiştir. Bu polimerler sektörde kullanılan Aura Dusk (ADK) kodlu su bazlı boyaya farklı oranlarda ilave edilmiş ve çökme davranışı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimeri 3 farklı PMMA blok uzunluğunda sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve molekül ağırlık dağılımları (PDI)

jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçülmüştür. Uygulama çalışmalarında en son sentezlenen polimerlerin Aura Dusk (ADK) ve Aura Passion (APS) boyalarındaki çökme davranışları üzerindeki etkileri incelenmiştir.



2. TEORİK BİLGİ

Polimer, kovalent bağlar ile birbirleriyle bağlanmış çok sayıda tekrar eden aynı ya da farklı küçük moleküllerin (monomer) oluşturduğu büyük bir moleküldür (makromolekül) (Şekil 2.1). Monomerler optimum koşullarda polimerizasyon tepkimesiyle birbirleri ile kimyasal bağ yaparak polimere dönüşür (Raave, 2012).



Şekil 2.1. Polimer oluşumu (polimerizasyon).

2.1. Polimerlerin Genel Özellikleri

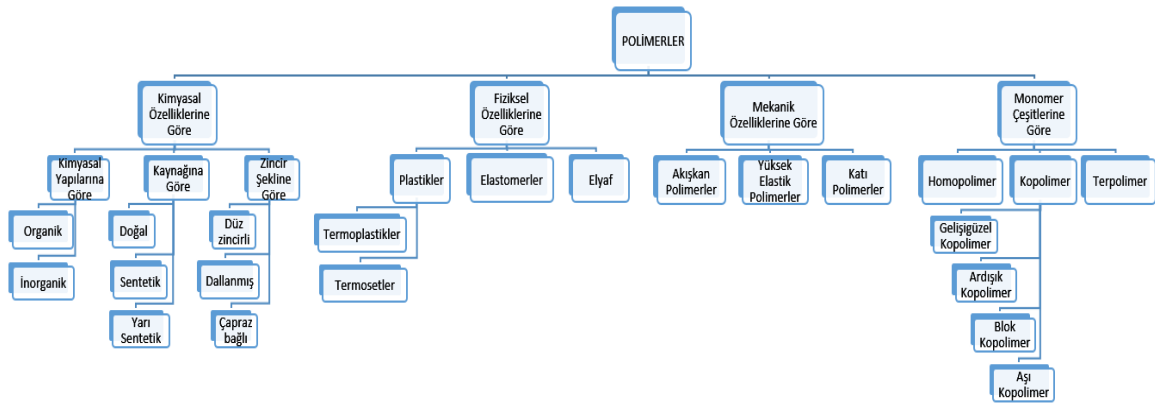
Polimerler, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından çoğu noktada monomerlerden ayrılırlar. Polimerler özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Büyük moleküller oldukları için katı halde bulunurlar.
- Düşük yoğunluktadırlar.
- Düşük sürtünme katsayısına sahiptirler.
- Dayanıklılıkları ve sertlikleri düşüktür.
- Esnekliğe sahiptirler.
- Kolay bir şekilde şekillendirilebilir veya kalıplanabilirler.
- Pürüzlü veya pürüzsüz mükemmel yüzeyler elde edilebilir.
- Farklı alanlarda kullanıma uygunlardır.
- Dekoratiflerdir, farklı renklerde sentezlenebilirler.
- Çözücülerde zor çözünürler. Bazı polimerler de sadece şişerler.
- Çözeltilerinde ışık saçılması gözlenir.

- Kristalleşmeleri zordur ve geniş bir sıcaklık aralığı gerekmektedir. Kristalleşme derecesini polimerin zincir uzunluğu ve kimyasal yapısı belirler.
- Moleküller arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri, büyük molekül olmalarından kaynaklı büyüktür.
- Kaynama ve erime noktaları yüksektir.
- Kullanımlarında sıcak ve soğuk olarak sıcaklık sınırlaması vardır.
- Dış etkenlere (güneş, su, asit vb.) karşı direnci yüksektir.

2.2. Polimerin Sınıflandırılması

Polimerler kimyasal özelliklerine, fiziksel özelliklerine, mekanik özelliklerine ve monomer çeşitlerine göre sınıflandırılır. Polimer sınıflandırılması Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Polimerlerin sınıflandırılması.

2.2.1. Kimyasal özelliklerine göre polimerler

Kimyasal yapılarına göre polimerler

Organik polimerler: Karbon atomu çoğunun ana zincirinin temel bileşenidir. Genellikle karbon atomu yanında hidrojen atomu bulunmaktadır. Ana zinciri karbon ve diğer atomlardan (oksijen, azot vb.) oluşan polimerler ana zinciri sadece karbon atomundan oluşan polimerlerden daha yaygındır. Doğal kauçuk, selüloz, proteinler, polietilen, polyesterler gibi polimerler organik polimerlere örnek verilebilir.

Organik polimerler, endüstri, sağlık hizmetleri ve günlük tüketim ürünleri dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde dikkate değer çok yönlülükleri, uyarlanabilirlikleri ve yaygın kullanımlarıyla bilinirler. Organik polimerlerin önemi, monomerlerin seçimine, düzenlenmelerine ve sentez sürecine bağlı olarak çok çeşitli fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikler sergileme kapasitelerinde yatmaktadır (Khan ve Iqbal, 2023).

İnorganik polimerler: Ana zincirinde karbon atomu yerine oksijen, silisyum, azot, sülfür, fosfor vb. başka atomlar bulunur. Yapılarında organik yan gruplar içerseler bile inorganik polimer olarak kabul edilirler. Önemli inorganik polimerlere silikon, polifosfazen gibi polimerler örnek verilebilir.

Kaynağına göre polimerler

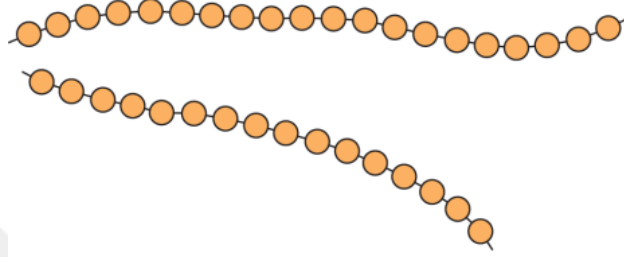
Doğal polimerler: Doğada kendiliğinden oluşup yaygın olarak bulunan polimerlerdir. Doğada en çok bulunan doğal polimer bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selülozdur. Vücudumuzda da proteinler ve nükleik asitler dahil olmak üzere birçok doğal polimer bulunur. Canlılarda hareketlilik, duyu, yaşlanma, gibi özelliklerden sorumlu olan polimerlere biyopolimerler denir.

Sentetik polimerler: Sentetik polimerler insan yapımı işlemlerle elde edilmiştir. En yaygın sentetik polimerler, C-C bağlarından oluşan polistiren, polietilen ve poliakrilatlardır. Polyesterler, poliüretanlar, poliamidler, polikarbonatlar ve polisülfidler gibi hetero zincirli polimerler, ana zincir boyunca yerleştirilmiş diğer elementleri içerir (Thakur vd., 2022).

Yarı sentetik (yarı doğal) polimerler: Yarı sentetik polimerler doğal olarak oluşup uygun işlemler ile kimyasal yapıları değiştirilerek elde edilen başka özelliklere sahip polimerlerdir. Örneğin, çözünmez olan selülozun nitrolanması ile çözünebilen selüloz nitrat (selüloit) oluşur.

Zincir şekline göre polimerler

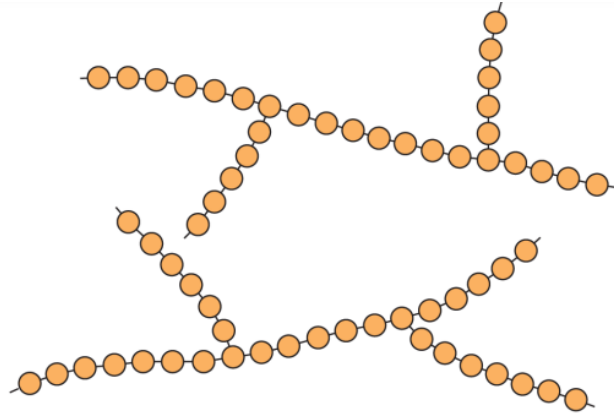
Düz zincirli (doğrusal) polimerler: Monomerlerin düz bir zincir üzerinde dizildiği doğrusal olan polimerlerdir (Şekil 2.3). Ana zincirleri başka herhangi bir zincire bağlı değildir. Bunlar uygun çözücülerde çözünebilir ve eritilerek birçok kez tekrar şekillendirilebilirler.



Şekil 2.3. Düz zincirli polimer yapısı.

Dallanmış polimerler: Farklı uzunluklarda zincirlerin kendi kimyasal yapısına benzer doğrusal zincirlere kovalent bağlar ile bağlanmasıyla oluşan polimerlerdir (Şekil 2.4). Yan dallar polimerizasyon esnasında yan ya da ikincil tepkimelerin oluşmasıyla meydana gelir. Yan dallar üzerinde başka yan gruplar bulunabilir.

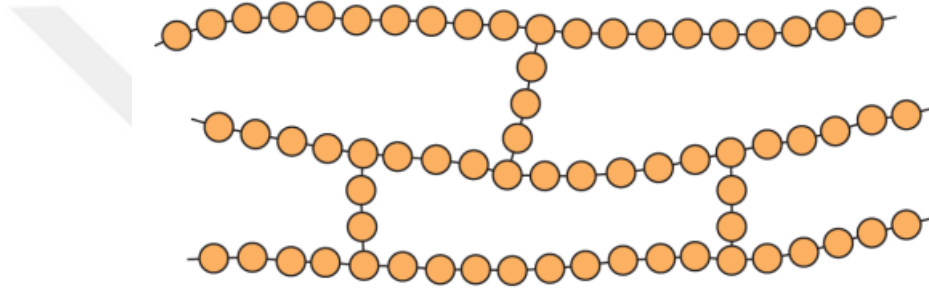
Düz zincirli polimerler ile özellikleri genellikle birbirlerine yakındır. Viskozitesi farklı olma koşuluyla aynı çözücülerde çözünebilirler. Dallanmış polimerlerin çözünürlüğü ve viskozitesi yapılarına bağlıdır. Yan dal zincir uzunluklarının artması polimerin çözünürlüğü azalır. Ayrıca yan dallardan dolayı kristalleşme eğilimleri azdır (Shao, 2023).



Şekil 2.4. Dallanmış polimer yapısı.

Çapraz bağlı polimerler: Birden çok ana zincir bulunur ve bunlar yan dallar ile birbirlerine bağlıdır (Şekil 2.5). Farklı zincir uzunluklarındaki zincirler birbirleri ile kovalent bağlarla bağlı olukları için sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir.

Çözücülere daldırılmaları kimyasal olarak bağlı hidrokarbon zincirleri nedeniyle çözünmelerine yol açmaz ancak bu bağlar şişmelerine engel değildir (Sienkiewicz vd., 2017). Şişme oranı ve çapraz bağ oranı arasında ters orantı vardır. Bağ oranı arttıkça şişme oranı azalır. Yüksek çapraz bağ oranına sahip polimerler şişmeyen katı bir hal alır (Bozkuş, 2019).



Şekil 2.5. Çapraz bağlı polimer yapısı.

2.2.2. Fiziksel özelliklerine göre polimerler

Plastikler

Termoplastikler: Uzun zincirler halinde doğrusal ya da dallanmış zincirlerden oluşurlar. Yüksek sıcaklık ve basınçta yumuşar ve akışkan özellik gösterirler. Soğutulduklarında ise sertleşirler. Yanal bağlarının zayıf olması nedeniyle tekrar tekrar şekillendirilebilirler (Bozkuş, 2019).

Termosetler: Termosetler, organik makromoleküllerdir. Çok işlevli monomerlerin ve oligomerlerin polimerize edilmesiyle (kürleşmesiyle) ya da önceden oluşturulmuş doğrusal veya dallanmış polimerler arasında kimyasal çapraz bağların oluşmasıyla oluşur. Bu geri dönüşü olmayan kimyasal reaksiyonlar, bir kez oluştuktan sonra daha fazla termal olarak işlenemeyen birbirine bağlı moleküllerden oluşan çapraz bağlı bir ağ oluşturur. Termoplastiklere kıyasla ısıya dayanıklıdır ve çözücülerde çözünmezler (Quirino vd., 2021).

Elastomerler

Oda sıcaklığı altında uygulanan çekme kuvveti ile orijinal boyunun en az iki katı uzayabilen ve sonrasında uzama sağlayan kuvvet ortadan kaldırıldığında yaklaşık olarak orijinal boyutuna dönebilen polimerik malzemelerdir (Bülbül, 2014).

Elyaf

Yüksek moleküler ağırlığa ve düzgün bir yapıya sahiptirler. Yüksek eksenel orana sahip uzun nesnelerdir (Kotek, 2008). İplik benzeri yapıları oluşturmak üzere tasarlanmışlardır. Yüksek çekme mukavemeti, esneklik ve deformasyona karşı direnç özellikleri bulunur.

2.2.3. Mekanik özelliklerine göre polimerler

Akışkan polimerler

Düşük mekanik kuvvetler altında şekil değiştirebilen amorf özellik gösteren polimerlerdir. Düşük molekül ağırlığına sahiptirler (Bekaroğlu, 2012).

Yüksek elastik polimerler

Küçük etkiler ile şekil değiştirebilen, kolay şekil alabilen amorf özellik gösteren polimerlerdir. Oda sıcaklığı altında katı olan bu polimerler ısıtıldıklarında yüksek elastikliğe sahip olurlar. Elastomerler örnek verilebilir (Bekaroğlu, 2012).

Katı polimerler

Çok büyük kuvvet altında bile çok küçük şekil değişikliği meydana gelebilen polimerlerdir. Kuvvet ortadan kaldırıldığında hızlıca orijinal haline geri dönerler (Bekaroğlu, 2012).

2.2.4. Monomer çeşitlerine göre polimerler

Homopolimerler

Tek çeşit monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerlerdir (Şekil 2.6) (Altundağ, 2012).



Şekil 2.6. Homopolimer yapısı.

Kopolimerler

İki veya daha fazla monomerin çeşitli işlevselliklere sahip yeni bir yapı oluşturmak üzere sentezlenmesiyle oluşan polimerlerdir. Yapısındaki monomerlerin oranı kopolimerin özelliğini belirler. Monomerlerin diziliş şekli de önemlidir (Altundağ, 2012).

Gelişigüzel (rastgele) kopolimerler: Monomer birimleri zincir boyunca rastgele dizilmiştir (Şekil 2.7). Bu kopolimerler, monomerlerinin özelliklerinden farklı özellik gösterirler (Altundağ, 2012).



Şekil 2.7. Gelişigüzel kopolimer yapısı.

Ardışık kopolimerler: Monomer birimleri zincir boyunca düzenli bir şekilde dizilmiştir (Şekil 2.8). Bu kopolimerler, monomerlerinin özelliklerinden farklı özellik gösterirler (Altundağ, 2012).



Şekil 2.8. Ardışık kopolimer yapısı.

Blok kopolimerler: Kimyasal yapıları farklı iki ya da daha fazla polimerin (monomer bloklarının) zincir uçlarının birbirleri ile bağlanması ile oluşan yapılardır (Şekil 2.9). İki monomer zincirinden oluşan kopolimer iki bloklu (diblok) kopolimer, üç monomer

zincirinden oluşan kopolimer (triblok) kopolimer olarak adlandırılır. Blok sayısı daha da artırılabilir (Altundağ, 2012).



Şekil 2.9. a) Diblok kopolimer yapısı, b) Triblok kopolimer yapısı.

Çoğu blok kopolimerin fiziksel özellikleri, diğer kopolimerlerden farklı olarak monomerlerinin özelliklerine bağlıdır (Altundağ, 2012).

Aşı Kopolimerler: İki ya da daha fazla kimyasal yapıları farklı polimer zincirinin zincir sonları haricinde bir veya daha fazla noktadan kovalent bağlar ile dallanma yapmasıyla oluşan kopolimerlerdir (Şekil 2.10) (Çulcu, 2015; Hadijichristidis vd., 2010). Özellikleri diğer kopolimerlerden farklı olarak monomerlerinin özelliklerine bağlıdır (Altundağ, 2012).



Şekil 2.10. Aşı kopolimer yapısı.

Terpolimerler

Polimer zinciri farklı kimyasal yapıdaki üç monomerden oluşan polimerlerdir (Şekil 2.11) (Yalçın, 2011).



Şekil 2.11. Terpolimer yapısı.

2.3. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerizasyon yöntemleri Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Polimerizasyon yöntemleri.

2.3.1. Katılma polimerizasyonu

Monomer molekülleri aktif merkezlere art arda ve hızlı bir şekilde katılarak polimer zincirini büyütürler (Cengiz, 2012). Polimerizasyonun ilk başlarında yüksek mol kütlesine sahip polimer zinciri oluşur ve polimerizasyon süresince ortamda sadece yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur. Radikalik ve iyonik olmak üzere iki tür katılma polimerizasyonu vardır (Güngördü, 2011).

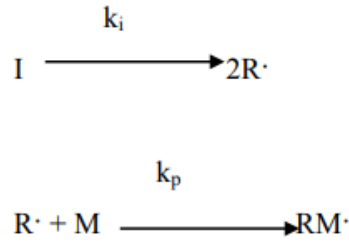
i) Radikalik katılma polimerizasyonu

Polimerizasyon, monomer varlığında başlatıcı ile radikaller oluşturularak başlatılabilir. Zincir büyümesi de aktif merkezlere monomerlerin katılmasıyla ilerler (Güngördü, 2011). Polimerizasyon üç aşamada gerçekleşir.

Başlama basamağı: Monomerler fiziksel (ısı, fotokimyasal, radyoaktif ışınlar) veya kimyasal (redoks başlatıcılar, azo bileşikler, organik peroksit veya hidroperoksitler) yollar

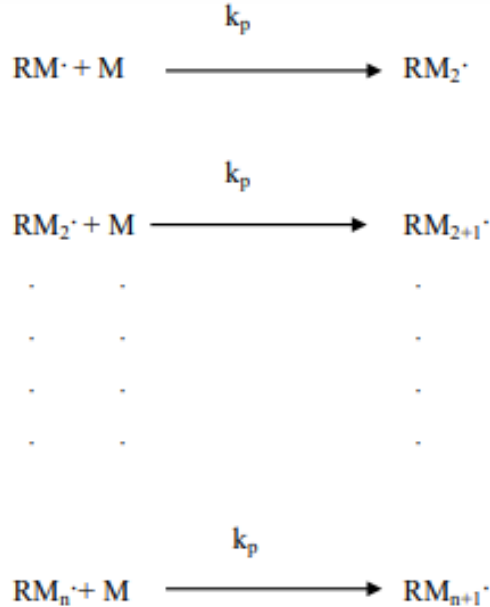
ile aktif duruma geçerek radikale dönüşürler. Kullanılan en yaygın yöntem ortama başlatıcı ilave edilmesidir (Aygün, 2004).

Başlatıcı bozunarak serbest radikaller oluşturur. Bu serbest radikal, monomer ile tepkimeye girerek monomerin serbest radikal monomer radikaline dönüşmesini sağlar (Aygün, 2004). Başlama reaksiyonları Şekil 2.13. de gösterilmiştir. I ve R sırası ile başlatıcı ve radikaldir. M ve $RM\cdot$ ise sırası ile monomer ve monomer radikaldir. k_i ve k_p ise hız sabitlerini ifade etmektedir (Gülbahar, 2005).



Şekil 2.13. Başlatıcı bozunması ve serbest monomer radikalinin oluşması (Gülbahar, 2005).

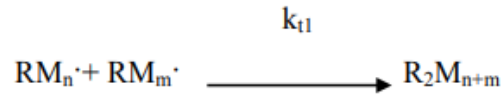
Büyüme (çoğalma) basamağı: Oluşan monomer radikaline monomer birimleri katılarak polimer zinciri hızla büyür. Büyüme reaksiyonları Şekil 2.14'te gösterilmiştir. K_p büyüme reaksiyon hız sabitidir. Her basamakta eşit varsayılabilir (Gülbahar, 2005).



Şekil 2.14. Büyüme reaksiyonları (Gülbahar, 2005).

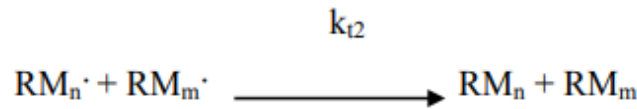
Sonlanma basamağı: Radikaller birbirleriyle reaksiyona girip kovalent bağ oluşturarak aktif uçlar pasifleşir (Aygün, 2004). Yapı kararlı hale gelerek polimerleşme tamamlanır ve ölü polimerler oluşur.

Sonlanma birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma olarak iki şekilde gerçekleşir. Birleşme ile sonlanmada iki radikalin birbirine katılması ile ölü polimerler oluşur (Aygün, 2004). Birleşme ile sonlanma reaksiyonu Şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu (Gülbahar, 2005).

Bir radikal merkezinde bulunan hidrojen radikalının diğer radikal merkezine transferi ile sonlanma meydana gelir. Biri doymuş diğeri doymamış olmak üzere iki ölü polimer oluşur (Aygün, 2004). Orantısız sonlanma reaksiyonu Şekil 2.16'te gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Orantısız sonlanma reaksiyonu (Gülbahar, 2005).

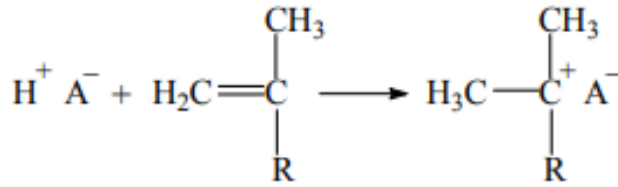
ii) İyonik katılma polimerizasyonu

Polimerizasyon eksi ya da artı yüklü aktif merkezler üzerinden yürür. Aktif merkezin yükü negatif olursa “anyonik katılma polimerizasyonu”, pozitif olursa “katyonik katılma polimerizasyonu” denir (Cengiz, 2012). Katalizörlerin farklı bir fazda bulunduğu heterojen sistemlerdir. Kullanılan katalizörler polar çözücülerde değil apolar çözücülerde aktivite gösterirler. Radikalik polimerizasyona göre daha hızlıdır, seçicidir ve aynı basamaklar (başlama, büyüme, sonlanma) üzerinden reaksiyon yürür (Körpınar, 2019).

Katyonik katılma polimerizasyonu: Katyonik başlatıcılar ile polimerizasyon başlar ve elektron verici gruplara sahip monomerler bu polimerizasyon yöntemi ile polimerleşirler.

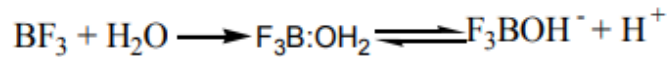
Başlama basamağı: Polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kuvvetli asitler, Lewis asitleri ve diğer katalizörler olmak üzere üç çeşit katalizör sistemi bulunmaktadır (Kaygın, 2013).

Kuvvetli asitler kullanılan katalizör sistemlerinde nükleofilik özelliğini yüksek halojen anyonlarından alan halojenli asitler (HCl vb.) polimerizasyonun başlamasında etkin değildir. Anyonu daha az olan asitler (HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄ vb.) kullanılabilir. Ortamda olefin monomeri olduğunda, kuvvetli asit katılma ile monomere bir proton aktararak ilk katyonik aktif merkezin oluşmasını sağlar (Kaygın, 2013). Katyonik aktif merkez oluşumu Şekil 2.17’de gösterilmiştir.

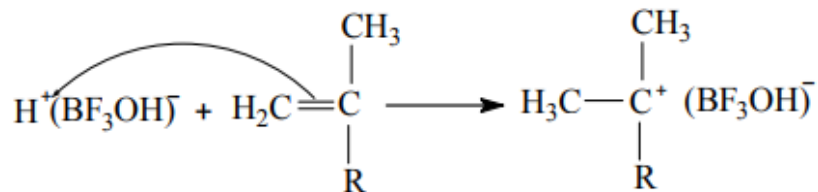


Şekil 2.17. Kuvvetli asidin (HA) monomere proton aktarması ile katyonik aktif merkez oluşması (Kaygın, 2013).

Lewis asitlerin kullanıldığı katalizör sistemlerinde Lewis asitleri genellikle tek başlarına polimerizasyon başlatmakta yetersizdir ancak proton verme özelliğine sahip yardımcı katalizör maddelerinin (su, metanol vb.) yanında etkindirler. Maksimum polimerizasyon hızına optimum katalizör/kokatalizör oranında ulaşılır ve kokatalizör derişimi ile önce artar sonrasında ise maksimuma ulaşarak azalır (Kaygın, 2013). Şekil 2.18’de BF₃ Lewis asidinin iyonlarına ayrışması ve Şekil 2.19’da başlama tepkimesi yer almaktadır.

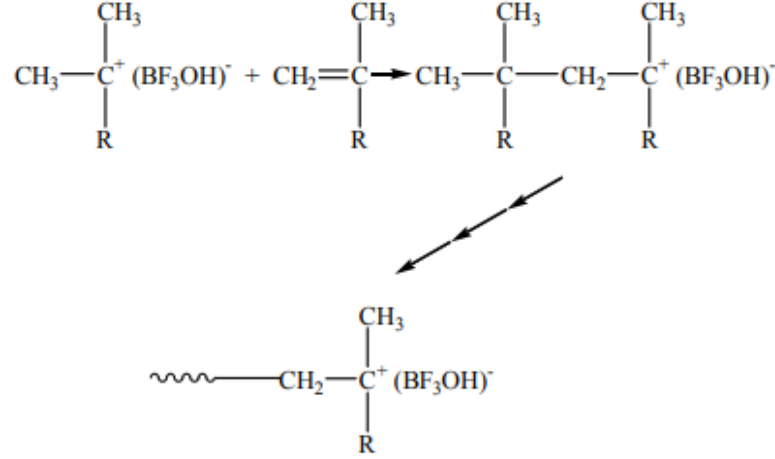


Şekil 2.18. BF₃ Lewis asidinin iyonlarına ayrışması denklemi (Kaygın, 2013).



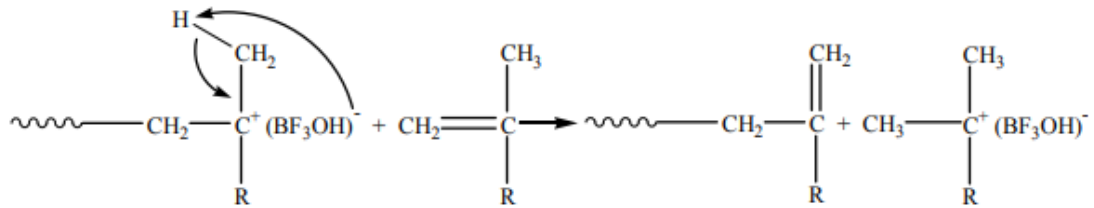
Şekil 2.19. H⁺ (BF₃OH)⁻ kompleksinin başlama tepkimesi (Kaygın, 2013).

Büyüme basamağı: Monomer birimlerinin art arda katyon-anyon arasına yerleştiği basamaktır. İlk katılma ile dimer oluşur ve ardından katılmaların devamı ile zincir büyür (Kaygın, 2013). $H^+ (BF_3OH)^-$ kompleksinin kullanıldığı vinil monomerine ait büyüme basamağı Şekil 2.20’de yer almaktadır.



Şekil 2.20. $H^+ (BF_3OH)^-$ kompleksinin vinil monomeri ile büyüme tepkimesi (Kaygın, 2013).

Sonlanma basamağı: Çoğu polimerizasyon sonucu elde edilen zincir uzunlukları beklenenden kısa olur. Bunun sebebi büyümekte olan zincir radikalinin aktifliğinin sistemdeki başka bir moleküle aktarılmasıdır. Buna “zincir transferi” denir (Şekil 2.21). Monomere, başlatıcıya çözücüye, polimere ve ortamdaki başka bir maddeye transfer ile polimerizasyon sonlanabilir. En önemlisi ise monomere transferdir. (Kaygın, 2013).

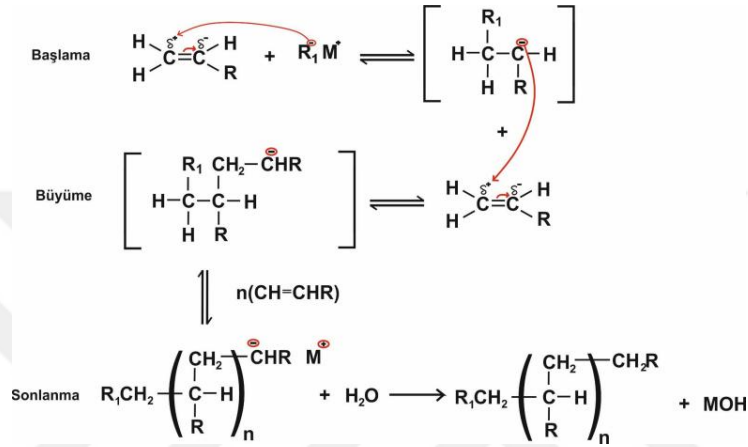


Şekil 2.21. Katyonik polimerizasyonda zincir transferi (Kaygın, 2013).

Anyonik katılma polimerizasyonu: Polimerizasyonu yürüten aktif merkezler anyondur. Polimerizasyon karbanyonlar üzerinden ilerler. Bu aktif merkezin oluşumu için monomere bir elektron transferinin olması gerekir. Böyle bir elektron geçişini sağlamak için

başlatıcı olarak alkali metal amidler, bazlar, aminler, ariller, alkiller, alkoksitler, organometalik bileşikler ve siyanürler kullanılır.

Diğer katılma polimerizasyonları gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamakları ile ilerler. Ancak etkin bir sonlanma bulunmaz. Bu sebeple bazı koşullarda elde edilen polimer zincirlerinin boyutu birbirine yakındır (Kaygın, 2013). Anyonik polimerizasyon basamakları Şekil 2.22’de gösterilmiştir.



Şekil 2.22. Anyonik polimerizasyon basamakları.

2.3.2. Basamaklı polimerizasyon

Fonksiyonel gruplar içeren birden fazla monomer arasında adım adım ilerler. Ortamdaki farklı büyüklüklerdeki moleküller birbirleri ile tepkimeye girebilir. Polimerin moleküler ağırlığı yavaş bir şekilde uzun bir süre zarfında artar. Ortamda reaktantlardan biri bitene kadar tepkime devam eder. Reaksiyon sonunda en yüksek moleküler ağırlıklı polimer elde edilir.

Basamaklı polimerler kondenzasyon, Micheal katılması, Diels-Alder katılması ve Friedel-Crafts tepkimeleri ile sentezlenebilir. En yaygın olanı kondenzasyon polimerizasyonudur (Körpınar, 2019).

Kondenzasyon tepkimeleri fonksiyonel gruplara ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{X}$) sahip iki molekül arasında gözlenir. Tepkime sonucunda küçük bir molekül (H_2O , HCl , NH_3) açığa çıkar. Polimer oluşumu için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomer

molekülleri gereklidir. Tepkimelerin bu noktalardan art arda ilerlemesi ile polimer zincirleri (polikondenzasyon) oluşur (Kaygın, 2013).

2.4. Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP)

Akrilik monomerlerinin polimerleşmesini sağlamak için kullanılan bir yöntemdir (Webster, 1990). Monomere eklenen başlatıcıya diğer monomer moleküllerinin de Micheal katılması ile polimerleşme gerçekleşir. Canlı zincirin nükleofilik katalizör veya proton kaynağı ile yer değiştirmesiyle sonlanma meydana gelmektedir (Tuncer, 2015). Zincir sonlanması çok az olduğu ya da hiç olmadığı için canlı bir polimerizasyon olarak sınıflandırılabilir.

Oda sıcaklığı ve üzerinde çalışması önemli bir avantajdır. Ancak akrilik monomerlerin çoğu anyonik polimerizasyonu yalnızca düşük sıcaklıklarda iyi çalışır (Webster, 1990).

Kontrollü bir polimerleşme yöntemidir. Bu yöntemle moleküler ağırlık dağılımı dar olan yüksek moleküler ağırlıklı blok kopolimerler sentezlenebilmektedir. Başlatıcının monofonksiyonel veya bifonksiyonel olmasına bağlı olarak farklı türlerde blok kopolimerler sentezlenebilir. Bu reaksiyonlar ekzotermiktir. Monomer ilavesiyle sıcaklık artışı gözlenebilmektedir (Tuncer, 2015).

GTP monomerleri: Akrilonitriller, metakrilonitriller, ketonlar, laktonlar ve özellikle metakrilatlar ve akrilatlar için uygun bir yöntemdir. Asidik monomerler sonlanmaya sebep olacağı için direkt polimerleştirilemezler. Bu sebeple ilk olarak tersiyer bütül, benzil ya da 2-tetrahidropiranil gibi uygun olan koruma grupları kullanılarak koruma kimyası uygulanır. Sonrasında elde edilen polimerlerden koruyucu gruplar geri çekilerek asidik polimerin elde edilmesi sağlanır (Tuncer, 2015).

GTP başlatıcıları: Canlı polimerizasyonda monodispers polimerler elde edebilmek için başlama hızı, çoğalma hızına yakın ya da daha fazla olmalıdır. Bu, başlatıcı yapının büyüyen zincir ucununkine benzer olması durumunda en kolay şekilde gerçekleştirilir. GTP için bu nedenle silil keten asetaller ideal başlatıcılardır (Webster, 1990).

GTP katalizörleri: GTP için katalizörler, çok sayıda hafif nükleofilik tuz ve ayrıca hafif Lewis asitleri içerir. Çözünür biflorürler açık ara en aktif katalizörlerdir. Bununla birlikte, saf biflorürlerin hazırlanması ve saklanması zordur, bu nedenle tetraalkilamonyum karboksilatlar tercih edilen katalizörlerdir. Cıva iyodür (HgI_2), GTP ile akrilat polimerizasyonu için en iyi katalizördür. Şaşırtıcı bir şekilde, metakrilatların GTP'sini katalize etmez. Genel olarak Lewis asitleri, başlatıcı ile yaklaşık miktarlarda kullanılması gerektiğinden GTP için tercih edilmez (Webster, 1990). Sonlanma reaksiyonlarını en aza indirmek ve polidispersitesi düşük polimer elde edilebilmesi için, katalizör miktarının olabilecek minimum miktarda tutulması gerekmektedir (Öncül Koç, 1993).

GTP çözücüleri: Monomer, başlatıcı ve katalizörün çözünürlüklerine göre kullanılan çözücü değişmektedir. Kullanılan en yaygın çözücü tetrahidrofuran (THF)'dir. Toluen, n-heptan, 1,2-dikloroetan, propilen ve klorobenzen gibi çözücüler de kullanılabilir.

Bu polimerizasyon elektrofilik ajanlardan ve protik kaynaklardan uzak, nemsiz, kuru ve inert koşullarda uygulanmaktadır. Bu yüzden elektrofilik veya protik çözücüler (alkol, keton, ester ve nitriller) GTP için uygun değildir (Tuncer, 2015).

GTP mekanizması: Başlama basamağında monomer molekülünün bir silil keten asetal başlatıcıya Micheal katılması ile reaksiyon başlar. Oluşan ara ürün polimer zincirlerini vermek için monomere tekrarlanan Micheal katılma ile eklenir. Polimer moleküler ağırlığını sınırlayan izomerleşme ve “backbiting” gibi doğal sonlanma reaksiyonları içerir (Tuncer, 2015).

2.5. Tersinir Katılma Ayrışma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir zincir transfer tepkimesi ile zincir büyümesi kontrol edilir. Birçok monomerin polimerizasyonunda başarılıdır. Zincir transfer ajanlara gerek duyar. Tersinir zincir mekanizmasını harekete geçirmek için tiyokarboniltiyo bileşikleri kullanılır (Quinn vd., 2007).

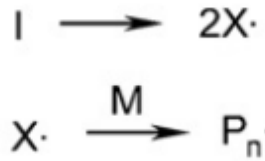
Minimum başlatıcı reaktif derişimi ile molekül ağırlık dağılımı dar polimerler elde edilir. Polimerlerin geometrileri ile oynanabilir. Uygun RAFT ajanı sentezlenirse her tür

geometriye ulaşılabilir. Ağsı kopolimerler, hiperdallanmış zincirler ve dendrimerler elde edilebilir.

Miniemülsiyon, emülsiyon, süspansiyon, organik veya inorganik çözücü, kütle vb. reaksiyon şartları altında gerçekleştirilebilir. Geniş bir sıcaklık aralığında tepkime yürütülebilir. Çok bloklu kopolimerlerin sentezi mümkündür. İstenmeyen yan ürünler oluşmaz.

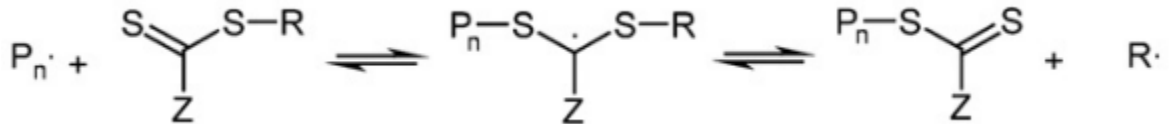
Metal içeren polimer sentezlerinde kullanılamaz. Başlatıcı konsantrasyonuna bağlı olarak yüksek konsantrasyonda RAFT ajanı kullanılması gerekir.

i. Başlama basamağı: Polimerizasyon başlatıcı kullanılarak başlatılır. Başlatıcının monomer ile reaksiyona girmesiyle radikal grup oluşur ve aktif polimer zinciri başlar (Şekil 2.23) (Buzoğlu, 2012).



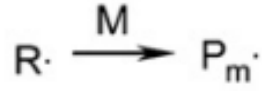
Şekil 2.23. RAFT başlama basamağı (Quinn vd., 2007).

ii. Katılma basamağı: Zincir transfer ajanları yapılarında iki farklı fonksiyonel grup bulundurlar. -Z grubunun görevi radikal grupların, tiyokarbonil (C=S) bağına kolayca bağlanmasını sağlamaktır. İyi bir homolitik (radikal) ayrılma grubu olan -R grubu, S-R bağı arasına yeni monomerler eklenebilmesini ve yeni polimer zincirlerinin başlatılması sağlar (Şekil 2.24). Tersinir zincir transferi mekanizmasının ilerlemesi ancak bu grupların optimum aktifliği sayesinde gerçekleşir (Buzoğlu, 2012).



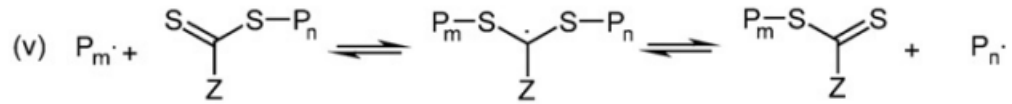
Şekil 2.24. RAFT katılma basamağı (Quinn vd., 2007).

iii. Yeniden başlama basamağı: Katılma basamağında açığa çıkan -R grubu, ortamdaki monomerlerden biriyle tepkimeye girer ve böylece yeni bir aktif polimer zinciri oluşur (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. RAFT yeniden başlama basamağında yeni aktif polimer zinciri oluşumu (Quinn vd., 2007).

iv. Dengelenme Basamağı: Büyümekte olan polimer zincirlerin aktif radikal grupları aktif olmayan (durağan) tiyokarbonil bileşikler tarafından yakalanması ile dengelenme oluşur. Polimer zincirlerinden biri hareketsiz bir şekilde RAFT ajanına bağlı dururken, diğeri aktif polimerizasyon tepkimesindedir (Şekil 2.26). P_m ve P_n şeklinde ifade edilen polimer zincirleri, aktif ve aktif olmayan adımlar arasında dengede bulunmaktadır. Yaşayan polimerizasyon, sistemdeki bu denge ile elde edilir (Buzoğlu, 2012).



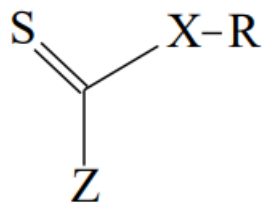
Şekil 2.26. RAFT dengelenme basamağı (Quinn vd., 2007).

v. Sonlanma basamağı: Radikal derişiminin azalmasıyla veya reaksiyon dışı kontrol ile gerçekleşir (Buzoğlu, 2012). Sonlanma basamağı Şekil 2.27’de gösterilmiştir.



Şekil 2.27. RAFT sonlanma basamağı (Quinn vd., 2007).

RAFT Ajanı Seçimi: Yapısında ve R ve Z fonksiyonel grupları bulunmaktadır. Zincir transfer ajanının etkinliği monomerin ve bu fonksiyonel grupların kimyasal özelliklerine göre değişir. R grubu reaksiyonun reaktivitesinin ayarlanmasına izin verirken Z grubu aktifleştirici grup olarak tanımlanır (Şekil 2.28). R grubu yan reaksiyon olmadan koptuğu için ayrılma grubu da denir (Kartal, 2014).



Şekil 2.28. RAFT ajanının yapısı (Kartal, 2014).

2.6. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Canlı/kontrollü serbest radikal polimerizasyonu kavramı, moleküler ağırlık, zincir uçları ve makromoleküler mimari üzerindeki potansiyel kontrol nedeniyle önemli ilgi görmüştür. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) genellikle sentezlenen polimerlerin zincir uzunluğunu doğru bir şekilde kontrol etmek için kullanılır.

ATRP sistemi, monomer, başlatıcı ve herhangi bir uygun ligandla geçiş metali türlerinden oluşan katalizörden oluşur. Gerekli durumlarda reaksiyonda yardımcı katkı maddeleri de kullanılabilir. Bileşenlerin çözünürlüğü, çözücü, sıcaklık ve derişim gibi etkenler ve bileşenlerin ilave edilme sırası başarılı bir ATRP için önemlidir.

Geçiş metali katalizli telomerizasyon tepkimeleri ile bağlantılıdır. Bu durumda yüksek moleküler ağırlık ile doğrusal olmayan ve yüksek polidispersitesi (M_w/M_n) polimerler oluşur. Ayrıca geçiş metali bileşiklerinin, metalle başlatılan redoks süreçleri ve inhibisyon geçişleri ile de ilişkilidir. İki teknik de aktivasyon veya deaktivasyon işlemlerine izin vermektedir.

ATRP, uygun bir katalizör tasarımı ile başlatıcı ilavesiyle polimerizasyon şartları belirlenen, moleküler ağırlıkları dönüşüm ile doğrusal olarak artacak şekilde tasarlanmıştır (Solmaz, 2016).

2.6.1. ATRP mekanizması

ATRP, bir atomun veya grubun, hareketsiz bir polimer zincirinden (R-X) bir geçiş metali ($M^{n+}/Y/Ligand$) tersinir transferine dayanır (Dağ, 2006). Alkil radikali oluşumu için yükseltgenme derecesi düşük olan geçiş metali kompleksi alkil halojenür bağının homolitik olarak kırılması ve halojenin alkilden ayrılarak komplekse dâhil olmasıyla daha yüksek bir yükseltgenme derecesine geçiş yapmaktadır (Solmaz, 2016). Bu işlem, aktivasyon (k_{act}) ve deaktivasyon hız sabiti (k_{deact}) ile gerçekleşir (Dağ, 2006).

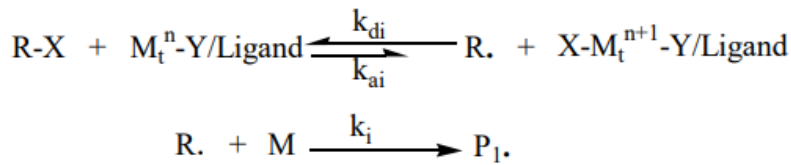
Alkil radikali, vinil monomerinin çift bağına saldırarak polimerizasyonu başlatır. Oluşan alkil-monomer radikali ise geçiş metali kompleksinden halojeni geri alıp

yükseltgenme derecesini düşürerek radikal ucu kapatır (Solmaz, 2016). Ortama monomer eklenip süreç tekrarlanarak polimer zincir büyümesi gerçekleşir (Dağ, 2006).

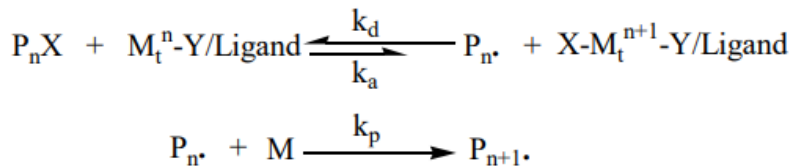
Sonlandırma reaksiyonları radikal eşleşme ve orantısızlık ile meydana gelir. Ayrıca, iyi kontrol edilen bir ATRP'de, polimer zincirlerinin yüzde birkaçından fazlası sonlandırılmaz (Dağ, 2006). ATRP reaksiyon aşamaları Şekil 2.29'de, genel mekanizması Şekil 2.30'da gösterilmiştir.

ATRP'de, denge hızını kontrol etmek için reaksiyon hızı, yayılma hızı sabiti, radikallerin konsantrasyonu ve monomer konsantrasyonları gibi birden fazla faktöre bağlıdır. Genel olarak, hedeflenen özelliklerle kontrol edilebilir polimerizasyon gerçekleştirmek için uygun ATRP reaksiyon koşulları seçimi (iyi bir geçiş katalizörü kompleksi, çözücüler, sıcaklık ve başlatıcılar) dikkate alınmalıdır. Ligandların yapısı, reaksiyon koşulları (çözücü, sıcaklık, basınç) ve hareketsiz türler, hız sabitini, aktivatörü (k_{act}), deaktivatörü (k_{deact}) ve denge sabitini, k_{ATRP} 'yi önemli ölçüde etkileyebilir (Sharahili, 2020).

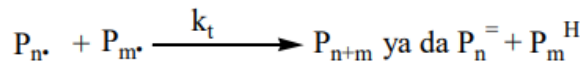
Başlama



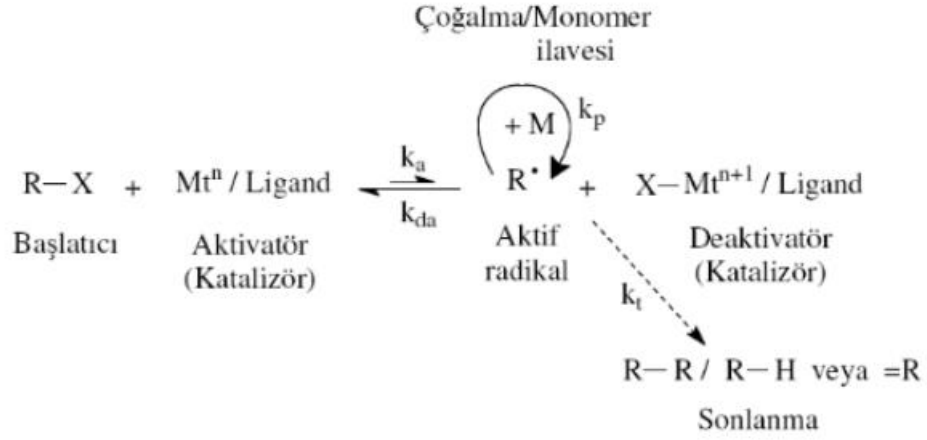
Çoğalma



Sonlanma



Şekil 2.29. ATRP reaksiyon aşamaları (Solmaz, 2016).



Şekil 2.30. ATRP genel mekanizması (Solmaz, 2016).

2.6.2. ATRP monomerleri

ATRP ile çeşitli monomerler başarıyla polimerize edilmektedir. Tipik monomerler arasında stirenler, akrilatlar, akrilamidler, metil metakrilatlar, metakrilamitler, dienler ve akrilonitril bulunur. Aynı katalizörü kullanıp aynı koşullardaki her bir monomerin aktif ve durağan türleri için kendine özgü atom transfer denge sabiti vardır. Eşleşme veya orantısızlık yoluyla radikal sonlandırma haricinde herhangi bir yan reaksiyonun yokluğunda, denge sabitinin büyüklüğü ($K_{eq}=k_{act}/k_{deact}$) polimerizasyon hızını belirler. Denge sabiti çok küçük ise ATRP oluşmaz ya da çok yavaş gerçekleşir. Buna karşılık, çok büyük bir denge sabiti, yüksek radikal konsantrasyonu nedeniyle yüksek oranda sonlandırmaya sebep olacaktır. Buna, yüksek oksidasyon durumu metal kompleksi eşlik edecektir; bu da dengeyi durağan türlere doğru kaydırarak daha yavaş polimerizasyona neden olabilir. Her bir monomer kendi içsel radikal yayılma hızına sahiptir. Bu nedenle, belirli bir monomer için, polimerizasyon kontrolünü sürdürmek için radikallerin konsantrasyonunun ve radikal deaktivasyon hızının ayarlanması gerekir. Ayrıca, ATRP katalitik bir süreç olduğundan, dengenin genel konumu sadece radikal ve durağan türe bağlı değildir ve ilave edilen geçiş metali katalizörünün miktarı ve reaktivitesi ile ayarlanabilir (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

2.6.3. ATRP başlatıcıları

Büyümekte olan polimer zincirlerinin sayısını belirlemek başlatıcının ana rolüdür. Başlatma hızlı ise ve transfer ile sonlandırma ihmal edilebilir düzeydeyse, büyüyen zincirlerin sayısı sabit olup ilk başlatıcı konsantrasyonuna eşittir. Teorik moleküler ağırlık veya polimerizasyon derecesi (DP), canlı polimerizasyonda başlatıcının başlangıç konsantrasyonu ile karşılıklı olarak artar.

ATRP'de, alkil halojenürler (RX) tipik olarak başlatıcı olarak kullanılır. Dar moleküler ağırlık dağılımlarına sahip iyi tanımlanmış polimerler elde etmek için, halojenür grubu (X) büyüyen zincir ile geçiş metali kompleksi arasında hızlı ve seçici bir şekilde göç etmelidir.

İyi bir başlatıcı varlığında başlama basamağı hızlı ve niceliksel olmalıdır. Başlatıcı kısım makromoleküler türlere bağlandığında, makrobaşlatıcılar oluşur ve blok/aşı kopolimerlerini sentezlemek için kullanılabilir. Bununla birlikte, R-X bağlarının sadece homolitik olarak değil, heterolitik olarak da parçalanabileceğine dikkat edilmelidir, bu da çoğunlukla başlatıcı yapısına ve geçiş metali katalizörünün seçimine bağlıdır (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

Başlatıcı seçimiyle alakalı önemli noktalar bulunmaktadır;

- Başlatıcıda yer alan grupların stabilize sırası $CN > C(O)R > pH > C(O)OR > Cl > Me$ şeklindedir. Karbon tetraklorür gibi çoklu fonksiyonel gruplar alkil halojenürlerin aktivitelerini artırabilir. Tersiyer alkil halojenürler, sekonder alkil halojenürlerden, sekonderler de primer alkil halojenürlerden daha aktiftir (Yavuz, 2013).
- Alkil halojenürlerden, başlatıcı kuvveti genelde $R-Cl > R-Br > R-I$ şeklinde sıralanabilir. Bu sebeple alkil klorürler en az, alkil iyodürler ise en fazla etkili başlatıcılar olmalıdır. Ancak alkil iyodürlerin kullanımı, ışığa duyarlılıkları, bazı metal iyodür komplekslerinin düşük stabilizasyonu, R-I bağının heterolitik kırılabilme gibi olası sebeplerden dolayı özel koşullar gerektirmektedir. En fazla kullanılan halojenler brom ve klordur. Genellikle birçok başlatıcıda (RBr, RCl) ve metal tuzlarının (CuBr, CuCl) yapısında bulunurlar. Ancak halojen değişimi ile bazen daha iyi polimerizasyonun kontrolü daha iyi sağlanabilmektedir (Yavuz, 2013).

- Başarılı bir başlama reaksiyonu büyük oranda iyi bir katalizör seçimine bağlıdır (Yavuz, 2013).
- Reaktiflerin ortama eklenme sırası önemlidir (Solmaz, 2016).

2.6.4. ATRP katalizör (metal/ligand) sistemleri

Katalizör ATRP'nin en önemli bileşenidir. Atom transfer dengesinin konumunu ve durağan ile aktif türler arasındaki değişim dinamiklerini belirler (Matyjaszewski ve Xia, 2001). ATRP'de kullanılan katalizörler, iki yükseltgenme basamağı arasında gerçekleşen geçişlerin radikaller ile olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Katalizör, aktivitesini düşürmeye veya ATRP'nin radikal doğasını değiştirmeye sebep olacak yan reaksiyonlara girmemelidir (Solmaz, 2016).

Verimli bir geçiş metali katalizörü için birkaç ön koşul bulunmaktadır. İlk olarak, metal merkez, bir elektronun ayrılması ile kolayca erişilebilen en az iki oksidasyon durumuna sahip olmalıdır. İkincisi, metal merkezin bir halojene karşı ilgisi olmalıdır. Üçüncüsü, metalin etrafındaki koordinasyon küresi, seçici olarak bir halojeni kabul etmek için genişleyebilir olmalıdır. Son olarak, metal ile ligand güçlü bir şekilde kompleks haline gelmelidir. Sonuç olarak, ATRP dengesinin konumu ve dinamikleri belirli bir sistem için uygun olmalıdır (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

Ligandların rolü, geçiş metali tuzunun organik ortamda çözünmesini sağlamak ve metal merkezi ile durağan türler ya da kalıcı radikal arasındaki uygun reaktiviteyi ve dinamik halojen değişimini düzenlemektir (Dağ, 2006).

Genellikle azot ligandların kullanımı (2,2'-bipridin türevleri gibi) bakır katalizörlü ATRP'de yaygındır. Aksine fosfor, oksijen veya kükürt ligandları uygun olmayan elektronik etkiler sebebiyle daha az etkiye sahiptir. Bipridin türevlerinin sentezi daha zor olduğundan en çok kullanılan azot ligandı 2,2'-bipridindir. Ayrıca bu ligandlar demir katalizörleriyle birlikte de kullanılabilirler. Fosfor ligandları ise rutenyum katalizörleriyle birlikte kullanılabilirler (Yavuz, 2013).

Ligandların sterik ve elektronik etkileri kendi davranışlarını etkiler. Metal etrafında fazla sterik engel olduğu veya ligand kuvvetli elektron çekici olduğu durumlarda düşük katalitik aktivite ya da düşük verimlilik görülmektedir. Genel olarak azot içeren komplekslerin çeşitli ligandlara göre aktivitelerinin azalma sıralaması alkil amin> pridin> alkil imin> aril imin> aril amin şeklindedir (Solmaz, 2016).

2.6.5. ATRP çözücüler

ATRP, çözelti halinde veya heterojen bir sistemde (emülsiyon, süspansiyon vb.) gerçekleştirilebilir. Farklı monomerlerin polimerizasyonlarında toluen, benzen, anisol, aseton, difenil eter, dimetil formamid, etil asetat, etilen karbonat, alkol ve su gibi çeşitli çözücüler kullanılmıştır. Çözücüler özellikle elde edilen polimer, monomerinde (poliakrilonitril vb.) çözünemediğinde gereklidir. Çözücü seçimini etkileyen çeşitli faktörler vardır. Çözücü ile zincir transferi minimum düzeyde olmalıdır. Ayrıca çözücü ve katalitik sistem arasındaki etkileşimler de önemlidir. Çözücü tarafından katalizör zehirlenmesi ve polar bir çözücüde daha belirgin olan çözücü destekli yan reaksiyonlar minimum olmalıdır (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

2.6.6. ATRP'de reaksiyon sıcaklığının ve süresinin etkisi

ATRP'de sıcaklığın artması ile radikal büyüme hız sabitinin ve atom transfer denge sabitinin artmasıyla polimerizasyon hızı da artar. Yüksek sıcaklıkta radikal büyüme için radikal sonlandırmaya göre daha yüksek aktivasyon enerjisinin bir sonucu olarak daha yüksek k_p/k_t oranları ve daha iyi kontrol gözlemlenebilir. Bununla birlikte, zincir transferi ve diğer yan reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda daha belirgin hale gelir. Genellikle, sıcaklık arttıkça katalizör çözünürlüğü artar; bununla birlikte, sıcaklık artışıyla birlikte katalizör bozunması da meydana gelebilir. Optimum sıcaklık genellikle monomere, katalizöre ve hedeflenen moleküler ağırlığına göre belirlenir.

Yüksek monomer dönüşümlerinde, büyüme hızı büyük ölçüde yavaşlar. Bununla birlikte, yan reaksiyonun hızı, çoğu monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğundan hızlarında olan değişim önemsizdir. Neredeyse yüzde yüz monomer dönüşümü sağlayan uzun reaksiyon süreleri, nihai polimerin polidispersite değerini artırmayabilir, ancak uç

grupların kaybına sebep olabilir. Bu sebeple, yüksek uç grup işlevselliğine sahip polimerler elde etmek veya daha sonra blok kopolimerleri sentezlemek için, uç grup kaybını engellemek için dönüşüm %95'i aşmamalıdır (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

2.6.7. ATRP avantajları ve dezavantajları

ATRP'nin birçok avantajı bulunmaktadır. Ortamda az miktarda bulunan su, oksijen gibi yabancı maddelere karşı toleranslıdır. Birçok polimerizasyon yönteminde; sadece küçük moleküllü monomerlerin kullanılması, reaksiyonun neme karşı duyarlı olması, iki ya da daha fazla monomerin tamamen kopolimerize olamaması gibi sınırlamalar varken ATRP'de yüzlerce farklı monomer polimerize edilebilir. Elde edilen polimerlerin zincir uzunlukları hemen hemen aynıdır.

ATRP dezavantajlarından biri; akrilamitlerde ve asidik monomerler ile iyi sonuçlar verememesidir. Çünkü akrilamitler, katalizör ile etkileşirken asidik monomerler ise katalizörü bağlarlar. Asidik uçların ATRP reaksiyonu öncesi kapatılması gerekmektedir. Diğer bir dezavantaj ise; bakır artıklarının polimerden uzaklaştırılmasının gerekliliğidir. ATRP'nin oksijene karşı yüksek duyarlılığın bulunması da bir dezavantajdır (Yeşilyurt, 2007).

2.7. Boya

Boya, yüzeylerin doğal özelliğini korumak ve dekoratif görüntü vermek amacı ile yüzeylere uygulanan ve kuruma sonucu istenilen performansta film oluşturan kimyasal kaplama maddelerine denir (Kaya, 2014).

2.7.1 Boya bileşenleri

Boyalar bağlayıcılar, pigmentler, dolgu maddeleri, katkı maddeleri ve solventler (incelticiler) olmak üzere 5 ana bileşenden oluşur.

Bağlayıcılar: Film yapıcı olarak da adlandırılırlar. Pigmentleri ve dolgu maddeleri bağlayarak boyanın karakterini belirler. Kuruma süresi ve şekli, dayanımı, uygulama şekli,

diğer katmanlar ile uyumu, parlaklığı, yüzey davranışları gibi özellikler boyaların başlıca karakteristik özellikleridir (Kayran, 2013). Bağlayıcılar sentetik ya da doğal reçinelerin dispersiyonları, polimerleri veya çözeltileridir. Alkid reçineler, polyester reçineler, poliüretan reçineler, selülozik reçineler, epoksi reçineler en sık kullanılanlardır.

Özelliklerine göre uygulandıkları yüzeyde solvent buharlaşması, oksidasyonu ya da polimerizasyonu gibi yöntemler ile sıvı halden katı hale geçerek boyanın ince bir film oluşturmasını sağlar (Karakoyun Erdem, 2017).

Pigmentler: Tanecik büyüklüğü 0,05-10 mikron aralığında olan, doğal veya sentetik, inorganik veya organik, ışıktan veya atmosferik şartlardan etkilenmeyen, örtücülük sağlayan boyar maddelerdir (Kayran, 2013).

Pigment türü, kullanım miktarı ve şekline bağlı olarak boyanın fiziksel ve kimyasal dayanımı ile parlaklığı farklılık gösterir. Pigmentin boyaya parlaklık sağlayabilmesi ıslatıcının niteliğine, ıslatma derecesine, pigment partiküllerinin ortamdaki homojen ve küçük taneli şekilde dağılması ile ilişkilidir.

Pigmentlerin en önemli görevleri boyaya renk ve örtücülük katmalarıdır. Örtücülük pigmentin ışığı kırma indisi ile doğru orantılıdır. Pigmentin renk kazandırma etkisi pigment seçimine, kullanılan miktara ve pigmentin dispersiyon derecesine bağlıdır. Pigment ortam içerisinde küçük taneli bir şekilde homojen olarak dağılmazsa kalitesiz, örtücülüğü düşük ve düzgün renkte olmayan boya elde edilir.

Örtücülük boyanın yüzeye tutunarak yüzeyi kaplamasıdır. Oluşan filmin ışığı geçirmesi veya dağıtması ile ilişkilidir. Ayrıca film kalınlığı, pigment miktarı ve rengi de örtücülüğe etki eder. Beyaz pigmentler ışığı yansıtırken renkli pigmentler farklı dalga boylarındaki ışığı emer. Tane boyutunun artması ile pigmentlerin ışığı yansıtma özelliği artar. Bu durum maksimum seviyeye ulaştıktan sonra ters etki söz konusudur. Işığı yansıtma derecesi arttıkça pigment daha fazla kapatıcı özelliğe sahip olarak örtücülüğü maksimum dereceye ulaşır. Bu noktadan sonra pigment tane boyutu arttıkça örtücülük azalır.

Pigmentler kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik olarak ayrılırlar. Özellikleri birbirlerinden farklıdır. İnorganik pigmentler, çözünmeyen metal bileşikleridir ve renkleri temelde metal elektronların enerji seviyelerine bağlıdır. Organik pigment moleküllerinde ise kromofor (renk yapan) grupları bulunur (Kayran, 2013). İnorganik pigmentler, organik pigmentlere göre daha ekonomiktir. Organik pigmentlerde ıslanma zor olduğu için dispersiyonun da zor olması sebebiyle çökme, yüksek viskozite ve düşük parlaklık gibi problemler meydana gelir. Organik pigmentlerin renklendirme gücü daha yüksek ancak örtücülük gücü daha düşüktür (Karakoyun Erdem, 2017).

Dolgu maddeleri: Pigmentten ucuz oldukları için genellikle maliyeti düşürmek için kullanılırlar. Dolgu maddelerinin doğru seçilmesi boyanın film özelliklerinin geliştirilmesinde etkilidir. Aynı zamanda boyada kıvamı ve yayılmayı geliştirdiği gibi çökmeyi de engeller. Rutubetin azalmasını sağlar (Kayran, 2013).

Pigment partiküllerinin ya da dolgu maddelerinin derişimi yüksek olduğu zaman ışığı absorblayarak yayılmasını önler. Yüksek pigment derişimine sahip boyalarda yüksek örtücülük opak pigmentlerin bir kısmının yerine dolgu maddesi ilavesi ile elde edilir. Dolgu maddelerine örnek olarak silikatlar (Talk, Kil, Mika vb.), silika dolgu maddeleri, bentonit, kalsit ve barit verilebilir (Kayran, 2013).

Katkı maddeleri: Boyanın türüne ve kullanım alanına göre performansını artırmak için formülasyonda en fazla %3 oranında kullanılırlar. Boyaya değişik özellikler kazandırır. Olumlu özelliklerini artmasını ya da olumsuz yönlerinin azalmasını sağlarlar.

i) Pigment yüzmeyi engelleyiciler: Birden fazla pigmentin kullanılması pigmentin dağılmadan yüzeyde kalmasına veya yayılma problemi görülmesine sebep olur. Pigment yoğunluğu, tane boyutu ve yapısı, yüzey özellikleri, çözücü ve bağlayıcı yapıları ve viskozite, bağlayıcıdaki reçine ile uyumu ve elektrostatik etkileşim bu problemlerin meydana gelmesinde etkilidir.

Genellikle pigmentler hidrofobik özellikte oldukları için dispersiyonlarında problem yaşanır. Boyada dispersiyon çok önemli olduğundan bu problemi ortadan kaldırabilmek için boyaya hidrofilik özelliğe sahip anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler katkı maddesi

olarak eklenir. Pigment yüzmeyi engelleyici katkı maddeleri olarak silikon yağları ve polikarbonik asitler örnek verilebilir (Karakoyun Erdem, 2017).

ii) Köpük kesiciler: Boya üretiminde kullanılan mekanik karıştırıcılar bazı boyalarda kalıcı köpük oluşuma sebep olur. Köpüklü boyalarda uygulandığı zaman oluşan filmde çatlaklar ve kabarcıklar meydana gelir. Köpük kesicilerin amacı bu durumu engellemektir. Bazı silikon yağları bu gruba girer (Karakoyun Erdem, 2017).

iii) Kabuklaşma engelleyiciler: Bazı boyalar, hava ile etkileşime girdiklerinde yüzeyinde kabuklaşma meydana gelebilir. Kabuklaşma engelleyiciler boyada bulunan metalik kurutucular ile kompleks oluşturarak geçici olarak görevlerini yapmasına engel olur. Boya uygulaması yapıldıktan sonra kabuklaşma engelleyiciler alandan uçarak boyanın olağan şekilde kurummasına izin verir. Örnek olarak okzim ve bazı fenol türevleri verilebilir (Karakoyun Erdem, 2017).

iv) Çökme ve Sarkma Engelleyiciler: Tiksotropik özellik oluşturarak pigment çökmesini, boya akma ve sarkmasını önlemek amacıyla kullanılırlar. Boyanın yüzeyde çok iyi yayılmasını sağlayarak düz bir yüzey oluştururlar. Bentonlar, hint yağı ve bazı organik yapıdaki yüzey aktif maddeler örnek verilebilir (Karakoyun Erdem, 2017).

v) Islatıcılar: Boya içerisindeki pigmentlerin bağlayıcı içerisinde dispersiyonunu sağlar. Hidrofobik, hidrofilik ya da polar kısımlarını kullanarak pigmentin yüzeyine tutunur ve yüzey geriliminin azalmasını sağlayarak bağlayıcının pigmenti daha kolay sarmasına olanak tanır.

Hidrofobik sistemler içinde hidrofilik pigmentlerin dağılması çok zordur. Islatıcı ilavesi ile pigmentin etrafında ince bir tabaka halinde bulunan nem uzaklaştırılır. Böylece polar kısımlar pigmentle temasa geçebilir.

Islatıcıların boyada doğru miktarda kullanımı önemli olmakla birlikte genel kullanım miktarı %0,5-2,0 arasındadır. Islatıcı kullanılmayan boyalarda topaklanma engellenemediğinden pigmentin çökmesi, uzun zamanlı dispersiyon, boyanın parlaklığında ve renginde azalma gibi problemler meydana gelir (Karakoyun Erdem, 2017).

vi) Kurutucular: Kuruması çok uzun süren boyalarda kurutucu ilavesi ile bu sürenin birkaç saate düşmesi sağlanır. Organik asitlerin metaller ile oluşturduğu tuzlardan elde edilir. Görevi reçinelerdeki karbon çift bağının yükseltgenerek açılmasını sağlayıp reaksiyonu hızlandırmaktır. Eğer kurutucu miktarı dengeli olmazsa boyada kabuk oluşması, kırışması ve renk sararması gibi problemler görülür.

Çeşitli kurutucular bulunmaktadır ve özelliklerine göre kombinasyon yapılarak kullanılabilir. Aktif bir kuruma sağlamak için primer kurutucular (kobalt, mangan vb.), film yapısının özelliğini arttırmak için ise yardımcı kurutuculardan (kalsiyum, kurşun, çinko vb.) uygun olanı tercih edilir (Karakoyun Erdem, 2017).

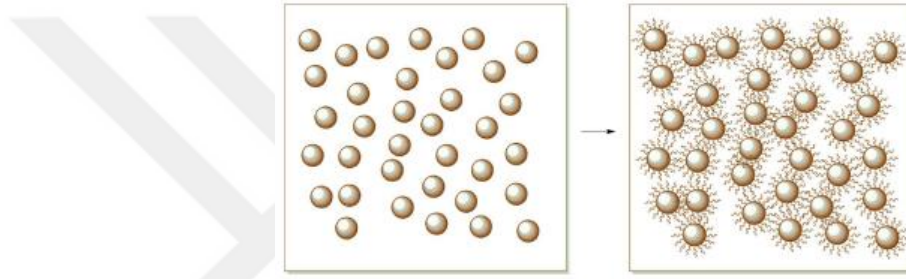
İncelticiler (solventler): İstenilen boya akışkanlığını sağlamak, uygulamayı kolaylaştırmak ve tüm bileşenlerin homojen olarak karışabilmesi için kullanılırlar. Boyanın %40'nı oluştururlar (Kayran, 2013). Boya uygulama sonrasında incelticinin buharlaşıp yüzeyden uzaklaşması ile kuruma meydana gelir. Boyanın uygulanacağı yöntemle göre (fırça, püskürtme vb.) incelticiler ile uygun akışkanlık sağlanır. Gerekinden fazla miktarda kullanılması boyanın opaklık, örtücülük gibi özelliklerini kötü yönden etkiler. Uygun incelticinin seçimi önemlidir (Karakoyun Erdem, 2017). İncelticinin çözücülük gücü, buharlaşma hızı, kaynama noktası, alevlenme noktası, maliyet, koku, toksisite ve korozyon gibi özellikleri boya yapısı için önemlidir (Kayran, 2013).

2.7.2. Pigment dispersiyonlarında kolloidal stabilizasyon mekanizmaları

Parçacıklar arası etkileşimlerin etkisi, bir sistemin kolloidal kararlılığını belirler. Kolloidal parçacıklar arasında işleyen her zaman var olan çekici Van der Waals kuvvetleri, uygun bir itici kuvvetin devreye girmesiyle dengelenir (North, 2012).

Pigmentlerin stabilizasyonunda, bitmiş boyada dağılma durumunun korunması söz konusudur. Bu durum ancak pigment parçacıklarının itme kuvvetinin çekici kuvveti aşması için yeterince ayrılması durumunda mümkündür. Bu nedenle, ayrılmış ve ıslatılmış parçacıkların düzgün bir dağılımını ve homojen, ince dağılmış bu durumun sürdürülmesini içerir. Düzgün dağılım ve stabilizasyon ancak bozulma ve ıslanmadan sonra elde edilir. Zayıf

dispersiyon kararlılığı, nihai boyanın flokülasyonuna neden olur ve bu da opaklığı, parlaklığı ve depolama kararlılığını etkiler. Pigmentlerin sulu ortamda stabilizasyonu, suyun olağanüstü yüksek yüzey gerilimini azaltmak için özel katkı maddeleri gerektirir ve ayrıca pigmentin daha iyi ıslanmasını sağlar. Pigmentli dispersiyonların stabilizasyonu için elektrostatik ve sterik stabilizasyon olmak üzere iki ana mekanizma vardır (Agbo vd., 2018). Solvent bazlı boya sistemlerinde pigment partiküllerinin stabilizasyonu sterik stabilizasyon mekanizması ile sağlanırken, sulu sistemlerde elektrostatik stabilizasyon baskındır (Lokhande ve Jagtab, 2016). Pigment dispersiyon stabilizasyonu Şekil 2.31’de yer almaktadır.

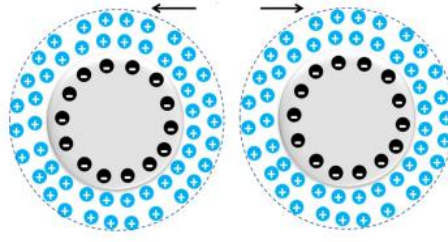


Şekil 2.31. Pigment dispersiyon stabilizasyonu (Agbo vd., 2018).

i. Elektrostatik (yük) stabilizasyonu

Elektrostatik stabilizasyon, pigment yüzeyindeki eşit yüklü lokal bölgelerin birbiriyle temas etmesi ve bu meydana geldiğinde, aynı yüklere sahip iki partikülün birbirine yaklaştığında itici bir etki vermesi sonucu oluşur (Şekil 2.32).

Ayrıca, yüklü parçacıkların ortaya çıkan Coulomb itmesi, sistemin kararlı kalmasını sağlar. Bu, su bazlı bir uygulamada çalışır. Yüksek konsantrasyonlu bir çözelti için elektrostatik stabilizasyonun, kısa pH stabilizasyon aralığı ve pH'ta küçük bir değişiklik ile flokülasyon riski nedeniyle zor olduğu söylenir (Agbo vd., 2018).

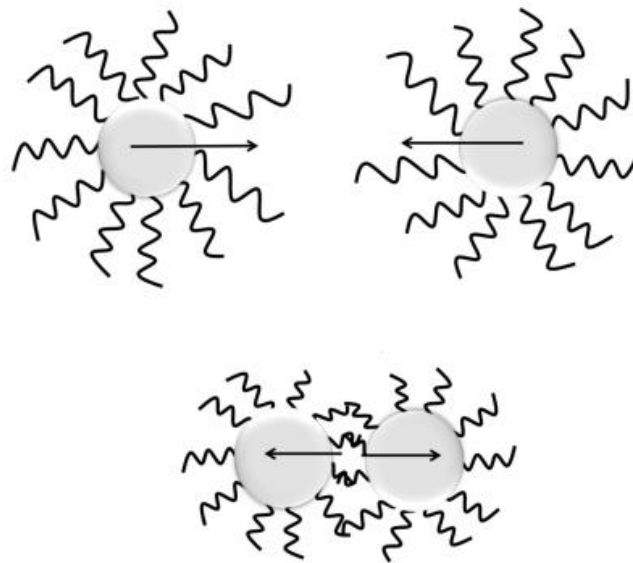


Şekil 2.32. Elektrostatik (yük) stabilizasyon (North, 2012).

ii. Sterik stabilizasyon

Sterik stabilizasyon, pigmentin yüzeyindeki bir reçine veya polimer zincirleri tabakasının adsorpsiyonuna dayanır. Sterik stabilizasyonun temel bir gereksinimi, zincirlerin ortam tarafından tamamen çözülmesini gerektirir. Tam adsorpsiyon gerçekleştiğinde bir pigment sterik olarak stabilize edilir (Agbo vd., 2018).

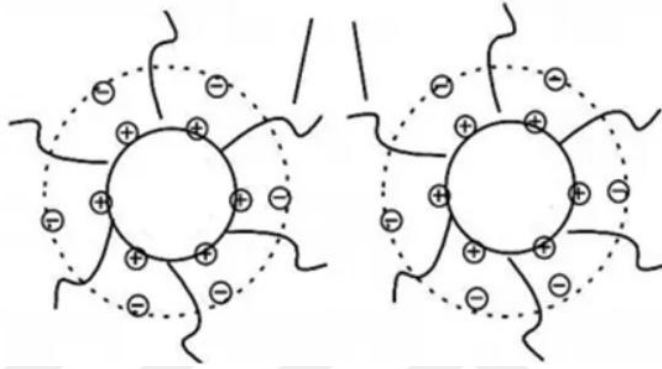
Adsorbe edilmiş polimer katmanları ile kaplanmış iki parçacık birbirine yaklaştığında, bu katmanlar iç içe geçmeye başlar. Polimer zincirlerinin bu şekilde birbirine karışması entropik olarak açıkça elverişsizdir, çünkü sıkıştırılmış zincirler tarafından daha az konformasyon benimsenebilir. Ayrıca, entalpik olarak da elverişsizdir çünkü polimer zincirleri çözücü molekülleri ile etkileşime girmeyi tercih eder. Böylece çözücü, üst üste binen polimer katmanlarının bu yerel bölgesine yayılarak parçacıklar arası itmeye yol açar (Şekil 2.33) (North, 2012).



Şekil 2.33. Sterik stabilizasyon (North, 2012).

iii. Elektrosterik stabilizasyon

Yüklü polimerler ve polielektrotların partikül yüzeyine adsorbe olduğu, elektrostatik ve sterik stabilizasyonun kombinasyonudur. Polielektrolitler veya yüklü polimerler, zıt yüklü yüzeylere elektrostatik olarak adsorpsiyona eğilim gösterir ve bu da yüzey yükünün tersine dönmesine yol açar. Bu, (zıt) yüzey yükünü korur ve ek bir sterik bariyer sağlar.



Şekil 2.34. Elektrosterik stabilizasyon (North, 2012).

2.7.3. Polimerlerin kolloidal stabilizasyon üzerindeki etkisi

Bir pigmentin bir sıvı içinde dağılması üç temel adımı içerir. İlk olarak, pigment partiküllerinin yüzeyi sıvı ile ıslatılır. İkincisi, pigment topakları, parçacıkların tamamen ıslanmasını sağlamak için mekanik çalkalama kullanılarak parçalanır. Üçüncü adım, polimerik bir dağıtıcı kullanılarak tek tek pigment parçacıklarının kolloidal stabilizasyonunu içerir. Bu, kolloidal parçacıklar arasında işleyen ve aksi takdirde bunların topaklaşmasına neden olacak çekici van der Waals kuvvetlerinin üstesinden gelmek için gereklidir. Parçacık yüzeyi üzerindeki adsorbe edilmiş bir katman, sterik ve/veya elektrosterik stabilizasyon yoluyla itici kuvvetler getirir.

Bir dispersiyonun kolloidal stabilitesi, uygun bir polimerin eklenmesiyle büyük ölçüde etkilenebilir. Nispeten düşük polimer konsantrasyonlarında köprü topaklaşması meydana gelebilir. Bu tipik olarak, zincirlerin iki veya daha fazla parçacığı adsorbe edebildiği ve onları birbirine yaklaştırabildiği nispeten küçük parçacıkların varlığında yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerde meydana gelir. Daha yüksek polimer

konsantrasyonlarında, polimer kaplı parçacıklar arasındaki itici kuvvetlerin bir sonucu olarak sterik stabilizasyon meydana gelir. Bu mekanizma polimer zincirleri için yüksek yüzey kaplaması ve iyi çözünürlük gerektirir.

Adsorbe olmayan bir polimerin nispeten yüksek konsantrasyonu durumunda, etkin ozmotik basınç veya yaklaşan iki parçacık arasındaki çözücünün aktivitesi etkilenir. Polimer zincirleri, komşu parçacıklar arasındaki bölgeden hariç tutulur. Yığın çözeltideki ozmotik basınç farkı da çözücüyü bu bölgeden dışlayarak parçacık kümelenmesine neden olan çekici bir kuvvet ortaya çıkarır. Bu fenomen, tükenme topaklaşması olarak bilinir. Daha yüksek adsorbe olmayan polimer konsantrasyonlarında, tükenme stabilizasyonu meydana gelebilir. Bu, yalnızca serbest (adsorbe edilmiş değil) polimer zincirleri tarafından sağlanan kinetik bir stabilize mekanizmasıdır (North, 2012).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tarak polikarboksilik asit dağıtıcılar (CPCAD'ler), iyonik dağıtıcı olarak kullanılabilen polimerik yüzey aktif maddelerdir. Metoksi polietilen glikol metakrilat, katalizör olarak metansülfonik asit varlığında metakrilik asit ve metoksi polietilen glikolün esterifikasyonu ile sentezlenmiştir. Solvent bazlı boya formülasyonunda anyonik dağıtıcı olarak kullanılabilecek yeni suda çözünür polikarboksilat eter kopolimerleri (MPEGMA-ko-PMAA) tasarlanmıştır. CPCAD'ler, radikal polimerizasyon ile sentezlenen aşırı akrilik kopolimerleridir. CPCAD kimyasal yapısı, COOH asidik gruplara sahip PMAA blokları ve hidrofilik segmentler halinde graft metoksi polietilen glikol (MPEG) zincirlerinden oluşturulmuştur. CPCA-3 dağıtıcının dispersiyon mekanizmaları, dispersantın omurgasındaki uzun MPEG zincirleri nedeniyle esas olarak steriktir, ancak CPCA-1 dağıtıcı için, dispersiyon mekanizması, dağıtıcının omurgasındaki yüksek asit değeri (çok sayıda karboksilik asit grubu) nedeniyle esas olarak elektrostatiktir (Najafi vd., 2012).

NaPAA ve akrilik-maleik anhidrit kopolimeri sodyum tuzunun [NaP(AA-MA)] dağıtıcı olarak kullanıldığı su bazlı boyalardaki stabilizasyonu üzerinde çalışılmıştır. PAA, akrilik asidin RAFT metodu ile kontrollü radikal polimerizasyonundan ve P(AA-MA), akrilik ve maleik anhidritin aynı metodu ile sentezlenmiştir. NaPAA ve NaP(AA-MA), PAA ve P(AA-MA)'nın sodyum hidroksit ile nötralizasyonundan elde edilmiştir. Hazırlanan boyaların zamanla reolojik stabilitelerindeki değişimler, 52 ± 1 °C de bir ay süreyle depolanıp her hafta viskozitelerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Viskozite ölçümleri polimerik dispersiyon ajanının molekül ağırlığı ve molekül dağılımı azaldıkça boyaların dispersiyon etkinliğini geliştirdiğini açıklamaktadır. Düşük molekül ağırlığına ve dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip NaPAA elde etmek için sodyum hipofosfit zincir düzenleyici olarak izopropil alkol ve su karışımı içerisinde kullanılabilir. Aynı zamanda monomer ve başlatıcının besleme süresi arttıkça NaPAA'nın molekül ağırlığı azalmış ve molekül ağırlığı dağılımını daraltmıştır. Ayrıca, 1:0.5 AA/MA monomer oranına sahip NaP(AA-MA), su bazlı boyalarda NaPAA yerine dispersiyon ajanı olarak kullanıldığında daha iyi depolama stabilite performansı sunmaktadır (Kaya, 2014).

TiO₂ parçacıklarının suda dispersiyonu için polimerik dağıtıcılar olarak Poli[oligo (etilen oksit)metil eter akrilat] (POEOA) bazlı makro yapılar çalışılmıştır. PDMAEMA-*b*-

POEOA blok kopolimerleri ve dopaminle işlevlendirilmiş POEOA (POEOA-Dopa), sürekli aktivatör rejenerasyonu için başlatıcıları (ICAR) ile ATRP tarafından başarıyla sentezlendi. Farklı molekül ağırlıklarına sahip polimerler, su bazlı bir boyalar için dağıtıcı ajanlar olarak sentezlendi. Tane boyutundaki artış, bu polimerlerin TiO_2 parçacıklarının yüzeyine adsorbe olabileceğini göstermektedir. Sentezlenen bazı polimerik dağıtıcılarını içeren su bazlı boyalar ticari dağıtıcı Additol VXW 6200'den daha yüksek parlaklık ve dağılım derecesi değerleri sergiledi. Bu veriler, POEOA segmentlerinin, suda TiO_2 dağılımı için etkili ajanların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan PAA'ya umut verici alternatifler olabileceğini düşündürmektedir (Rezende vd., 2022).

P.V.23 pigment, renklendirme kaplamalarında sıklıkla uygulanır ve beyaz kaplamalarda sarımsı görünümü maskeleyen için kullanılabilir. Bu nedenle, pigmentin iyi dağılması ve stabil kalması gerekir. İyonik dağıtıcılarla karşılaştırıldığında, iyonik olmayan dağıtıcılar pH ve iyonik kuvvet değişimlerine karşı duyarlılık göstermez. Ayrıca, hidrofilik zincirlere sahip iyonik olmayan polimerik dağıtıcılar, ıslak ve kuru hallerde pigmentlerin dağıtılmasında daha iyi bir performans sergileyecektir. Değişen yan zincir uzunluklarına sahip stiren ve HOPEG-MA'dan oluşan noniyonik polimerik dağıtıcılar, çözelti polimerizasyonu yoluyla sentezlendi. Yan zincir uzunluğunun ıslatma ve stabilizasyon prosesleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Noniyonik polimerik dağıtıcılar, yüzey gerilimini etkili bir şekilde azalttı ve ıslatma süresini kısalttı. Daha uzun yan zincirli polimerik dağıtıcının kullanılması, daha küçük bir partikül boyutu ve daha iyi stabilite ile sonuçlanmıştır (Pu vd., 2022).

Poli (BA-*b*-HEMA-*b*-MMA) triblok kopolimerleri, katalizör sistemi olarak CuBr / PMDETA kullanılarak ATRP tarafından başarıyla sentezlendi. Bu hidrofilik kopolimer blokları, fosfat ve kuaterner nitrojen kısımları dahil edilerek modifiye edildi. Bu modifiye kopolimerler su bazlı boya sisteminde ıslatıcı ve dağıtıcı katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Boyaların performans özelliklerinden, modifiye edilmiş triblok kopolimerlerin, boyanın optik özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olan verimli bir ıslatma ve dağıtma katkı maddesi olarak işlev gördüğü sonucuna varılmıştır. Yalnızca pigment partiküllerinin ıslanmasını ve dağılmasını kolaylaştırmakla kalmayıp aynı zamanda depolama sırasında pigment partikülünün yeniden topaklanmasını da önleyen ara yüzey geriliminin azaltılmasına da yardımcı olur (Lokhande ve Jagtab, 2016).

Pigment yüzeyine adsorpsiyon ve stabilizasyon etkisinin araştırılması için polistiren (PS) ve poliakrilik asit (PAA) blokları içeren kopolimerler farklı blok uzunluğu ve moleküler ağırlığında sentezlenmiştir. Blok kopolimerlerin sentezinde, AB blok kopolimerlerinin blok uzunluğu ve toplam moleküler ağırlığı, sırasıyla stiren/başlatıcı oranı ve tertbutil akrilat/polistiren-anyon oranı ile ayarlanmıştır. Nihai PS-*b*-PAA blok kopolimerlerinin oluşumu aniyonik polimerizasyon ile sağlanmıştır. Aşı kopolimerleri serbest radikal kopolimerizasyonu ile sentezlendiğinden, ilk olarak PAA omurgasının ortalama zincir uzunluğunun kontrolü, monomer/başlatıcı oranının değişimi altında akrilik asit monomerinin serbest radikal homopolimerizasyonu ile sağlanmıştır. Aşı kopolimeri PAA-*g*-PS'nin azaltılmış dinamik hareketliliği, blok kopolimerlerle benzer davranış göstermiştir. Blok kopolimerlerin blok uzunluğu ve moleküler ağırlığı arttıkça, pigment yüzeyine adsorpsiyon ve stabilizasyon etkisi artmıştır. Blok kopolimerler, daha homojen bir stabilizasyon etkisi yaratmıştır. Polimerlerin hidrofobik (PS) segmentleri, pigment yüzeyinde ek stabilizasyon sağlamıştır. PAA gibi sadece iyonik segmentlerden oluşan polimerlere kıyasla, PS içeren kopolimerler daha güçlü elektrosterik etkileşimler göstermiştir (Schaller vd., 1999).

Dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) ve metakrilik asit (MAA) veya amonyum metakrilat (AM) bazlı polimerler, su bazlı boyalarda pigment stabilizatörü olarak incelenmiştir. (PDMAEMA-*b*-PMAA) ve (PDMAEMA-*b*-PAM) blok kopolimerleri aniyonik polimerizasyon ile (PDMAEMA-*ko*-PMAA) rastgele kopolimeri ise serbest radikal kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Blok kopolimerler (PDMAEMA-*b*-PAM, PDMAEMA-*b*-PMAA), pigment dispersiyonunda daha iyi performans göstermiştir. Daha düşük viskozite sağlayarak daha yoğun pigment dispersiyonlarına izin vermiştir. PDMAEMA-*b*-PMAA, pigment dispersiyonunda elektrostatik etkileşimleri artırarak stabilizasyon sağlamıştır. PDMAEMA-*b*-PAM ise en iyi dispersiyon stabilitesini sağlamıştır. Yüksek çözünürlüğe sahiptir, bu da pigmentlerin su bazlı sistemlerde daha iyi dağılmasına olanak tanır. Elektrosterik stabilizasyon mekanizmasını en etkili şekilde kullanır, böylece çökelmeyi azaltır. Rastgele kopolimerler dispersiyon stabilitesi açısından yetersiz kalmış ve flokülasyon eğilimi göstermiştir (Creutz vd., 1998).

Pigment dispersiyonunu geliştirmek için bütül metakrilat (BMA) ve glisidil metakrilat (GMA) monomerlerinden ATRP yöntemiyle sentezlenen akrilik kopolimerler

incelenmiştir. Bu kopolimerlere farklı fonksiyonel gruplar eklenerek dispersiyon stabilitesi karşılaştırılmıştır. PBGMA (BMA-st-GMA) kopolimerine $-OH$, $-COOH$ ve $-NH_2$ fonksiyonel grupları eklenmiştir. PMGMA-OH polar hidroksil gruplarından dolayı pigment ile zayıf hidrojen bağları oluşturur. Orta düzeyde stabilizasyon sağlamış ancak uzun süreli stabilite açısından düşük performans göstermiştir. PMGMA-asit anyonik karakter kazandırılarak pigment yüzeyi ile iyonik etkileşimler oluşturmuştur. Dispersiyon stabilitesinde zayıf performans sergileyerek çökelmeye daha yatkın olmuştur. PBGMA-OH ve PBGMA-asit içeren dispersiyonlar daha yüksek viskozite göstermiştir. PBGMA-amin pigment yüzeyine güçlü elektrostatik bağlanma sağlar ve dispersiyon stabilitesini artırır. Elektrostatik etkileşimler sayesinde pigment parçacıklarını homojen bir şekilde dağıtarak düşük viskozite, ince parçacık boyutu (20-60 nm) ve yüksek şeffaflık gibi avantajlar sunmuştur. Monomer/başlatıcı oranının etkisi incelenmiştir. Düşük monomer/başlatıcı oranı (30:1), daha düşük moleküler ağırlıklı polimerler oluşturmuş ve dispersiyon stabilitesini olumsuz etkilemiştir. Orta düzeyde monomer/başlatıcı oranı (50:1), dengeli bir moleküler ağırlık sunarak en iyi dispersiyon stabilitesini sağlamıştır. Yüksek monomer/başlatıcı oranı (60:1), yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin oluşmasına yol açmış ancak dispersiyonun viskozitesini artırarak akışkanlık sorunları yaratmıştır. Ayrıca kütlece pigment/dispersant oranlarının dispersiyon üzerindeki etkisi de incelenmiştir. PBGMA-asit ve PMGME-OH kopolimerleri, farklı oranlarda kullanıldığında dahi uzun vadeli stabilite açısından zayıf performans göstermiştir. PBGMA-amin kopolimerinde ise düşük oranlarda (3:1) kullanılan polimerler dispersiyon stabilitesini yeterince sağlayamamış, çökelme eğilimi yüksek olmuştur. Orta oranlarda (2:1) kullanılan PBGMA-amine kopolimerleri en iyi dispersiyon stabilitesini sağlamış ve düşük viskozite değerleri elde edilmiştir. Yüksek oranlarda (1:1) polimer kullanımı ise dispersiyonun stabilitesini artırmış ancak viskozite değerlerini yükseltmiştir, bu da uygulama sırasında akışkanlık sorunlarına yol açmıştır (Chen vd., 2009).

Amfifilik blok kopolimerler, hidrofobik ve hidrofilik blokların bir araya getirilmesiyle oluşturulan özel polimer yapılarıdır. RAFT polimerizasyonu ile poli(etil akrilat)-b-poli(akrilik asit) (EA-b-AA) blok kopolimerleri üç farklı moleküler ağırlıkta (5000, 7500 ve 10.000 g/mol) sentezlenmiş ve performansları değerlendirilmiştir. Farklı moleküler ağırlıklardaki kopolimerlerin performansları incelendiğinde, 10.000 g/mol moleküler ağırlıklı EA-b-AA kopolimeri, en iyi pigment dispersiyon yeteneği ve kaplama kalitesini sergilemiştir. Moleküler ağırlık arttıkça beyazlık indeksi yükselmiş, sarılaşma

indeksi düşmüş ve parlaklık artmıştır. Depolama stabilitesi, çökelme ve faz ayrışması açısından yüksek moleküler ağırlıklı kopolimerlerde daha iyi performans göstermiştir (Saindane ve Jagtap, 2015).

Benzil metakrilat (BzMA) ve poli(etilen glikol)metil eter metakrilat (MPEGMA) monomerlerinden oluşan kopolimerlerin, sabit molekül ağırlığı korunarak farklı monomer oranlarıyla sentezlenmesini ve bu oranların dispersiyon özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. p(BzMA-ko-MPEGMA) kopolimerlerini sentezlemek için çözelti polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle, rastgele (random) kopolimerler elde edilmiş ve tarak yapılı bir konformasyon sağlanmıştır; burada hidrofobik BzMA ana zincir oluştururken, hidrofilik MPEGMA yan zincirler olarak eklenmiştir. Molekül ağırlığı yaklaşık 8000-8100 arasında sabit tutulmuş, ancak BzMA:MPEGMA oranları (1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1) sistematik olarak değiştirilmiştir. Hidrofobik BzMA, ftalosiyanın mavisi ile güçlü π - π etkileşimleri sayesinde pigment yüzeyine tutunurken, hidrofilik PEG yan zincirler su fazında bir hidrasyon katmanı oluşturarak sterik bariyer sağlar. Bu ikili etki, pigment agregasyonunu önler ve dispersiyonu stabilize eder. 4:1 BzMA:MPEGMA oranı, hidrofobik (BzMA) ve hidrofilik (MPEGMA) segmentler arasında ideal bir denge sağlayarak en iyi dispersiyon performansını sunmuştur. Bu oran, maksimum adsorpsiyon, en düşük viskozite, en küçük partikül boyutu ve en yüksek stabilite ile sonuçlanmıştır. Daha düşük BzMA oranları (1:1, 2:1), yetersiz adsorpsiyon nedeniyle zayıf dispersiyonla sonuçlanırken, aşırı BzMA (5:1, 6:1), PEG'nin sterik etkisinin azalmasıyla agregasyona yol açmıştır (Liu vd., 2025).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tek ve çift uçlu makrobaşılatıcılar olan MPEG₁₁₃-Br ve Br-PEG₁₃₆-Br sentezi için poli(etilen glikol) metil eter (MPEG₁₁₃, Aldrich), poli(etilen glikol) (PEG₁₃₆, Fluka), 2-bromoizobütiril bromürden (BIBB, Aldrich, %98) ve katalizör olarak trietilamin (TEA, %99, Merck) kullanılmıştır.

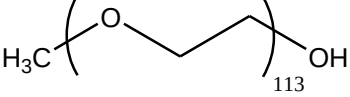
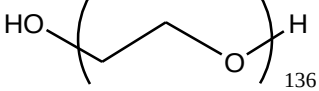
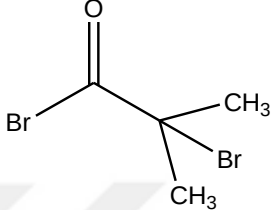
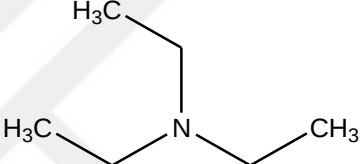
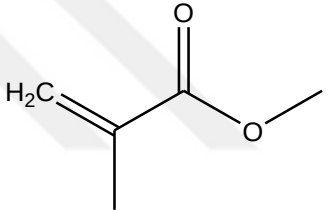
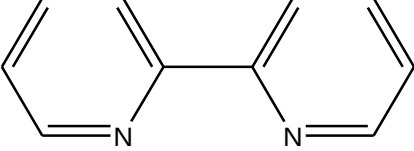
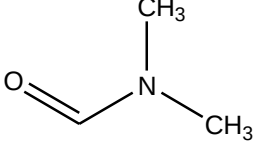
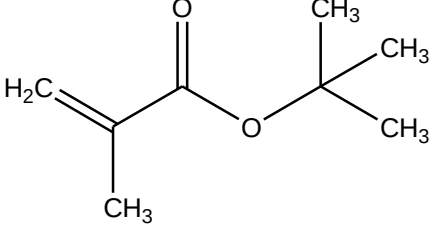
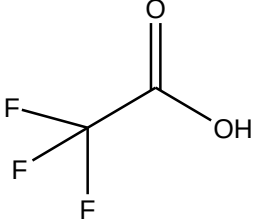
ATRP ile blok kopolimerlerin sentezlerinde monomer olarak metil metakrilat (MMA, %99, Merck) kullanılmıştır. Monomer kullanılmadan önce bazik alümina kolondan geçirilerek inhibitör uzaklaştırılmış ve -20 °C sıcaklıkta buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Katalizör sisteminde bakır(I) bromür (CuBr, Thermoscientific, %98) ve 2,2'bipiridin (Bpy, %98, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Çözücü olarak ise N,N-dimetil formamid (DMF, Tekkim, %99,9) kullanılmıştır.

Geri koruma kimyası uygulanarak PMMA bloğuna dönüştürmek için ter-bütıl metakrilat (tBuMA, TCI Europe NV., %98) ve trifloroasetik asit (TFA, Aldrich, %99) kullanılmıştır.

Bu çalışma kapsamında kullanılan kimyasalların adları ve molekül formülleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasalların isimleri ve molekül formülleri.

Kimyasal Adı	Molekül Formülü
Poli(etilen glikol) metil eter (MPEG)	
Poli(etilen glikol) (PEG)	
2- bromoizobütiril bromür (BIBB)	
Trietilamin (TEA)	
Metil metakrilat (MMA)	
2,2' Bipiridin (Bpy)	
N,N-dimetil formamid (DMF)	
Ter-bütil metakrilat (tBuMA)	
Trifloroasetik asit (TFA)	

4.2. Kullanılan Cihazlar

4.2.1. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Elde edilen blok kopolimerlerin sayıca ortalama moleköl ağırlıkları (M_n) ve polimerizasyon dereceleri (PDI) GPC ile belirlenmiştir. GPC cihazı Agilent 1200 serisidir. Pompa, refraktif indeks (RI) ve UV dedektöre sahiptir. Sentezlenen diblok ve triblok kopolimerlerin M_n ve PDI değerlerinin tayininde Mixed D ve Mixed E kolonları kullanılmıştır. GPC cihazı, moleköl ağırlıkları 1390 g/mol ile 121000 g/mol arasında değişen poli(metil metakrilat) (PMMA) homopolimerinin standartları kullanılarak kalibre edilmiştir. Hareketli fazı olarak HPLC standardında THF kullanılmış olup, BHT (2,6-di-t-bütil-4-metil fenol) ile stabilize edilmiştir. Hareketli fazın akış hızı, 1 mL/dak olarak belirlenmiştir.

4.2.2. Proton (^1H) NMR spektroskopisi

Makrobaşılatıcıların ve blok kopolimerlerin içerikleri ve gerçekleşen polimerizasyon dereceleri Bruker Avance-II (500 MHz) nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopi cihazıyla belirlenmiştir. Çözücü olarak dötörokloroform ($CDCl_3$) kullanılmıştır. Komonomer oranlarının belirlenmesi her monomerin spesifik piklerinin integrallerinin alınması ile gerçekleştirilmiştir.

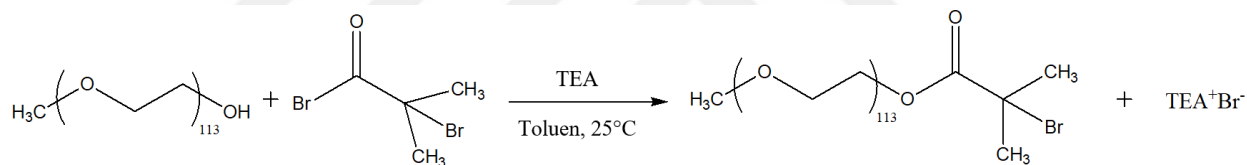
4.2.3. Parçacık boyutu ve zeta potansiyel ölçümü

Malvern Zetasizer NanoZ cihazı ile tane boyutu ve yüzey yük yoğunluğu belirlenmiştir. Numunelerin 25 °C sıcaklıkta suda dağıtılması sağlanmış, daha sonra ultrasonik banyo yardımıyla dispers edilerek ölçüme hazır hale getirilmiştir.

4.3. Yöntem

4.3.1. MPEG₁₁₃-Br makrobaşılatıcı sentezi (PEG1)

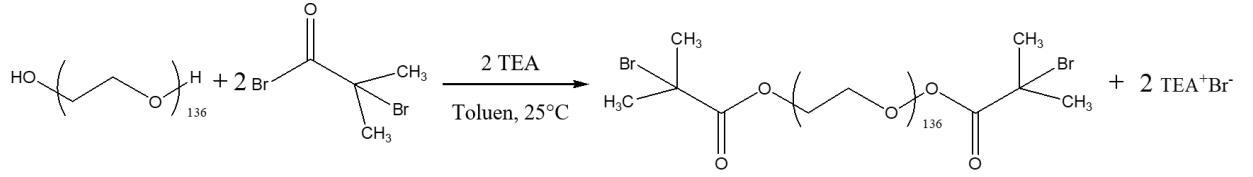
500 mL'lik tabanı yuvarlak balon içerisinde 40 g MPEG₁₁₃ ($M_n = 5000$ g/mol, 8,0 mmol) 200 mL saf toluen ile çözülmüştür. İnert bir ortam sağlanması için çözelti 10 dakika boyunca N₂ gazı ile azotlanmıştır. Sonrasında balondaki çözeltiye sırası ile TEA (1,66 mL, 12,0 mmol) ve BIBB (1,48 mL, 12,0 mmol) ilave edilerek 48 saat boyunca reaksiyon devam ettirilmiştir. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon esnasında oluşan trietilamin hidrobromür tuzları filtreden geçirilip süzölmüştür. Elde edilen süzöntünün çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak konsantre hale getirilmiş ve dietil eterde çöktürülerek beyaz partiküller halinde MPEG₁₁₃-Br makrobaşılatıcısı (PEG1) elde edilmiştir. Üç kere saflaştırma işlemi tekrarlanmış ve elde edilen nihai ürünler bir gece boyunca vakum altında kurutulmuştur. Reaksiyon şeması Şekil 4.1. de verilmiştir. Sentezlenen tek uçlu makrobaşılatıcı GPC ve ¹H NMR cihazları ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4.1. MPEG₁₁₃-Br makrobaşılatıcı sentezi

4.3.2. Br-PEG₁₃₆-Br makrobaşılatıcı sentezi (PEG2)

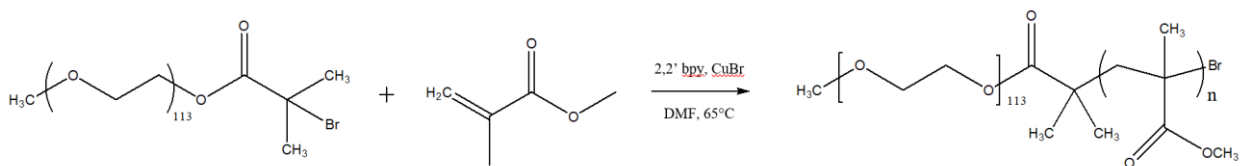
500 mL'lik tabanı yuvarlak balon içerisinde 32,4 g PEG₁₃₆ (5,4 mmol) 150 mL saf toluen ile çözülmüştür. İnert bir ortam sağlanması için çözelti 10 dakika boyunca N₂ gazı ile azotlanmıştır. Sonrasında balondaki çözeltiye sırası ile TEA (1,87 mL, 13,5 mmol) ve BIBB (1,67 mL, 13,5 mmol) ilave edilerek 48 saat boyunca reaksiyon devam ettirilmiştir. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon esnasında oluşan trietilamin hidrobromür tuzları filtreden geçirilip süzölmüştür. Elde edilen süzöntünün çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak konsantre hale getirilmiş ve dietil eterde çöktürülerek beyaz partiküller halinde Br-PEG₁₃₆-Br makrobaşılatıcısı (PEG2) elde edilmiştir. Üç kere saflaştırma işlemi tekrarlanmış ve elde edilen nihai ürünler bir gece boyunca vakum altında kurutulmuştur. Reaksiyon şeması Şekil 4.2. de verilmiştir. Sentezlenen çift uçlu makrobaşılatıcı GPC cihazı ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4.2. Br-MPEG₁₃₆-Br makrobaşılatıcı sentezi

4.3.3. MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimerlerin sentezi (CH1, CH1/60, CH1/30, CH1/120)

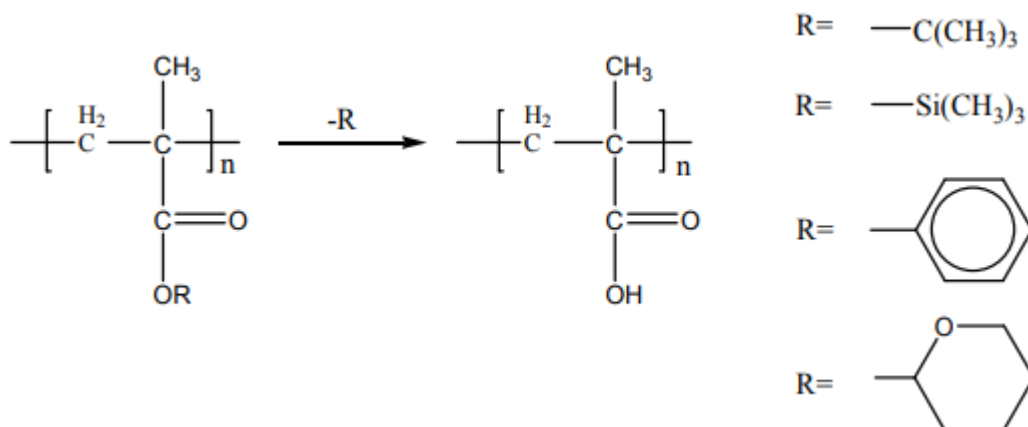
MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimerinin sentezi için atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemi kullanılmıştır. 100 mL'lik tabanı yuvarlak balon içerisine CuBr (0,093 g, 0,647 mmol) ve Bpy (0,20 g, 1,290 mmol) eklenerek balonun ağzı septum ile kapatılmıştır. İnert bir ortam sağlanması için reaksiyon ortamı kanula ile 10 dakika boyunca N₂ gazıyla azotlanmıştır. Daha sonra 100 mL'lik ikinci bir balonda 50,0 mL DMF içerisinde MPEG₁₁₃-Br makrobaşılatıcısı (4,0 g, 0,647 mmol) çözündürülmüştür. İkinci balondaki çözelti ana reaksiyon balonuna kanula ile aktarılmıştır. Üçüncü bir balonda 10 dakika boyunca azotlanan MMA monomeri de (4,1 mL, 38,8 mmol) ana reaksiyon balonuna ilave edilerek polimerizasyon başlatılmıştır. Azotlama işlemi devam ederken reaksiyon balonu 65 °C sıcaklıktaki yağ banyosuna alınmıştır. 10 dakika sonra azotlama işlemi sona erdirilip elde edilen çözelti yağ banyosu içerisinde manyetik karıştırıcı ile 700 rpm hızda 1 gece karışmaya bırakılmıştır. 72 saat sonra çözelti havaya maruz bırakılarak reaksiyon sonlandırılmış ve elde edilen çözelti dietil eter ile seyreltilip silika kolondan geçirilerek saflaştırılmıştır. Evaporatör ile elde edilen polimer çözeltisinin çözücüsü uçurulmuştur. Sonrasında bir gece boyunca vakum altında kurutulmuştur ve katı halde MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimeri (CH1/60) elde edilmiştir. CH1/60 polimerinde başlatıcı/monomer oranı molce 1:60'dır. Daha sonra başlatıcı/monomer mol oranı 1:30 ve 1:120 olacak şekilde sırasıyla CH1/30 ve CH1/120 polimerleri sentezlenmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 4.3. de verilmiştir. Sentezlenen polimerler GPC ve ¹H NMR cihazları ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4.3. MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimerin sentezi.

4.3.4. MPEG-*b*-PMMA-*b*-PMAA triblok kopolimerinin sentezi (CH2)

MPEG-*b*-PMMA-*b*-PMAA triblok kopolimerinin sentezi için ATRP yöntemi kullanılmıştır. Ancak asidik polimerler sonlanmaya sebep oldukları için ATRP ile doğrudan polimerize edilemezler. Çünkü asidik monomerler katalizörü yapısına bağlar ve bunu önlemek için reaksiyona başlamadan önce asidik monomerlerin uçlarının kapatılması gerekir. Asidik polimerler elde edebilmek için koruma grupları (tersiyer butil, benzil ya da 2-tetrahidropiranil vb.) kullanılarak koruma kimyası uygulanır (Şekil 4.4). Sonrasında bu gruplar elde edilen polimerden uzaklaştırılarak asidik polimer elde edilir (Tuncer, 2015). Burada da PMAA elde edebilmek için tersiyer bütıl metakrilat (tBuMA) monomeri ATRP yöntem ile polimerleştirildikten sonra tersiyer bütıl koruma grubu uzaklaştırılarak PMAA polimerine dönüştürülmüştür.



Şekil 4.4. PMAA polimerinin sentezi için kullanılan koruma grupları (Tuncer, 2015).

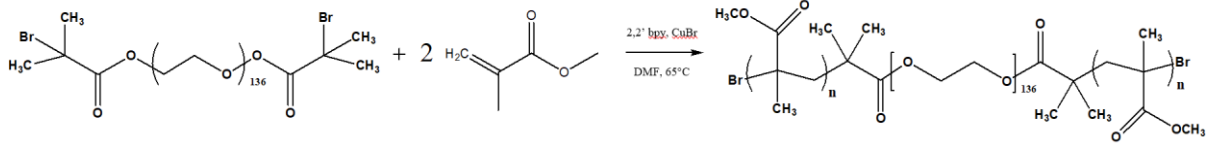
100 mL'lik tabanı yuvarlak balon içerisine CuBr (0,076 g, 0,533 mmol) ve Bpy (0,17 g, 1,066 mmol) eklenerek balonun ağzı septum ile kapatılmıştır. İnert bir ortam sağlanması için reaksiyon ortamı kanula ile 10 dakika boyunca N_2 gazıyla azotlanmıştır. Daha sonra 100 mL'lik ikinci bir balonda 50,0 mL DMF içerisinde MPEG₁₁₃-Br makrobaşılatıcısı (4,0 g, 0,533 mmol) çözündürülmüştür. İkinci balondaki çözelti ana reaksiyon balonuna kanula ile aktarılmıştır. Üçüncü bir balonda 10 dakika boyunca azotlanan MMA monomeri de (3,4 mL, 32,0 mmol) ana reaksiyon balonuna ilave edilerek polimerizasyon başlatılmıştır. Azotlama işlemi devam ederken reaksiyon balonu 65 °C sıcaklıktaki yağ banyosuna alınmıştır [MPEG-*b*-PMMA(CH2A)]. 100 mL'lik tabanı yuvarlak balon içerisine tBuMA (4,55 g, 32 mmol, 5,2 mL) alınarak 10 dakika boyunca N_2 gazıyla azotlanmıştır. Daha sonra kanula ile ana

reaksiyon balonuna aktarılmıştır. 10 dakika sonra azotlama işlemi sona erdirilip elde edilen çözelti yağ banyosu içerisinde manyetik karıştırıcı ile 700 rpm hızda karışmaya bırakılmıştır. 72 saat sonra çözelti havaya maruz bırakılarak reaksiyon sonlandırılmış ve elde edilen çözelti dietil eter ile seyreltilip silika kolondan geçirilerek saflaştırılmıştır. Evaporatör ile elde edilen polimer çözeltisinin çözücüsü uçurulmuştur. Sonrasında bir gece boyunca vakum altında kurutulmuştur ve MPEG-*b*-PMMA-*b*-PtBuMA (CH₂B) elde edilmiştir.

100 mL'lik tabanı yuvarlak balon içerisine 1,5 g MPEG-*b*-PMMA-*b*-PtBuMA kopolimer alınarak 10 dk boyunca azotlanmıştır. Mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 15 dakika boyunca azotlanmıştır. Daha sonra 7,32 mL trifloroasetik asit (TFA) ilave edilmiş 700 rpm hızda 3 gün boyunca karıştırılmıştır. Evaporatör ile elde edilen polimer çözeltisinin çözücüsü uçurulmuştur. Sonrasında bir gece boyunca vakum altında kurutulmuş ve katı halde MPEG-*b*-PMMA-*b*-PMAA triblok kopolimeri (CH₂) elde edilmiştir.

4.3.5. PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA triblok kopolimerinin sentezi (CH₃)

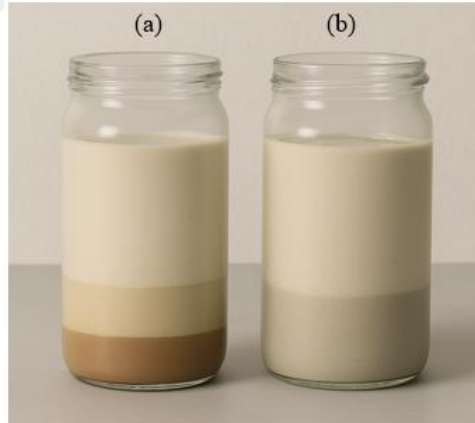
PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA triblok kopolimerinin sentezi için ATRP yöntemi kullanılmıştır. 100 mL'lik tabanı yuvarlak balon içerisine CuBr (0,091 g, 0,635 mmol) ve Bpy (0,20 g, 1,27 mmol) eklenerek balonun ağzı septum ile kapatılmıştır. İnert bir ortam sağlanması için reaksiyon ortamı kanula ile 10 dakika boyunca N₂ gazıyla azotlanmıştır. Daha sonra 100 mL'lik ikinci bir balonda 50,0 mL DMF içerisinde önceden sentezlenen çift uçlu Br-PEG₁₃₆-Br makrobaşılatıcısı (4,0 g, 0,635 mmol) çözdürülmüştür. İkinci balondaki çözelti ana reaksiyon balonuna kanula ile aktarılmıştır. Üçüncü bir balonda 10 dakika boyunca azotlanan MMA monomeri de (8,1 mL, 76,2 mmol) ana reaksiyon balonuna ilave edilerek polimerizasyon başlatılmıştır. Azotlama işlemi devam ederken reaksiyon balonu 65 °C sıcaklıktaki yağ banyosuna alınmıştır. 10 dakika sonra azotlama işlemi sona erdirilip elde edilen çözelti yağ banyosu içerisinde manyetik karıştırıcı ile 700 rpm hızda karışmaya bırakılmıştır. 72 saat sonra çözelti havaya maruz bırakılarak reaksiyon sonlandırılmış ve elde edilen çözelti aseton ile seyreltilip silika kolondan geçirilerek saflaştırılmıştır. Evaporatör ile elde edilen polimer çözeltisinin çözücüsü uçurulmuştur. Sonrasında bir gece boyunca vakum altında kurutulmuştur ve sarı renkli katı halde PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA (CH₃) kopolimeri elde edilmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. PMMA-*b*-MPEG-*b*-PMMA triblok kopolimerin sentezi.

4.3.6. Sentezlenen polimerlerin su bazlı boyalarda uygulanması

Çökme, pigment ve dolgu maddelerinin yoğunluk farklarından dolayı boyanın sıvı bileşenlerinden ayrılması ile dipte birikerek sert veya yumuşak bir çöküntü halinde birikmesidir. Boyanın üstte kalan kısım bağlayıcı ve solvent kısmıdır. Yumuşak çökme, katı bileşenlerin, boya yapısı bozulmadan dipe doğru inmesidir. Boya özelliğini yitirmediği için kolayca homojen olarak karıştırılabilir. Sert çökme ise katı bileşenlerin boyanın yapısından ayrılarak dipte sert ve karışıma müsait olmayan bir çökelti oluşturmasıdır. Bu çökelti kolayca karışmaz ve yüksek hızda karıştırılsa dahi homojen yapıyı uzun süre koruyamaz. Sert ve yumuşak çökmeye ait görseller Şekil 4.6. da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Boyaların çökme davranışları: a) Sert çökme ve b) Yumuşak çökme.

Pigmentlerin dispersiyona etki eden yönleri özellikle tane boyutuyla ilgili, tanecikler arası itme ve çekme kuvvetine ve kimyasal yapılarına bağlıdır. Tanecikler arasında itme ve çekme kuvveti taneciklerin bir araya gelerek topaklanmalarına sebep olabilir. Bunun sebebi kullanılan pigmentlerin tane büyüklüklerinden kaynaklı dağıtma işleminin yeterli yapılamamasıdır. Bu durum pigmentin renk verme kuvvetini ve örtücülüğünü azaltır. Tane boyutu büyük olan pigmentlerin ıslanması zor iken, tane boyutu küçük olan pigmentlerin ıslanması daha kolaydır. Islatmanın iyi olmaması dispersiyonun yavaş ve zor olmasıyla

birlikte pigmentin çökmesine, akışkanlığın ve parlaklığın iyi olmamasına sebep olur. Yüksek yoğunluklu inorganik pigmentlerin kullanıldığı durumlarda reoloji düzenleyici katkı maddeleri ile çökmenin önlenmesi gerekli olabilir (Demir, 2011).

Pigment parçacıklarının bir boya sisteminde topaklanma hızı, doğrudan dispersiyon ortamının viskozitesine bağlıdır. Düşük viskoziteli boyalar daha akışkandır. Pigmentler daha kolay hareket eder ve yerçekimi etkisiyle daha hızlı çöker. Viskozite artırıldıkça çökme eğilimi azalır. Ancak, viskozite çok fazla artırılırsa da uygulama zorlaşabilir. Bu yüzden doğru denge önemlidir. Su bazlı boyaların viskoziteleri solvent bazlı boyalara göre daha düşüktür. Bu sebeple çökme eğilimi yüksektir (Dutt ve Prasad, 1985).

Porselen sektöründe sır altı el dekoru uygulamalarında kullanılan boyalar su bazlı boyalardır. Üretimde kolay uygulamanın sağlanabilmesi için viskozite ve tane boyutu değerleri düşüktür. Aynı zamanda pigment oranı da yüksek olduğu için çökme eğilimi yüksektir. Uygulama esnasında çökme kaynaklı oluşan renk dalgalanmalarını engellemek için boyalarda homojen pigment dağılımına ihtiyaç vardır.

Bir porselen firmasında kullanılan çökme problemi yaşanan APS (Aura Passion) kodlu kırmızı ve ADK (Aura Dusk) kodlu lacivert boyalar, hammaddeleri jet değirmende öğütülerek hazırlanmıştır. Boya reçeteleri kuru madde miktarı üzerinden hazırlanmaktadır. İki boyaya ait reçetede de %48 sır, %17 kaolen ve %35 pigmentten oluşmaktadır. Su ilavesi boyanın uygulama yoğunluğuna göre ilave edilmektedir. Malvern Mastersizer 3000 cihazı ile boyaların tane boyutları belirlenmiştir. APS boyasının tane boyutu 19,2 μm , ADK boyasının tane boyutu ise 19,0 μm olarak ölçülmüştür. İlk olarak CH1, CH2 ve CH3 polimerlerinin %10'luk çözeltileri hazırlanmış olup ADK kodlu boyaya %0,15 oranında ilave edilerek çökme davranışları gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar baz alınarak CH1 polimerinin başlatıcı/monomer oranları 1:30, 1:60 ve 1:120 olacak şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler bu sefer hem ADK hem de APS kodlu boyalar üzerinde denenmiştir. Sentezlenen polimerlerin %10'luk sulu çözeltileri hazırlandıktan sonra 100 g boyaya 0,10 g, 0,15 g ve 0,30 g (kütlece %0,10, %0,15 ve %0,30) ilave edilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen Polimerlerin GPC Sonuçları

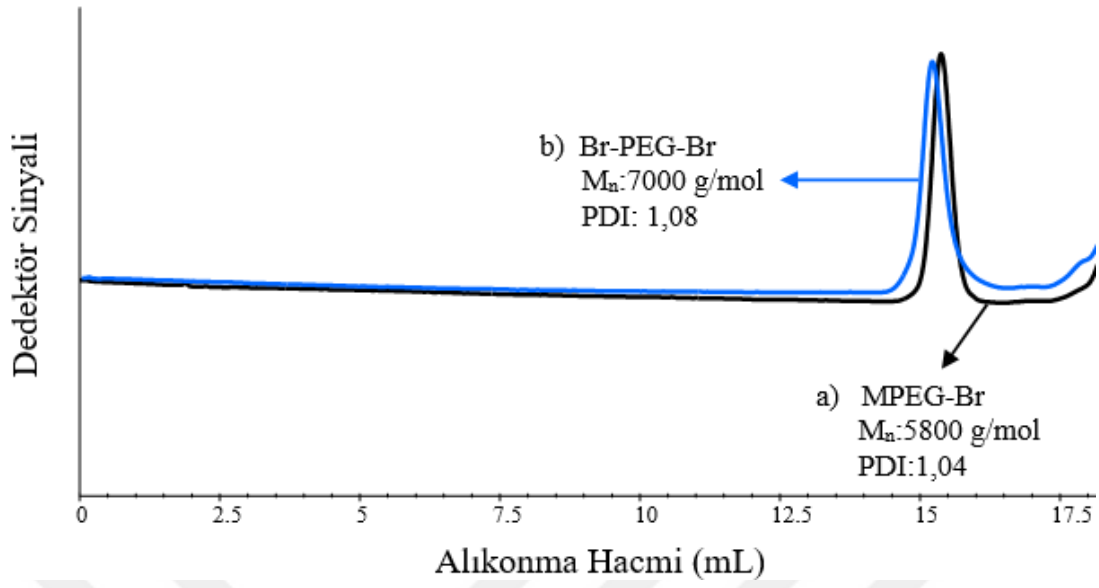
Sentezlenen makrobaşılatıcı ve polimerlerin M_n ve PDI değerleri GPC cihazı ile belirlenmiştir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Makrobaşılatıcı ve blok kopolimerlerin teorik ve GPC ölçümü ile elde edilen M_n ve PDI değerleri.

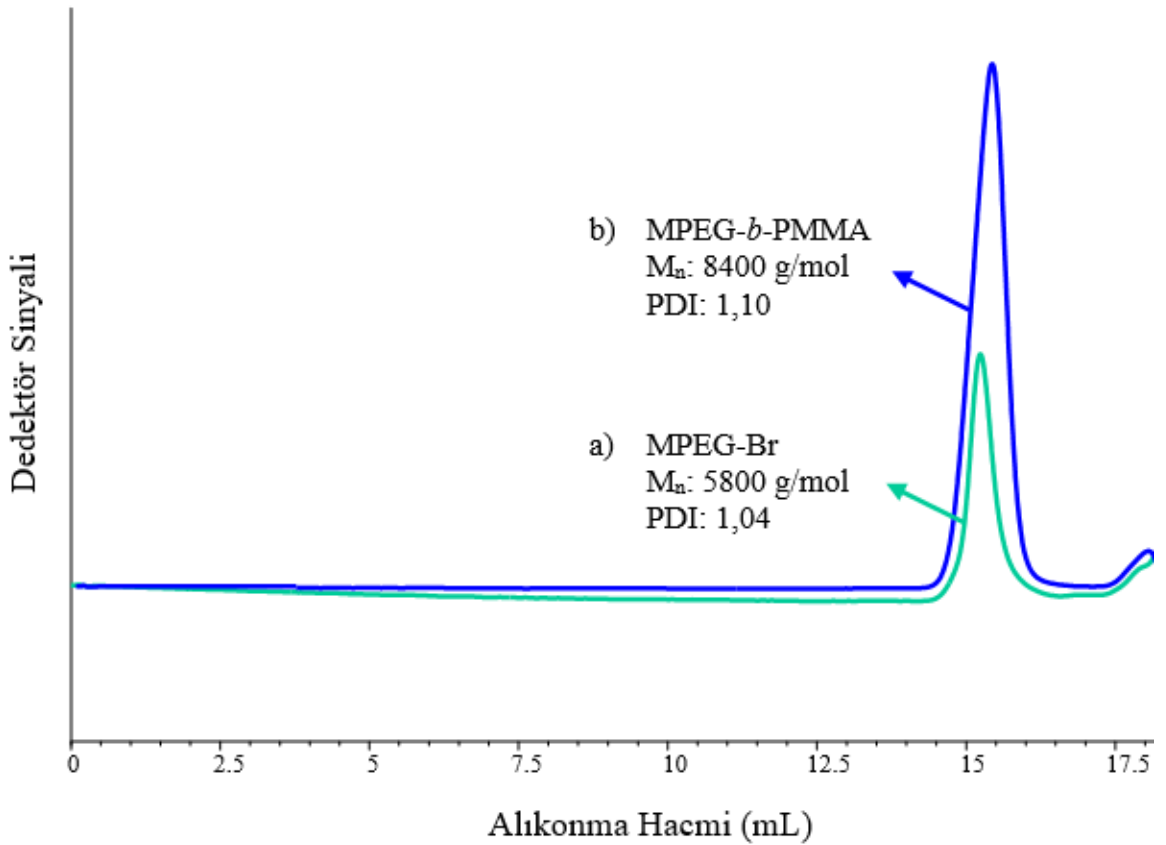
Makrobaşılatıcı ve polimer kodları	Makrobaşılatıcı ve polimer yapıları	M_n (Teorik, g/mol)	M_n (GPC, g/mol)	PDI (GPC)
PEG1	MPEG ₁₁₃ -Br	5150	5800	1,04
PEG2	Br-PEG ₁₃₆ -Br	6300	7000	1,08
CH1	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PMMA ₆₀	11800	8400	1,10
CH2	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PMMA ₆₀ - <i>b</i> -PMAA ₆₀	16100	16000	1,14
CH3	PMMA ₆₀ - <i>b</i> -PEG ₁₃₆ - <i>b</i> -PMMA ₆₀	19000	15400	1,20
CH1/60	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PMMA ₆₀	11800	8000	1,11
CH1/30	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PMMA ₃₀	8800	7000	1,09
CH1/120	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PMMA ₁₂₀	17800	8600	1,12

Şekil 5.1’de tek uçlu (PEG-Br) ve çift uçlu (Br-PEG-Br) makrobaşılatıcılarına ait GPC kromatogramları yer almaktadır. Çift uçlu makrobaşılatıcının M_n değerinin tek uçlu makrobaşılatıcı M_n değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

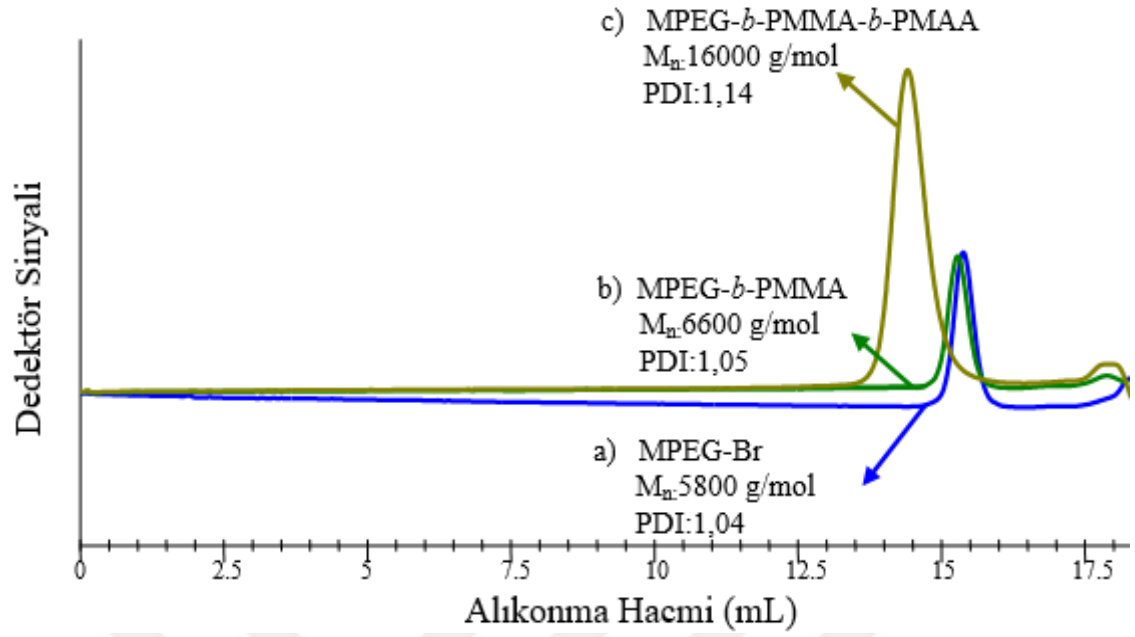
Şekil 5.2’de MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimerinin ve elde edildiği MPEG-Br başlatıcısının GPC kromatogramları yer almaktadır. M_n değerinin 5800 g/mol’den 8400 g/mol’e artış göstermesi polimer sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



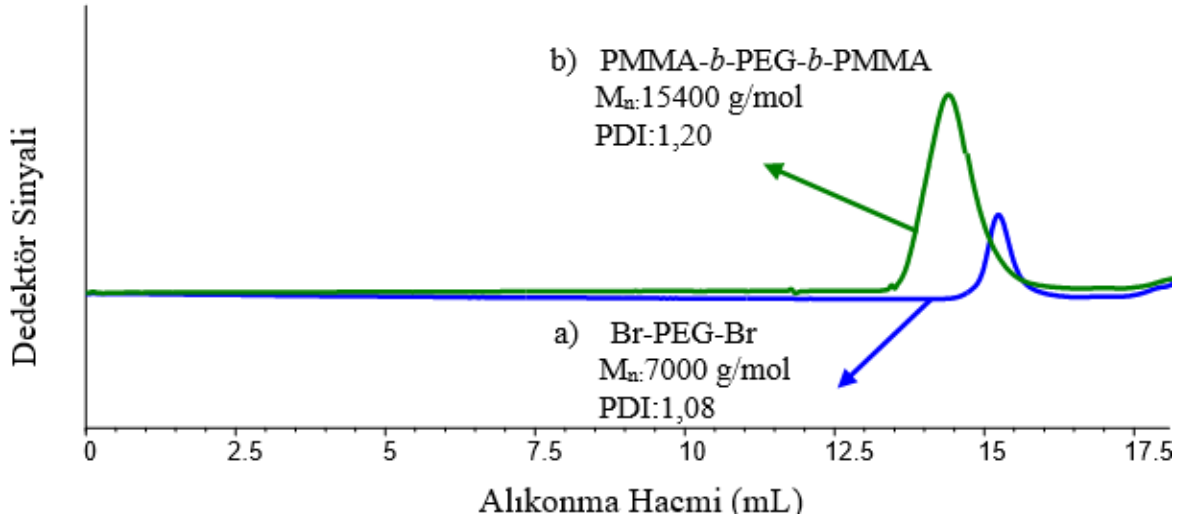
Şekil 5.1. Sentezlenen makrobaşılatıcıların GPC kromatogramları: a) MPEG-Br (PEG1) ve b) Br-PEG-Br (PEG2).



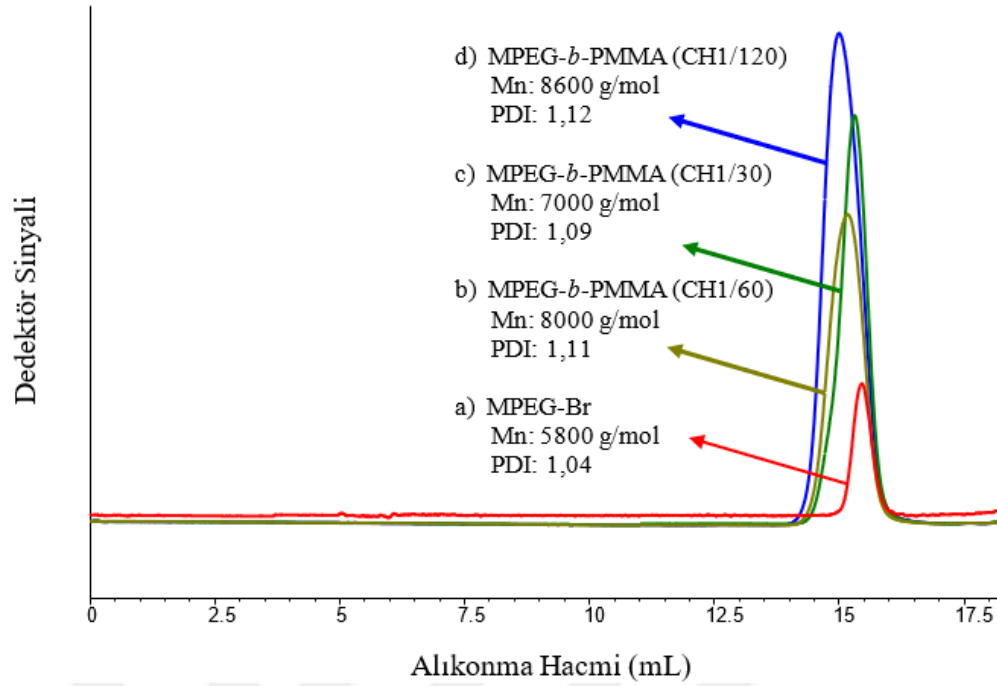
Şekil 5.2. MPEG-*b*-PMMA(CH1) polimerinin sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a)MPEG-Br (PEG1) ve b)MPEG-*b*-PMMA (CH1).



Şekil 5.3. MPEG-*b*-PMMA-*b*-PMAA (CH2) polimerinin sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) MPEG-Br (PEG1), b) MPEG-*b*-PMMA (CH2A) ve c) MPEG-*b*-PMMA-*b*-PMAA (CH2).



Şekil 5.4. PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA (CH3) polimerinin sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) Br-PEG-Br (PEG2) ve b) PMMA-PEG-*b*-PMMA (CH3).



Şekil 5.5. Sentezlenen MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimerlerin sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) MPEG-Br (PEG1), b) MPEG-*b*-PMMA (CH1/60), c) MPEG-*b*-PMMA (CH1/30) ve d) MPEG-*b*-PMMA (CH1/120).

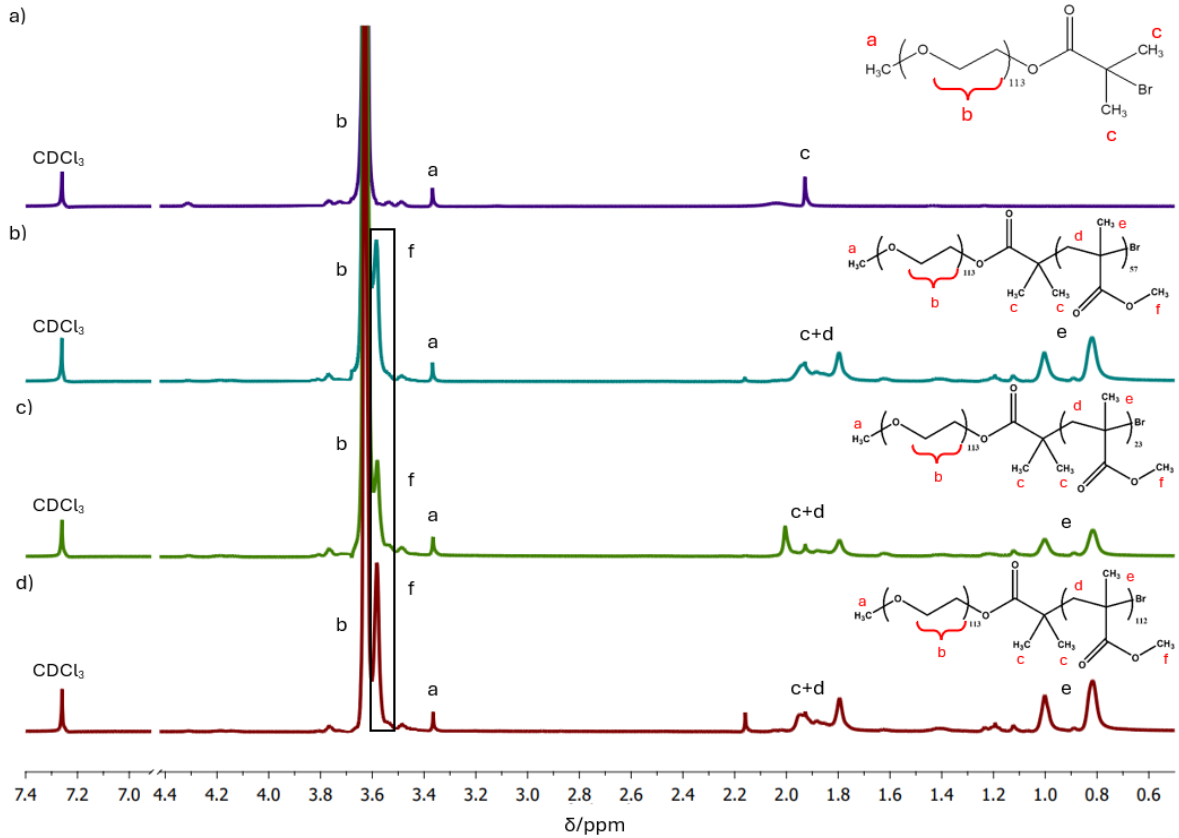
Şekil 5.3'te MPEG-*b*-PMMA-*b*-PMAA triblok kopolimerinin ve elde edildiği MPEG-Br başlatıcısı ile ara ürün olan MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları yer almaktadır. M_n değerinin önce 5800 g/mol'den 6600 g/mol'e daha sonra 6600 g/mol'den 16000 g/mol'e arttığı görülmektedir. Bu artışlar her aşamada polimerizasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Şekil 5.4'te PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA triblok kopolimerinin ve elde edildiği Br-PEG-Br başlatıcısının GPC kromatogramları yer almaktadır. M_n değerinin önce 7000 g/mol'den 15400 g/mol'e artış göstermesi polimer sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 5.5'te üç farklı PMMA blok uzunluğundaki MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimerlerinin ve elde edildikleri MPEG-Br başlatıcısının GPC kromatogramları yer almaktadır. Üç diblok polimerin de M_n değerleri makrobaşlatıcının M_n değerine göre artış göstermiştir. Bu durum polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca CH1/30, CH1/60 ve CH1/120 diblok kopolimerlerinin M_n değerlerinin sırasıyla 7000 g/mol, 8000 g/mol ve 8600 g/mol' dür. Bu değerlere göre PMMA blok uzunluğu arttıkça M_n değerlerinin de arttığı görülmüştür.

5.2. Sentezlenen Polimerlerin ^1H NMR Sonuçları

Tez kapsamında ön denemelerde MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimeri ile elde edilen olumlu sonuçlar doğrultusunda sadece farklı PMMA blok uzunluklarındaki MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimerlerinin ve başlatıcılarının ^1H NMR analizi yapılmıştır. CDCl_3 çözücüsü içerisindeki NMR spektrumları Şekil 5.6 ile verilmiştir.



Şekil 5.6. Makrobaşlatıcı ve kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları: a) MPEG-Br (PEG1), b) MPEG-*b*-PMMA (CH1/60), c) MPEG-*b*-PMMA (CH1/30) ve d) MPEG-*b*-PMMA (CH1/120).

Molekül yapısı verilen makrobaşlatıcı ve kopolimerlere ait her protonun karşılığı spektrumdaki pikler üzerinde harf kodu ile tanımlanmıştır. Diblok kopolimerlere ait polimerizasyon derecesi (DP) uç grup analizi yapılarak bulunmuştur.

MMA bloğuna ait d, e ve f piklerinin gözlemlenmesi reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Polimer zincirinin ilk bloğu olan makrobaşlatıcının ucunda bulunan metoksi ($-\text{OCH}_3$) grubunun δ 3,4’de gelen üç protonuna ait “a” sinyalinin integrali alınarak kaydedilmiştir. δ 3,7’de gelen ve makrobaşlatıcıya ait PEG “b” pikinin integrali alınıp

metoksi uç grubuna karşı kıyaslandığında DP değeri 113 olarak hesaplanmıştır. “c” piki ise altı protona karşılık gelmektedir. δ 3,6’da gelen ve PMMA’ya ait üç protonluk metoksi sinyali “f” pikinin integrali ile karşılaştırılarak PMMA bloklarının polimerizasyon derecesi sırasıyla 57, 23 ve 112 olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen diblok kopolimerlerin GPC ile elde edilen M_n ve PDI değerleri ve ^1H NMR spektroskopisi ile elde edilen verilerden hesaplanan DP ve M_n değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. ^1H NMR spektroskopisi ile edilen verilerden hesaplanan DP değerlerinin tüm polimerler için teorik değerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Elde edilen M_n değerleri karşılaştırıldığında ise ^1H NMR ile elde edilen sonuçların GPC ile elde edilen sonuçlardan daha yüksek ve teorik değerlere daha yakın olduğu görülmüştür.

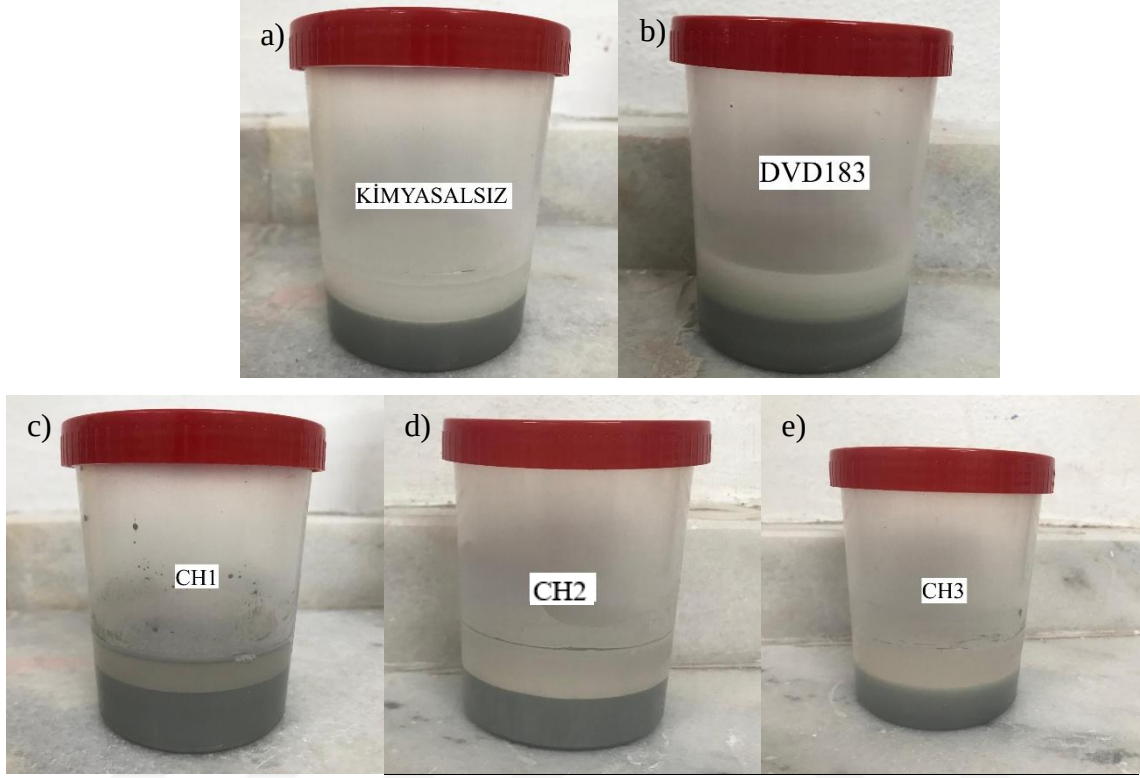
Çizelge 5.2. Sentezlenen diblok kopolimerlerin GPC ve ^1H NMR analiz sonuçları.

Polimer Kodu	Polimer İçeriği	Teorik		Deneyssel			
		M_n	DP	DP (^1H NMR)	M_n (^1H NMR)	M_n (GPC)	PDI (GPC)
CH1/60	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PMAA ₅₇	11800	113/60	113/57	11500	8000	1,11
CH1/30	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PMAA ₂₃	8800	113/30	113/23	8100	7000	1,09
CH1/120	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PMAA ₁₁₂	17800	113/120	113/112	17000	8600	1,12

5.3. Sentezlenen Polimerlerin Boya Uygulamaları

İlk olarak CH1, CH2 ve CH3 polimerlerinin %10’luk su çözeltileri hazırlanmıştır. Polimer çözeltilerinden ve sektörde kullanılan endüstriyel çökme inleyiciden %0,15 oranında ADK kodlu boyaya ilave edilmiştir. Çökme davranışları 1 hafta boyunca 24 saatte bir olacak şekilde takip edilmiştir. CH1 polimer çözeltisi ilave edilen boyada 1 hafta sonunda herhangi bir çökme gözlemlenmemiştir. CH2 ve CH3 polimerleri ilave edilen boyalarda ise 24 sonunda sert çökme görülmüş olup çözelti oranları %1’e kadar %0,15 artışlar ile artırılmıştır. Ancak çökme davranışlarında herhangi bir değişme görülmemiştir. Endüstriyel

çökme önleyicide ise yumuşak çökme görülmüştür. %0,15 polimer çözeltisi ilave edilen boyaların 24 saat sonundaki çökme davranışlarına ait görselleri Şekil 5.7. da yer almaktadır.



Şekil 5.7. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) DVD183 ilaveli, c) CH1ilaveli ve d) CH2 ilaveli ve e) CH3 ilaveli.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda CH1 polimerinden başlatıcı/monomer oranları 1:30, 1:60 ve 1:120 olacak şekilde sentezlenmiştir. %10 sulu çözeltileri hazırlanan polimerler APS ve ADK boyalarına kütlice %0,10, %0,15 ve %0,30 oranlarında ilave edilmiştir. Sentezlenen polimerlerin, hazırlanan boyaların ve boya-polimer karışımlarının pH ve zeta potansiyel değerleri ölçülmüş olup elde edilen veriler çökme davranışları ile birlikte Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'te verilmiştir.

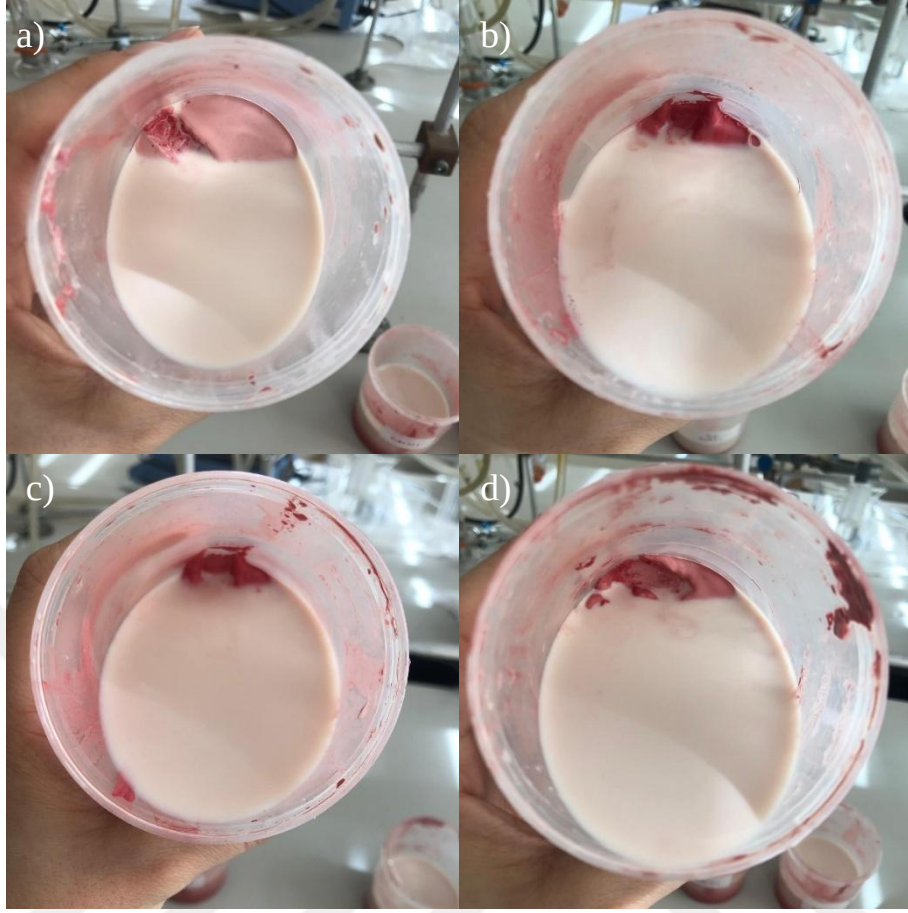
Elde edilen pH ölçümlerine bakıldığında tüm pH değerlerinin 8'in üzerinde olduğu görülmektedir. Polimerlerin boyalara eklendikten sonra pH değerlerinin artması sentezlenen polimerlerin de bazik olduğunu göstermektedir.

Zeta potansiyel ölçümleri incelendiğinde hem boyaların hem de polimerlerin zeta potansiyel değerlerinin negatif bölgede olduğu ve dolayısıyla boyalara polimer ilavesi yapıldığında ise değerlerin daha da negatif bölgeye kaydığı görülmüştür.

Kimyasal ilavesi olmayan boyalarda sert çökmeler gözlemlenmiştir. Polimer çözeltileri boyalara ilave edildikten sonra çökme davranışları 1 hafta boyunca 24 saatte bir olacak şekilde izlendi. APS boyasına polimerlerden %0,10 oranında ilave edildiğinde 24 saat sonunda tüm boya-polimer karışımlarında sert çökme meydana geldiği görüldü. Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da boyalarda meydana gelen çökme görselleri yer almaktadır. Şekillerde boyaların dibini spatül kaşık ile kontrol edilmiştir. Kabin dibindeki çökeltide spatül kaşık izinin olması sert çökmeyi, bu izin belli belirsiz olması yumuşak çökmeyi, herhangi bir iz olmaması ise çökme bulunmadığını göstermektedir.



Şekil 5.8. %0,10 polimer çözeltisi ilaveli APS boyaların 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları.

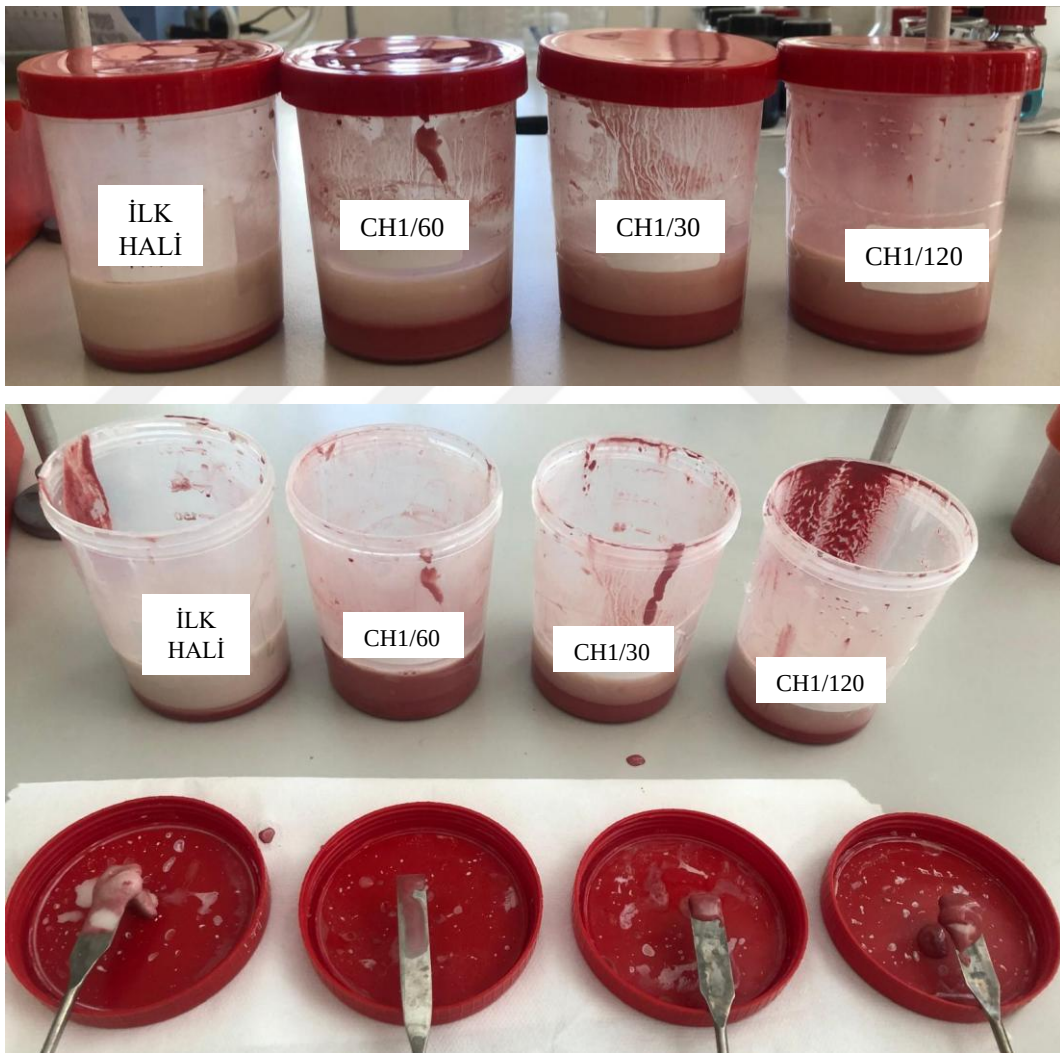


Şekil 5.9. %0,10 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) CH1/60 ilaveli, c) CH1/30 ilaveli ve d) CH1/120 ilaveli.

%0,10 oranında ilave edilen polimer çözeltilerinden olumlu sonuçlar elde edilemediği için polimer çözeltisinin oranı %0,15'e çıkarılmıştır. 24 saat sonunda CH1/60 ve CH1/30 polimer çözeltilerinin ilave edildiği boyalarda çökme görülmemişken CH1/120 polimer çözeltisinin ilave edildiği boyada yumuşak çökme görülmüştür. Boyaların 24 saat sonundaki görsel durumları Şekil 5.10'da görülmektedir. CH1/60 polimer çözeltisi ilave edilmiş boyanın çökme davranışında 1 hafta boyunca herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiş olup çökme görülmemiştir. CH1/30 polimer çözeltisi ilave edilmiş boya 4. günden sonra çökme eğilimine geçmiş olup 1 haftanın sonunda yumuşak çökme gözlemlenmiştir. CH1/120 polimer çözeltisi ilave edilmiş boyanın 4. günden sonra çökme davranışında artış görülmüş olup 1 hafta sonunda sert çökme meydana geldiği gözlemlenmiştir. Polimer çözeltisi ilave edilen boyaların 1 hafta sonundaki çökme durumlarına ait görseller Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de yer almaktadır.



Şekil 5.10. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları.

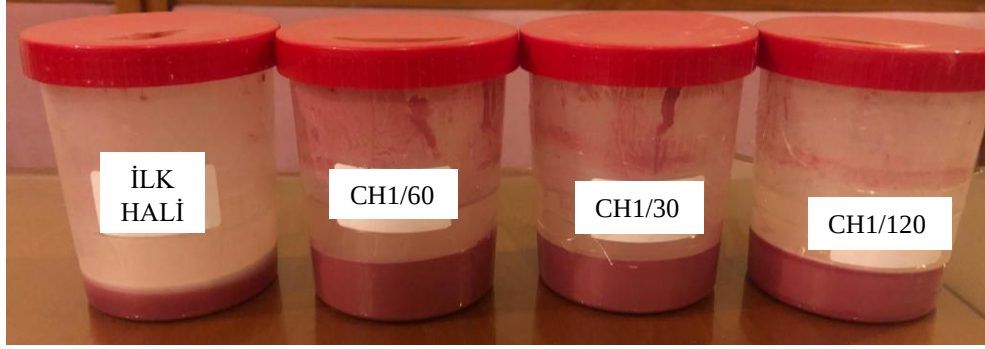


Şekil 5.11. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları.



Şekil 5.12. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) CH1/60 ilaveli, c) CH1/30 ilaveli ve d) CH1/120 ilaveli.

%0,15 oranında polimer çözeltileri içeren boyaların çökme davranışları %0,10 oranında polimer çözeltileri ilave edilen boyalara göre olumlu sonuç göstermiştir. Polimer çözeltisi oranı %0,30 çıkarılarak polimer çözeltisi oranındaki artışın olumlu etkisinin devam edip etmeyeceği gözlemlenmiştir. 24 saat sonunda hiçbir boya-polimer karışımında çökmeye rastlanmamış olup görselleri Şekil 5.13'te yer almaktadır. CH1/60 ve CH1/30 polimer çözeltisi ilave edilmiş boyaların çökme davranışında 1 hafta boyunca herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiş olup çökme görülmemiştir. CH1/120 polimer çözeltisi ilave edilmiş boya 4. günden sonra çökme eğilimine geçmiş olup 1 haftanın sonunda yumuşak çökme gözlemlenmiştir. Polimer çözeltisi ilave edilen boyaların 1 hafta sonundaki çökme durumlarına ait görseller Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te yer almaktadır.



Şekil 5.13. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları.



Şekil 5.14. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları.



Şekil 5.15. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) CH1/60 ilaveli, c) CH1/30 ilaveli ve d) CH1/120 ilaveli.

APS boyasında %0,10 oranında eklenilen polimer çözeltileri ile olumlu sonuç elde edilemediği için ADK boyasına ilk olarak %0,15 oranında polimer çözeltilerinden ilave edildi. 24 saat sonunda CH1/60 ve CH1/30 polimer çözeltilerinin ilave edildiği boyalarda çökme görülmemişken CH1/120 polimer çözeltisinin ilave edildiği boyada yumuşak çökme görülmüştür. Boyaların 24 saat sonundaki görsel durumları Şekil 5.16’de görülmektedir. Tüm boyaların 4. günden sonra çökme eğiliminin artmış olduğu görülmüştür. CH1/60 ve CH1/30 polimer çözeltileri ilave edilmiş boyalarda yumuşak çökme, CH1/120 polimer çözeltisi ilave edilmiş boyada ise sert çökme meydana geldiği gözlemlenmiştir. Polimer çözeltisi ilave edilen boyaların 1 hafta sonundaki çökme durumlarına ait görseller Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de yer almaktadır.



Şekil 5.16. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları.



Şekil 5.17. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları.

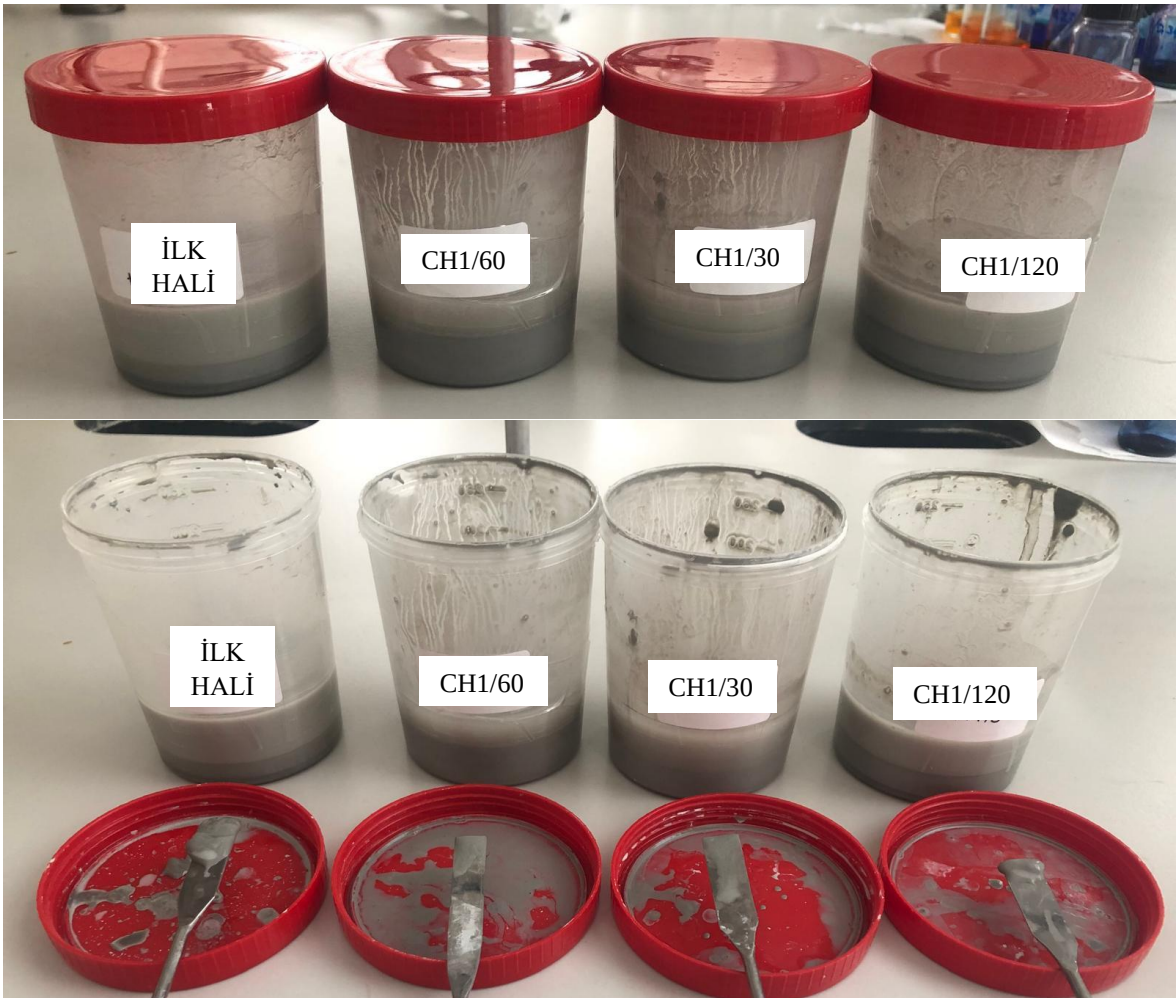


Şekil 5.18. %0,15 polimer çözeltisi ilaveli APS boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) CH1/60 ilaveli, c) CH1/30 ilaveli ve d) CH1/120 ilaveli.

%0,15 oranında ilave edilen polimer çözeltilerinden beklenen olumlu sonuçlar elde edilemediği için polimer çözeltisinin oranı %0,10'a düşürülmemiş sadece %0,30'a yükselterek incelenmiştir. 24 saat sonunda CH1/60 ve CH1/30 polimer çözeltilerinin ilave edildiği boyalarda çökme görülmemişken CH1/120 polimer çözeltisinin ilave edildiği boyada yumuşak çökme görülmüştür. 24 saat sonundaki boyaların görsel durumları Şekil 5.19'da verilmiştir. CH1/60 ve CH1/30 polimer çözeltisi ilave edilmiş boyaların çökme davranışında 1 hafta boyunca herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiş olup çökme meydana gelmemiştir. CH1/120 polimer çözeltisi ilave edilmiş boyanın çökme davranışında bir değişiklik olmamış 1 haftanın sonunda yumuşak çökme gözlemlenmiştir. Polimer çözeltisi ilave edilen boyaların 1 hafta sonundaki çökme durumlarına ait görseller Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de verilmiştir.



Şekil 5.19. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 24 saat sonunda meydana gelen çökme davranışları.



Şekil 5.20. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları.



Şekil 5.21. %0,30 polimer çözeltisi ilaveli ADK boyalarının 1 hafta sonunda meydana gelen çökme davranışları: a) polimer ilavesiz, b) CH1/60 ilaveli, c) CH1/30 ilaveli ve d) CH1/120 ilaveli.

Çizelge 5.3. Sentezlenen polimer ve APS boya-polimer karışımlarının pH, zeta potansiyel değerleri ve çökme durumu.

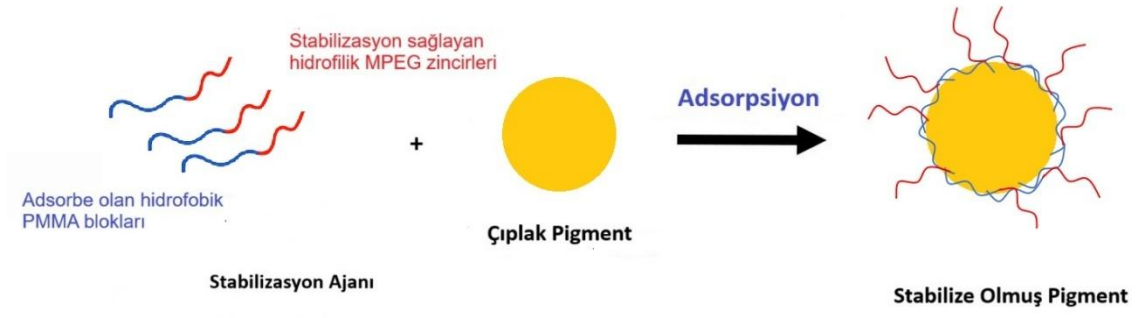
Boya Kodu	Polimer Kodu	Polimer Oranı (%)	pH	Zeta Potansiyel (mV)	Çökme Durumu
APS	-	-	8,95	-22,4	Sert çökme
-	CH1/60	-	-	-4,68	-
APS	CH1/60	0,10	8,94	-26,4	Sert çökme
APS	CH1/60	0,15	8,90	-31,2	Çökme yok
APS	CH1/60	0,30	8,97	-33,5	Çökme yok
-	CH1/30	-	-	-3,55	-
APS	CH1/30	0,10	8,97	-31,6	Sert çökme
APS	CH1/30	0,15	9,00	-26,9	Yumuşak çökme
APS	CH1/30	0,30	9,01	-29,5	Çökme yok

-	CH1/120	-	-	-14,4	-
APS	CH1/120	0,10	9,10	-30,1	Sert çökme
APS	CH1/120	0,15	8,93	-31,1	Sert çökme
APS	CH1/120	0,30	9,15	-28,3	Yumuşak çökme

Çizelge 5.4. Sentezlenen polimer ve ADK boya-polimer karışımlarının pH, zeta potansiyel değerleri ve çökme durumu.

Boya Kodu	Polimer Kodu	Polimer Oranı (%)	pH	Zeta Potansiyel	Çökme Durumu
ADK	-	-	8,90	-21,7	Sert çökme
-	CH1/60	-	-	-4,68	-
ADK	CH1/60	0,15	9,09	-28,1	Yumuşak çökme
ADK	CH1/60	0,30	8,96	-26,4	Çökme yok
-	CH1/30	-	-	-3,55	-
ADK	CH1/30	0,15	9,10	-29,6	Yumuşak çökme
ADK	CH1/30	0,30	8,96	-27,9	Çökme yok
-	CH1/120	-	-	-14,4	-
ADK	CH1/120	0,15	9,11	-27,6	Sert çökme
ADK	CH1/120	0,30	9,10	-28,0	Yumuşak çökme

MPEG-*b*-PMMA diblok kopolimeri, amfifilik bir polimerdir. PMMA bloğu hidrofobiktir, bu yüzden pigmentlerin yüzeyine adsorbe olur. MPEG bloğu ise hidrofiliktir. PEG zincirleri suya yönelip pigment partiküllerinin etrafında uzanarak partiküllerin birbirine yaklaşmasını engeller. MPEG zincirlerinin birbirine yaklaşması entropik olarak elverişsizdir, bu da pigment partiküllerinin agregasyonunu engeller. Böylece sterik stabilizasyon ile boyada meydana gelen çökme engellenmiş olur. Sterik stabilizasyon mekanizması Şekil 5.22’ de yer almaktadır.



Şekil 5.22. Boyalarda meydana gelen sterik stabilizasyon mekanizması.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında ilk olarak tek ve çift uçlu MPEG-Br ve Br-PEG-Br makrobaşılatıcıları sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen makrobaşılatıcılar ile MPEG, PEG, MMA ve MAA monomerleri kullanılarak ATRP yöntemi ile üç farklı blok kopolimeri sentezlenmiştir.

Sayıcı ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve polidispersite indeks (PDI) değerleri GPC ile, molekül ağırlıkları ve polimerizasyon dereceleri (DP) ^1H NMR spektroskopisi ile ölçülerek sentez aşamalarındaki molekül ağırlık değişimleri izlenerek polimerleşmenin başarılı olup olmadığı incelenmiştir.

Ön deneme olarak MPEG-*b*-PMMA (CH1), MPEG-*b*-PMMA-*b*-PMAA (CH2) ve PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA (CH3) kopolimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen polimerlerin uygun çözücülerde %10 oranında çözeltileri hazırlanmıştır. Polimer çözeltileri ve sektörde kullanılan endüstriyel çökme engelleyici %0,15 oranından başlayarak farklı oranlarda çökme problemi yaşanan ADK kodlu su bazlı porselen boyasına ilave edilerek 24 saatte bir olacak şekilde bir hafta boyunca çökme davranışları gözlemlenmiştir. Gözlemlerin sonucunda MPEG-*b*-PMMA (CH1) diblok kopolimeri kullanılan boyada çökme problemi görülmemiş olup endüstriyel çökme engelleyiciye kıyasla da daha iyi sonuç vermiştir. Olumsuz sonuç veren triblok kopolimerlerde hidrofobik grupların daha fazla olduğu görülmüştür.

Olumlu sonuç veren MPEG-*b*-PMMA (CH1) polimerinin PMMA blok uzunlukları değiştirilerek çalışmalara devam edilmiştir. Başlatıcı/monomer oranı molce 1:30, 1:60 ve 1:120 olacak şekilde üç farklı oranda polimer sentezlenmiştir. Ön çalışma ile aynı şekilde bütün polimerlerin %10'luk sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Polimerlerin sulu çözeltileri ADK ve APS kodlu boyalara kütlece %0,10, %0,15 ve %0,30 oranlarında ilave edilerek çökme davranışları incelenmiştir. Polimer oranının arttıkça çökme davranışında iyileşme gözlemlenmiştir. En iyi sonuç başlatıcı/monomer oranı 1:60 olan CH1/60 polimerinde en kötü sonuç ise başlatıcı/monomer oranı 1:120 olan CH1/120 polimerinde elde edilmiştir.

Sentezlenen polimerler hidrofilik bir grup olan MPEG ve PEG ile hidrofobik bir grup olan MMA monomerini içermektedir. Hidrofobik gruplar pigment partikülleri ile etkileşime girip hidrofilik gruplar dış kısımda kalarak agregasyonu önleyip sterik stabilizasyon sağlamaktadır. Ancak bu stabilizasyonun sağlanması için hidrofilik ve hidrofobik grupların optimum bileşim oranlarında olması gerektiği tespit edilmiştir. Çünkü hidrofobik grupların CH1/60 polimerinden daha az olduğu CH1/30 polimerinin ve daha fazla olduğu CH1/120 polimerinin boya karışımlarında çökme meydana geldiği görülmüştür.

- Bu çalışma tez kapsamında, 8. Uluslararası Haliç Multidisipliner Bilimsel Araştırmalar Kongresinde sözlü olarak sunulmuştur.
“Ceren Halköver ve Cansel Tuncer, 8. Uluslararası Haliç Multidisipliner Bilimsel Araştırmalar Kongresi, İstanbul, Türkiye, 3-5 Aralık 2024”

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Agbo, C., Jakpa, W., Sarkodie, B., Boakye, A., & Fu, S. (2018). *A review on the mechanism of pigment dispersion*. Journal of Dispersion Science and Technology, 39(6), 874-889. DOI: 10.1080/01932691.2017.1406367
- Altundağ, Ö., 2012, *Bazı polimer yapıların küçük açı x-ışını saçılma yöntemi (SAXS) ile incelenmesi*, Yüksek lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 81 s.
- Aygün, M., 2004, *Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemiyle Yağ Bazlı Polimer Üretimi*, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 51 s.
- Bekaroğlu, M., 2012, *Kompozit yapıda pomza agregası içeren köpük betonun özellikleri ve teknik parametrelerinin irdelenmesi*, Yüksek lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 124 s.
- Bozkuş, T., 2019, *Halka açılması polimerizasyonu ve fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemlerinin birleştirilmesiyle farklı kollu AB₂ tipi yıldız kopolimerlerinin sentezi*, Yüksek lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 71 s.
- Buzoğlu, L., 2012, *Bok Kopolimer Sentezi ve Biyolojik Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.
- Bülbül, Ş., 2014, *Farklı inorganik ve organik dolguların NR/SBR tipi elastomer malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi*, Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 147 s.
- Cengiz, İ., 2012, *Polietilen ve Polipropilen Esaslı Ürünlerin, Plastik Enjeksiyon İşlem Parametreleri ve Termodinamik Yöntemlerle Isı Yayılımının İncelenmesi*, Yüksek lisans Tezi, Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 125 s.
- Chen, Y. M., Hsu, R. S., Lin, H. C., Chang, S. J., Chen, S. C., & Lin, J. J. (2009). *Synthesis of acrylic copolymers consisting of multiple amine pendants for dispersing pigment*. Journal of colloid and interface science, 334(1), 42-49.
- Creutz, S., Jérôme, R., Kaptijn, G. M. P., Van Der Werf, A. W., & Akkerman, J. M. (1998). *Design of polymeric dispersants for waterborne coatings*. Journal of Coatings Technology, 70(883), 41-46.
- Çulcu, H., 2015, *Poli (Linoleik Asit)-g-Poli (Metil Metakrilat) Graft Kopolimerin Sentezi ve Elektriksel Karakterizasyonu*, Yüksek lisans Tezi, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 115 s.
- Dağ, A., 2006, *Atom transfer radikal polimerizasyonunda reaksiyon ortamında aktivatör oluşumu*, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 98 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Demir, G. (2011). Nano TiO₂ fotokatalizörün iç ve dış cephe inşaat boyalarında etkisinin araştırılması, Yüksek lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 117 s.
- Dutt, N. V. K., & Prasad, D. H. L. (1985). *Relationships between rheological properties and paint performance*. Pigment & resin technology, 14(1), 10-18.
- Gülbahar, R., 2005, *Poliakrilik asit sodyum tuzunun sentezi ve tekstil sanayiinde iyon tutucu olarak kullanılması*, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.
- Güngördü, N., 2011, *Floroakrilat kopolimerinin emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi ve elde edilen filmlerin karakterizasyonu*, Yüksek lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 139 s.
- Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Iatrou, H., Driva, P., Chatzichristidi, M., Sakellariou, G., & Lohse, D. (2010). *Graft Copolymers*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology.1-38. DOI: 10.1002/0471440264.pst150
- Karakoyun Erdem, E., 2017, *Su bazlı boyaların hazırlanması, koloidal ve film özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 108 s.
- Kartal, B., 2014, *Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanları ile Kontrollü Blok Kopolimerlerin Sentezi*, Yüksek lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 204 s.
- Kaya, B., 2014, *Synthesis and characterization of acrylic acid-maleic anhydride copolymers and their use in water borne paints*, M.Sc. thesis, İstanbul Technical University, 103 p.
- Kaygın O., 2013, *Tersinir katımlı\ayrışmalı zincir transfer ve katyonik polimerizasyon ile graft kopolimer sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118 s.
- Kayran, B., 2013, *Su bazlı-stiren akrilik esaslı-çinko borat katkılı boyaların alev geciktirme, duman bastırma ve antibakteriyel etkinlikleri*, Yüksek lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 126 s.
- Khan, S., & Iqbal A. (2023). *Organic polymers revolution: Applications and formation strategies, and future perspectives*. Journal of Polymer Science and Engineering, 6(1), 1-25. doi: 10.24294/jpse.v6i1.3125
- Kotek, R. (2008). *Recent advances in polymer fibers*. Polymer Reviews, 48(2), 221-229.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Körpınar, B., 2019, *Radyasyondan Korunmak İçin Tungsten Oksit-Polimer Kompozitlerinin Hazırlanması Gama Işınlarnı Tutma Ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 106 s.
- Liu, T., Chen, K., Han, J., & Wang, L. (2025). *Preparation of organic pigment dispersants based on comb-shaped acrylic copolymer and their applications*. Dyes and Pigments. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2025.112665>
- Lokhande, G. P., & Jagtap, R. N. (2016). *Design and synthesis of polymeric dispersant for water-borne paint by atom transfer radical polymerization*. Designed Monomers and Polymers, 19(3), 256-270.
- Matyjaszewski, K., & Xia J. (2001). *Atom Transfer Radical Polymerization*. Chemical Reviews, 101(9), 2921-2990
- Najafi, F., Ranjbar, Z., Shirkavand Hadavand, B., & Montazeri, S. (2012). *Synthesis and characterization of comb polycarboxylic acid dispersants for coatings*. Journal of applied polymer science, 126(3), 877-881. DOI 10.1002/app.36311
- North, S. M., 2021, *RAFT synthesis of diblock copolymers for use as aqueous pigment dispersants*, M.Sc. thesis, The University of Sheffield, 268 p.
- Öncül Koç, A., 1993, *Grup transfer kopolimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan çeşitli metakrilat kopolimerlerinde monomer reaktivlik oranları hesabı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 63 s.
- Pu, Z., Fan, X., Su, J., Zhu, M., & Jiang, Z. (2022). *Aqueous dispersing mechanism study of nonionic polymeric dispersant for organic pigments*. Colloid and Polymer Science, 300(3), 167-176.
- Raave, A. (2012). *Principles of polymer chemistry* (3.baskı). Springer Science DOI 10.1007/978-1-4614-2212-9
- Rezende, T. C., Silvestre, J. C., Mendonça, P. V., Moniz, J., Serra, A. C., & Coelho, J. F. (2022). *Efficient dispersion of TiO₂ in water-based paint formulation using well-defined poly [oligo (ethylene oxide) methyl ether acrylate] synthesized by ICAR ATRP*. Progress in Organic Coatings, 165, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106734>
- Quinn, J. F., Davis, T. P., Barner, L., & Barner-Kowollik, C. (2007). *The application of ionizing radiation in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization: renaissance of a key synthetic and kinetic tool*. Polymer, 48(22), 6467-6480.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Quirino, R. L., Monroe, K., Fleischer III, C. H., Biswas, E., & Kessler, M. R. (2021). *Thermosetting polymers from renewable sources*. *Polymer International*, 70(2), 167-180.
- Saindane, P., & Jagtap, R. N. (2015). *RAFT copolymerization of amphiphilic poly (ethyl acrylate-*b*-acrylic acid) as wetting and dispersing agents for water borne coating*. *Progress in organic coatings*, 79, 106-114.
- Schaller, C., Schauer, T., Dirnberger, K., & Eisenbach, C. D. (1999). *Synthesis and properties of hydrophobically modified water-borne polymers for pigment stabilization*. *Progress in organic coatings*, 35(1-4), 63-67.
- Shao, G., Li, A., Liu, Y., Yuan, B., & Zhang, W. (2023). *Branched Polymers: Synthesis and Application*. *Macromolecules*, 57(3), 830-846.
- Sharahili, N. M., 2020, *Atom Transfer Radical Polymerization in Aqueous Media Using Different Water-Soluble Initiators and Ligands*, M.Sc. thesis, King Abdullah University of Science and Technology, 81 p.
- Sienkiewicz, A., Krasucka, P., Charnas, B., Stefaniak, W., & Goworek, J. (2017). *Swelling effects in cross-linked polymers by thermogravimetry*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130, 85-93.
- Solmaz, G., 2016, *Çapraz Bağlı Polimerik Sistemler için Alternatif Yaklaşımlar*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 95 s.
- Thakur, M., Sharma, A., Chandel, M., & Pathania, D. (2022). *Modern applications and current status of green nanotechnology in environmental industry*. In *Green functionalized nanomaterials for environmental applications* (pp. 259-281). Elsevier.
- Tuncer, C., 2015, *Çözünebilir Yıldız Kopolimerlerin ve Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Çözelti Davranışları ve Bazı Potansiyel Uygulamaları*, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 205 s.
- Webster, O. W. (1990, March). *The use of group transfer polymerization for the control of polymethacrylate molecular structure*. In *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, USA, 33(1), 133-143.
- Yalçın, A., 2011, *Manyetik alana duyarlı jelatin-hidrojellerin hazırlanması ve ilaç salımı profilinin incelenmesi*, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 71 s.
- Yavuz, M., 2013, *Aynı Anda Gerçekleştirilen Atom Transfer Radikal ve Halka Açılması Polimerizasyonları ile Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 136 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Yeşilyurt, N., 2007, *Fırça Tipi Poli(3-Hidroksialkanoat)-g-Polimetilmetakrilat Graft Kopolimerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Yüksek lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 108 s.

