



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

2004-60

POLİMERLERİN TRANSPORT ÖZELLİKLERİNİN
GRAVİMETRİK YÖNTEMLE ÖLÇÜLMESİ

PROJE NO: MİSAG-144

**Makina Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu**

**Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee**

2004-60

**POLİMERLERİN TRANSPORT ÖZELLİKLERİNİN
GRAVİMETRİK YÖNTEMLE ÖLÇÜLMESİ**

PROJE NO: MİSAG-144

**DOÇ. DR. SACİDE ALSOY ALTINKAYA
YRD. DOÇ. DR. FUNDA TIHMINLIOĞLU
AR. GÖR. YILMAZ YÜREKLİ**

Şubat 2000 - Şub. 2001

İzmir Yüksek

Teknoloji Enst.

Kimya Müh. Bl. / İzmir

**TEMMUZ, 2003
İZMİR**

$\bar{O} = T - i$

$S = 1 - 73$

$R = 48$

İÇİNDEKİLER

Tablo Listesi	vi
Şekil Listesi	vii
I.GİRİŞ	1
II.GELİŞME	3
2.1.Polimer-Penetrant Sistemlerinde Difüzyon	3
2.1.1. Boşluk Hacmi (Free Volume) Kavramı	3
2.1.2. Vrentas ve Duda Free Volume Teorisi	3
2.2.Polimer-Penetrant Sistemlerinin Termodinamiği	6
2.2.1. Flory-Huggins Termodinamik Teorisi	6
2.3.Polimer-Penetrant Sistemlerinde Difüzyonun Ölçümü için Kullanılan Deneysel Yöntemler /Cihazlar	6
2.3.1. Ters Gaz Kromatografisi	6
2.3.2. Piezoelektrik Kristal	7
2.3.3. Cahn Elektronik Terazi	8
2.3.4. Kuvars Yaylı Terazi	9
2.3.5. Manyetik Askılı Terazi	10
2.4.Tipik Sorpsiyon Kinetik Davranışları	11
2.4.1.Fickian Tipi Sorpsiyon	12
2.4.2.İki Basamaklı Sorpsiyon	12
2.4.3.Sigmoidal Sorpsiyon	12
2.4.4.Tip 2 Sorpsiyonu	12
2.5.Gravimetrik Sorpsiyon İşleminin Modellenmesi	13
2.6.Literatür Taraması	15
2.6.1.Akrilik Polimerlerde Difüzyon Çalışmaları	15
2.6.2.Manyetik Askılı Teraziyle Gerçekleştirilen Difüzyon Çalışmaları	18
2.8.Yüzey Kaplamasından (Boyadan) Havaya Monomer Geçişinin Modellenmesi	19
III.DENEYSEL	22
3.1. Malzemeler	22
3.2. Film Hazırlama Yöntemi	22
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları	22

3.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri	22
3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometresi (FTIR)	23
3.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Analizi	23
3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi	23
3.4. Polimer/Penetrant Sisteminin Free Volume Parametrelerinin Belirlenmesi	23
3.5. Emülsiyonun Kuruma Kinetiğinin İncelenmesi	25
3.6. Deney Düzenegi ve Deneysel Prosedür	25
IV. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Filmlerin Karakterizasyonu	29
4.1.1. Filmlerin Morfolojisinin İncelenmesi Kalınlıklarının Ölçülmesi	29
4.1.2. FTIR Spektroskopisi	30
4.1.3. Termal Analiz Çalışmaları	31
4.1.3.1. TGA Analizi	31
4.1.3.2. DSC Analizi	32
4.1.4. NMR Spektroskopisi	33
4.2. Emülsiyonları Kurutma Çalışmasının Sonuçları	35
4.3. Polimer/Penetrant Sisteminin "Free Volume" Parametrelerini Belirlenmesi	37
4.3.1. Penetrantın "Free Volume" Parametrelerinin Belirlenmesi	37
4.3.2. Polimerin "Free Volume" Parametrelerinin belirlenmesi	38
4.4. Difüzyon ve Denge Çalışmaları Sonuçları	42
4.4.1. Sorpsiyon Eğrileri ve Deneysel Difüzyon Katsayılarının Belirlenmesi	42
4.4.2. MMA'ın Sorpsiyon Kinetik Davranışının İncelenmesi	52
4.4.3. Denge İzotermi	56
4.5. Difüzyon ve Denge Çalışmaları Sonuçlarının Modellenmesi	57
4.5.1. Difüzyon Katsayılarının Modellenmesi Sonuçları	57
4.5.2. Denge İzotermi Modellenmesi Sonuçları	60
4.6. Havadaki Monomer Konsantrasyonunun Hesaplanması	61
V. SONUÇLAR	69
REFERANSLAR	71

ÖNSÖZ

Bu çalışma kapsamında, iç ve dış cephe boya formülasyonunda bağlayıcı olarak kullanılan metil metakrilat-bütül akrilat kopolimerinin içinde metilmetakrilat monomerinin transport özelliklerinin (difüzyon katsayısı ve çözünürlük) gravimetrik sorpsiyon yöntemi kullanılarak ölçülmesi, monomerin boyadan havaya geçişini etkileyen parametrelerin belirlenebilmesi için bir matematik model geliştirilmesi ve ölçülen transport özelliklerinin bu modelde kullanılması amaçlanmıştır. Projedeki termal analizler, FTIR analizi ve taramalı elektron mikroskobu ile yüzey tarama testleri ve kalınlık ölçümleri bölümde ve üniversitenin Malzeme Araştırma Merkezi'nde mevcut cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Proje konusunu teşkil eden transport özelliklerinin ölçümü TÜBİTAK ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (İYTE) Araştırma Fon Saymanlığı tarafından sağlanan destekle Almanya'da bulunan Rubotherm firmasından satın alınan manyetik askılı terazi ile yapılmıştır.

Terazinin çalıştırılabilmesi için gerekli olan tüm aksesuarlar, yardımcı cihazlar İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Araştırma Fon Saymanlığı'nın katkısıyla satın alınmıştır. Katkılarından dolayı İYTE'ye teşekkür ederiz. Nükleer manyetik rezonans analizi Iowa State University Kimya Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Dr. Surya Mallapragada'nın yardımıyla yapılmıştır. NMR analizi için Dr. Surya Mallapragada'ya teşekkür ederiz. Kopolimerin kayıp ve depolama modülleri Illinois Institute of Technology Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Prof. Dr. David Venerus'un laboratuvarında ölçülmüştür. Prof. Dr. David Venerus'a katkılarından dolayı teşekkür ederiz. Projede kullanılan filmlerin elde edildiği emülsiyon ve metil metakrilat monomeri Organik Kimya A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Katkılarından dolayı Organik Kimya A.Ş.'ne ve Dr. Guia Kaslowski'ye de teşekkür ederiz. Deney düzeneğinin aksesuarlarının seçimi ve deneysel sonuçların analizi konusunda yardımlarını esirgemeyen Air Products Inc.USA'dan Dr. John Zielinski'ye de teşekkürlerimizi sunarız.

Doç. Dr. Sacide Alsoy Altınkaya

Yrd. Doç. Dr. Funda Tıhminlioğlu

Ar. Gör. Yılmaz Yürekli

ÖZ

Bu çalışmada, ağırlık ölçümüne dayalı sorpsiyon tekniği kullanılarak metil metakrilat (MMA) monomerinin metilmetakrilat-bütillakrilat kopolimeri içerisindeki transport özellikleri ölçülmüştür. Bu kopolimer iç ve dış cephe boya formülasyonunda bağlayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Boyanın uygulanmasının akabinde, içinde kalan artık monomerler (uçucu organik bileşenler) zamanla dış ortama yayılırlar. Bu sebeple, boyadaki monomerlerin oda içerisindeki havanın kalitesi üzerinde olan etkilerini incelemek için bu monomerlerin yayılma karakteristiklerinin bilinmesi ve belirlenmesi önemlidir. Günümüzde iç mekanlarda monomerin solunması ile birlikte artan problemlerin farkına varılmasıyla, diğer yapı malzemelerinde olduğu gibi düşük miktarda uçucu organik bileşikler içeren boyaların üretimi ve seçimi yönünde güçlü bir baskı vardır. Çevre dostu yapı malzemelerinin hem üretimi hem de seçiminde başarıyı yakalamak, uçucu organik bileşenlerin bu maddelerden dış ortama geçiş hızlarını hesap etmede kullanılacak matematiksel modellerin varlığıyla büyük ölçüde kolaylaşmıştır. Monomerlerin veya diğer uçucu organik bileşenlerin boyadan ve diğer yapı malzemelerinden dış ortama geçiş hızları, esas itibari ile malzeme içerisindeki difüzyon tarafından kontrol edilir. Bu nedenle geçiş hızlarını doğru tahmin etmede gerekli olan en önemli parametre monomerin polimer içerisindeki difüzyon katsayısıdır. Buna ilaveten, artık monomer içeriği azaltılmış boya üretiminde kullanılan saflaştırma ünitesinin tasarımı için de monomerlerin polimer içerisindeki difüzyon katsayısını bilmek şarttır. Bu konularla bağlantılı olarak bu çalışmanın ikinci amacı, MMA monomerinin boyadan dış ortama geçiş hızını etkileyen parametreleri tanımlayacak fiziksel bir matematik modelin türetilmesi ve deneysel olarak ölçülmüş difüzyon ve çözünürlük verilerinin bu model içinde kullanılmasıdır.

Deneysel çalışmada ilk adım olarak, MMA-BA kopolimer örneği camsı geçiş sıcaklığı, bozunma sıcaklığı, fonksiyonel grupları ve kompozisyonunun belirlenmesi için termal analiz, fourier transform kızıl ötesi spektroskopisi ve nükleer manyetik rezonans analizi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kullanılan kopolimer örneği Organik Kimya A.Ş. tarafından emülsiyon formunda gönderilmiş, bu emülsiyonlardan film aplikatörü kullanılarak farklı kalınlıkta filmler hazırlanmıştır. Örneklerin son karakterizasyonu filmlerin mikro yapıları gözlemlenerek ve kalınlıkları taramalı elektron mikroskopunda ölçülerek yapılmıştır.

Difüzyon katsayıları ve çözünürlükler manyetik askılı terazi adı verilen yeni tip bir ağırlık ölçümüne dayalı sorpsiyon cihazı kullanılarak 40 °C'den 60 °C'ye uzanan sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Difüzyon katsayılarının konsantrasyona bağımlılığını belirlemek amacıyla, monomer sıcaklığı küçük adım aralıklarıyla arttırılmıştır. MMA'ın MMA-BA

kopolimeri içindeki difüzyon katsayısı MMA'nın ağırlık kesri 0.03'ten 0.2'ye arttığında 1×10^{-8} - 1×10^{-7} cm²/s aralığında değişmiştir.

MMA'nın difüzyon katsayısının sıcaklık ve konsantrasyona göre değişimini veren korelasyon Vrentas ve Duda tarafından geliştirilmiş olan free volume teorisi kullanılarak elde edilmiştir. Free volume parametreleri reolojik ölçümler ve sınırlı sayıdaki difüzyon verisi kullanılarak elde edilmiştir. Bu parametrelere dayanarak elde edilen korelasyonun farklı sıcaklıktaki difüzyon katsayılarını doğru tahmin ettiği bulunmuştur. Çözünürlük verileri Flory-Huggins termodinamik teorisi kullanılarak modellenmiştir. 0.726 olarak belirlenen Flory-Huggins etkileşim parametresi MMA'nın kopolimeri tamamiyle çözemeyeceğini göstermiştir. Bu teoriden, kopolimerce absorbe edilebilecek maksimum MMA miktarı hacimce % 53 olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmanın ikinci kısmında, türetilen fiziksel model farklı koşullar altında havanın içerisindeki MMA konsantrasyonunu hesaplamak için kullanılmıştır. Simülasyon sonuçları, artan hava değişim hızının hava içerisindeki MMA konsantrasyonunu önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Eğer havalandırma sıklığı değiştirilmezse, artan hava hızı veya sıcaklığının hava içerisindeki MMA'nın konsantrasyonunda bir artışa sebep olacağı görülmüştür. Bütün koşullar altında, uzun sürelerin sonunda boya içerisindeki MMA konsantrasyonu önemli ölçüde değişmemektedir. Bu durum MMA'nın transportunun, boya malzemesi içerisindeki difüzyon tarafından kontrol edildiğine işaret etmektedir.

Anahtar sözcükler: Metil Metakrilat, Metil Metakrilat-Bütül Akriyat Kopolimeri, Difüzyon, Çözünürlük, Gravimetrik Sorpsiyon, Boya, Uçucu Organik Madde Geçişinin Modellenmesi

ABSTRACT

In this study, transport properties of methyl methacrylate (MMA) monomer in methylmethacrylate-butylacrylate copolymer were measured using a gravimetric sorption technique. This copolymer is used as a binder in indoor and outdoor paint formulation. Following the application of the paint material, residual monomers (volatile organic compounds, VOC) are emitted over time. Thus, it is important to understand and determine emission characteristics of residual monomers in order to evaluate their impact on the indoor air quality. With the growing awareness of the problems associated with the indoor air quality, there is now strong pressure for manufacturing, and selecting paint materials as well as other building materials with low VOC emissions. Success in both manufacturing and choosing environmentally friendly building materials is greatly facilitated by the availability of mathematical models for predicting the emission rates of VOCs from these materials. Emission rates of monomers, VOCs, from paint and other building materials are primarily governed by the diffusion within the material. The key parameter required to predict emission rates is the diffusion coefficient of monomers within the polymer. In addition, the knowledge of diffusivity of monomers in the polymer is prerequisite in the design of a devolatilization unit to produce paint materials with reduced monomer contents. In accordance with these concerns, the second objective of this study was to derive a physical model to predict the emission characteristics of the MMA from the paint material using experimentally determined diffusivity and solubility data.

As a first step in the experimental study, MMA-BA copolymer sample was characterized to determine its glass transition temperature, degradation temperature, functional groups and composition using thermal analysis, fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance analysis techniques. Samples were provided by Organic Kimya A.Ş. in the form of an emulsion and films were prepared using a film applicator. Final characterization of the samples was done by observing microstructure of the films and measuring the thickness using a scanning electron microscope.

Diffusivity and solubilities were measured over a temperature range of 40 °C to 60 °C by a new type of gravimetric sorption apparatus called Magnetic Suspension Balance. In order to determine concentration dependence of the diffusivities, monomer temperature was increased with small step changes. Diffusivity of MMA in MMA-BA copolymer varied in the range of 1×10^{-8} - 1×10^{-7} cm²/s as the weight fraction of MMA increased from 0.03 to 0.2.

The most popular theory derived by Vrentas and Duda was successfully used to correlate the diffusivity data of the MMA as a function of temperature and concentration. The free volume parameters were obtained by rheological measurements and with the use of limited diffusion data. Based on these parameters, the predictive ability of the model was found to be satisfactory. The solubility data were accurately modeled by Flory Huggins thermodynamic theory. The Flory Huggins interaction parameter determined as 0.726 indicated that MMA cannot completely dissolve the copolymer. According to the prediction of this theory, maximum amount of MMA which can be absorbed in the copolymer is around 53 % by volume.

In the second part of this study, the physical model derived was used to predict MMA concentration in air under different conditions. Model predictions have shown that increasing air exchange rate significantly reduce the concentration of MMA in air. If the exchange rate is not changed, increasing air velocity or temperature cause an increase in MMA concentration in air. In all cases, at long emission times concentration of MMA in the paint material does not change significantly indicating that transport of MMA is controlled by diffusion in the paint material.

Keywords: Methy Methacrylate, Methyl Methacrylate-Butyl Acrylate Copolymer, Diffusivity, Solubility, Gravimetric Sorption, Paint, Modeling of VOC Emission

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Bir polimerin hacminin camı geçiş sıcaklığı (T_g) üstünde ve altında gösterdiği karakteristik davranışı	4
Şekil 2.2. Ters Gaz Kromatografisi Sisteminin Deney Düzenegi	7
Şekil 2.3. Piezoelektrik kristal sorpsiyon sisteminin deneysel düzenegi [Sabi--Dubreuil ve grubu, 2001]	8
Şekil 2.4. Cahn elektronik terazi sistemi [Vrentas ve arkadaşları, 1984]	9
Şekil 2.5. Kuvars yaylı terazi sorpsiyon sisteminin deneysel düzenegi [McDowell ve arkadaşları, 1998]	10
Şekil 2.6. Manyetik askılı terazinin iç haznesi	11
Şekil 2.7. Sorpsiyon işleminin şematik görünümü	13
Şekil 2.8. PMMA içerisinde MMA için tahmin edilen (kesikli çizgi) ve gözlemlenen difüzyon katsayısı a) 298 K'de b) 313 K'de	17
Şekil 2.9. PBMA içerisinde MMA için tahmin edilen (kesikli çizgi) ve gözlemlenen difüzyon katsayısı a) 298 K'de b) 313 K'de	17
Şekil 2.10. PBMA içerisinde BMA için tahmin edilen (kesikli çizgi) ve gözlemlenen difüzyon katsayısı a) 298 K'de b) 313 K'de	17
Şekil 2.11. $E^* = 2$ kJ/mol'ü kullanarak PBMA içerisinde MMA için tahmin edilen (kesikli çizgi) ve gözlemlenen difüzyon katsayısı (tekli noktalar): a) 298 K'de ; b) 313 K'de	17
Şekil 2.12. Akrilik yapıştırıcı + propil asetat sistemi için deneysel ve tahmin edilen mutual difüzyon katsayılarının karşılaştırılması	18
Şekil 2.13. Monomerin yüzey kaplamasından havaya geçişinin şematik Görünümü	19
Şekil 3.1. Deney düzenegi	26
Şekil 3.2 Deney düzenegi	28
Şekil.4.1. Metilmetakrilat-butilakrilat kopolimer filminin SEM yüzey Fotografi	29
Şekil 4.2. Metilmetakrilat-butilakrilat kopolimer filminin SEM ile çekilmiş yüzey fotoğrafı kullanılarak ölçülmüş kalınlık değerleri	30
Şekil 4.3. MMA-BA kopolimerin FTIR spektrumu	31

Şekil 4.4. MMA-BA kopolimerinin TGA eğrisi	32
Şekil 4.5. MMA-BA kopolimerinin DSC eğrisi	33
Şekil 4.6. Metilmetakrilat ve bütillakrilatın moleküler yapıları	34
Şekil 4.7. MMA-BA kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu	34
Şekil 4.8. % 50 su % 50 polimer içeren emülsiyonun kuruma eğrisi (T=40 °C)	36
Şekil 4.9. % 50 su % 50 polimer içeren emülsiyonun kuruma eğrisi (T=60 °C)	36
Şekil 4.10. 2.29 nolu denklemden hesaplanan viskozite değerleri ile deneysel viskozite değerlerinin karşılaştırılması	37
Şekil 4.11. MMA-BA kopolimerinin kayıp modül ve depolama modülüne göre master eğrisi	41
Şekil 4.12. MMA-BA kopolimerinin kaydırma faktörünün sıcaklığa bağlı olarak değişimi	41
Şekil 4.13. MMA monomerinin 40°C'deki kolon sıcaklığında MMA-BA kopolimeri içindeki normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisi. Şekil 4.13a'dan 4.13e'ye kadar olan eğriler farklı MMA buhar basıncı ve sıcaklığında elde edilmiş olan eğrilerdir. (a) 23°C (b)26°C (c)30°C (d)33°C (e)36°C [• Deneysel veriler — Denklemler 2.15'den hesaplanan veriler]	46
Şekil 4.14. MMA monomerinin 50°C'deki kolon sıcaklığında MMA-BA kopolimeri içindeki normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisi. Şekil 4.14a'dan 4.14g'ye kadar olan eğriler farklı MMA buhar basıncı ve sıcaklığında elde edilmiş olan eğrilerdir. (a) 23°C (b)26°C (c)29°C (d)33°C (e)36°C (f)40 °C (g) 45 °C [• Deneysel veriler — Denklemler 2.15'den hesaplanan veriler]	49
Şekil 4.15. MMA monomerinin 60°C'deki kolon sıcaklığında MMA-BA kopolimeri içindeki normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisi. Şekil 4.15a'dan 4.15e'ye kadar olan eğriler farklı MMA buhar basıncı ve sıcaklığında elde edilmiş olan eğrilerdir. (a) 23°C (b)26°C (c)30°C (d)33°C (e)36°C [• Deneysel veriler — Denklemler 2.15'den hesaplanan veriler]	51
Şekil 4.16. MMA monomerinin 40°C'deki kolon sıcaklığında MMA-BA kopolimeri içindeki normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisi. Şekil 4.16a'dan 4.16c'ye kadar olan eğriler farklı MMA buhar basıncı ve sıcaklığında elde edilmiş olan eğrilerdir. (a) 30°C (b)33°C (c)36°C	54
Şekil 4.17. MMA monomerinin 60°C'deki kolon sıcaklığında MMA-BA kopolimeri içindeki normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisi. Şekil 4.17a'dan 4.17c'ye kadar olan eğriler farklı MMA buhar basıncı ve sıcaklığında elde edilmiş olan eğrilerdir. (a) 30°C (b)36°C (c)40°C	55

Şekil 4.18. MMA/MMA-BA kopolimer sisteminin 40 °C, 50 °C ve 60 °C'deki denge izotermi	57
Şekil 4.19. 40 °C'de MMA'nın MMA-BA kopolimeri içinde difüzyon katsayısının MMA konsantrasyonuna göre değişimi	59
Şekil 4.20. 50 °C'de MMA'nın MMA-BA kopolimeri içinde difüzyon katsayısının MMA konsantrasyonuna göre değişimi	59
Şekil 4.21. 60 °C'de MMA'nın MMA-BA kopolimeri içinde difüzyon katsayısının MMA konsantrasyonuna göre değişimi	60
Şekil 4.22. MMA/MMA-BA sisteminin denge izotermi	61
Şekil 4.23. Hava değişim hızının a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi. $V=75 \text{ m}^3$, $\rho_{10}=110 \text{ ppm}$, $k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$, $T=23 \text{ }^\circ\text{C}$.	64
Şekil 4.24. Hava sıcaklığının a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi. $V=75 \text{ m}^3$, $\rho_{10}=110 \text{ ppm}$, $k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$, $Q=18.75 \text{ m}^3/\text{saat}$	64
Şekil 4.25. Hava hızının a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi $V=75 \text{ m}^3$, $\rho_{10}=110 \text{ ppm}$, $Q=18.75 \text{ m}^3/\text{saat}$, $T=23 \text{ }^\circ\text{C}$	65
Şekil 4.26. Monomerin başlangıç konsantrasyonunun a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi. $V=75 \text{ m}^3$, $k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$, $Q=18.75 \text{ m}^3/\text{saat}$, $T=23 \text{ }^\circ\text{C}$	65
Şekil 4.27. Hava değişim hızının a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi. $V=75 \text{ m}^3$, $\rho_{10}=200 \text{ ppm}$, $k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$, $T=23 \text{ }^\circ\text{C}$	66
Şekil 4.28. Hava değişim hızının a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi $V=75 \text{ m}^3$, $\rho_{10}=400 \text{ ppm}$, $k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$, $T=23 \text{ }^\circ\text{C}$	66
Şekil 4.29. MMA'a ait solunum denemeleri sonucu elde edilen veriler (Referans: EPA web sitesi www.epa.gov/)	68

I. GİRİŞ

Binaların iç ve dış cephelerinin korunması amacı ile uygulanan kaplama malzemeleri yani boyaların içinde bağlayıcı görevi gören malzemeler polimerik malzemelerdir. Bu malzemeler genellikle polimerizasyon reaksiyonunun 100 % tamamlanamamasından, oluşan bazı istenmeyen yan reaksiyonlar nedeni ile yada ham maddenin içindeki safsızlıklardan dolayı uçucu organik bileşikler içerirler. Boya iç cephelere uygulandığında bu bileşikler odaya geçerek oda havasının kalitesini olumsuz yönde etkilerler. Kapalı mekanlarda bu bileşiklerin solunması insan sağlığı üzerinde baş ağrısı, göz, burun ve boğazda tahriş, kuru öksürük, sürekli halsizlik ve yorgunluk, konsantrasyonda güçlük vb. gibi olumsuz etkilere sebep olurlar. Artan şikayetler ve bunun sonucu tüm dünyada oluşan bilinç, düşük oranda uçucu organik madde içeren malzemelerin üretimini ve seçimini , ayrıca bu bileşiklerin havaya geçiş hızını etkileyen parametrelerin ve havadaki konsantrasyonlarının belirlenmesini zorunlu kılmaktadır. Çevre dostu düşük oranda uçucu organik madde içeren malzemelerin üretimi ve seçimindeki başarı bu bileşiklerin havaya geçme hızınının hesaplanması ve dolayısıyla bu konuda geliştirilmiş olan matematik modellerin doğruluğu ile yakından ilgilidir.

Daha önce yapılan çalışmalar uçucu organik bileşiklerin havaya geçiş hızının bu bileşiklerin boya veya halı, perde, mobilya gibi diğer malzemeler içindeki difüzyonu tarafından kontrol edildiğini göstermiştir [Christiansson ve grubu , 1993; Roache ve grubu, 1994; Michele Low ve grubu, 1996]. Difüzyon kontrollü bu prosesin modellenmesinde gerekli olan en önemli parametre uçucu organik bileşiklerin bu malzemeler içindeki difüzyon katsayısıdır. Ancak bina malzemelerinin difüzyon katsayıları ile ilgili veriler literatürde oldukça sınırlıdır. Bu çalışmanın amacı ülkemizde oldukça yaygın bulunan sektörlerden biri olan boya sektörü için bu tür verilerin ölçülmesi, bu verilerin türetilen matematik model içinde kullanılarak boyada kalan monomerin havaya geçiş hızınının ve monomerin havadaki konsantrasyonunun hesaplanmasıdır.

Projede Organik Kimya A.Ş. tarafından üretilen iç ve dış cephe boya formülasyonunda bağlayıcı olarak kullanılan metilmetakrilat bütülaakrilat kopolimerinin içinde metilmetakrilat (MMA) monomerinin difüzyon katsayısı farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda ölçülmüştür. Deneysel ölçümler gravimetrik sorpsiyon yöntemi kullanılarak manyetik askılı terazi vasıtası ile gerçekleştirilmiştir. MMA'ın kopolimer içindeki difüzyon katsayısının konsantrasyon ve sıcaklıkla değişimini veren korelasyon elde edilmiştir. Bu korelasyon pratik olarak sanayici tarafından yada modelleme yapan kişiler tarafından kullanılabilir.

Bina içindeki değişik malzemelerden (boya, halı, perde, mobilya vb.) uçucu organik bileşiklerin havaya geçiş hızının belirlenmesi amacıyla farklı modeller geliştirilmiştir. Bu modeller empirik ve fiziksel modeller olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Empirik modellerde deneysel veriler matematiksel bir ifadeyle korele edilmiştir [Matthews ve grubu, 1987; Christianson ve grubu, 1993]. Empirik modeller basit olmakla birlikte uçucu bileşenin havaya geçiş mekanizmasının ne olduğu konusunda fikir vermezler. Ayrıca model sabitleri belli bir sistem için elde edildiğinden bu tür modeller farklı sistem veya koşullar için geçerli değildir. Fiziksel modeller uçucu bileşenin kütle transfer mekanizması üzerine geliştirilmişlerdir. Bu modellerin bir kısmında uçucu bileşenin havaya geçiş hızının yüzeydeki buharlaşma tarafından kontrol edildiği kabul edilmiştir [Dunn ve Tichenor, 1988; Axley, 1991; Clausen ve grubu, 1991; Tichenor ve grubu, 1991]. Diğer bir kısmında ise havaya geçiş hızının sadece malzeme içindeki difüzyon tarafından kontrol edildiği kabul edilmiştir [Dunn, 1987; Dunn ve Chen, 1992; Little ve grubu, 1994]. Bu çalışmada geliştirilen modelde literatürde varolan modellerin eksik kısımları giderilmiştir. Bu model uçucu bileşenin havaya geçiş hızının hem malzeme içindeki difüzyon, hem de yüzeydeki buharlaşma tarafından kontrol edildiğini kabul etmektedir. Malzemenin içindeki difüzyon davranışı sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak deneysel elde edilen korelasyon kullanılarak tanımlanmıştır. Model farklı koşullarda havanın içindeki MMA konsantrasyonunun hesaplanması için kullanılmıştır.

II. GELİŞME

2.1. Polimer-penetrant sistemlerinde difüzyon

Küçük moleküllerin (penetrant) polimer içerisindeki hareketi (difüzyonu) polimerizasyonun gerçekleştiği reaktörlerin çalışma verimliliğinin yanısıra, polimerik bazlı ürünün karakteristik fiziksel ve kimyasal özelliklerini de belirler. Penetrantın polimer içindeki difüzyonu tarafından kontrol edilen diğer işlemler ise şöyle sıralanabilir. Polimerlerin saflaştırılması, polimerin plastikleştiricilerle karıştırılması, polimerik bazlı filmlerin, köpüklerin oluşumu, yüzey kaplama malzemelerinin üretimi, membranların üretimi, kontrollü ilaç salım sistemleri vs. Tüm bu işlemlerin optimizasyonu ve işlemin gerçekleşeceği cihazların tasarımı için gerekli olan en önemli fiziksel özellik difüzyon katsayısıdır.

Küçük moleküllerin birbiri içindeki difüzyon davranışını tanımlayan pek çok teori mevcuttur. Ancak bu teoriler aynı moleküllerin uzun zincir yapısına sahip polimer içerisindeki difüzyon katsayısını hesaplamada kullanmak için yeterli değildirler.

Penetrantların polimer içerisindeki difüzyonu a) sıcaklık b) konsantrasyon c) polimerin morfolojik yapısı (çapraz bağlar, kristal yüzdesi gibi) gibi faktörlerle oldukça fazla değişim gösterirler. Bu nedenle verilen bir penetrant/polimer sistemi için belli sıcaklık ve konsantrasyonda ölçülen deneysel verilerin uygun bir teori ile birleştirilerek o sisteme ait empirik denklemlerin elde edilebilmesi oldukça önemlidir. Aşağıdaki kısımda bu amaçla geliştirilmiş olan ve bu projede elde edilen deneysel difüzyon katsayısı ölçümlerinin değerlendirilmesi için kullanılan "free volume" teorisinden söz edilecektir.

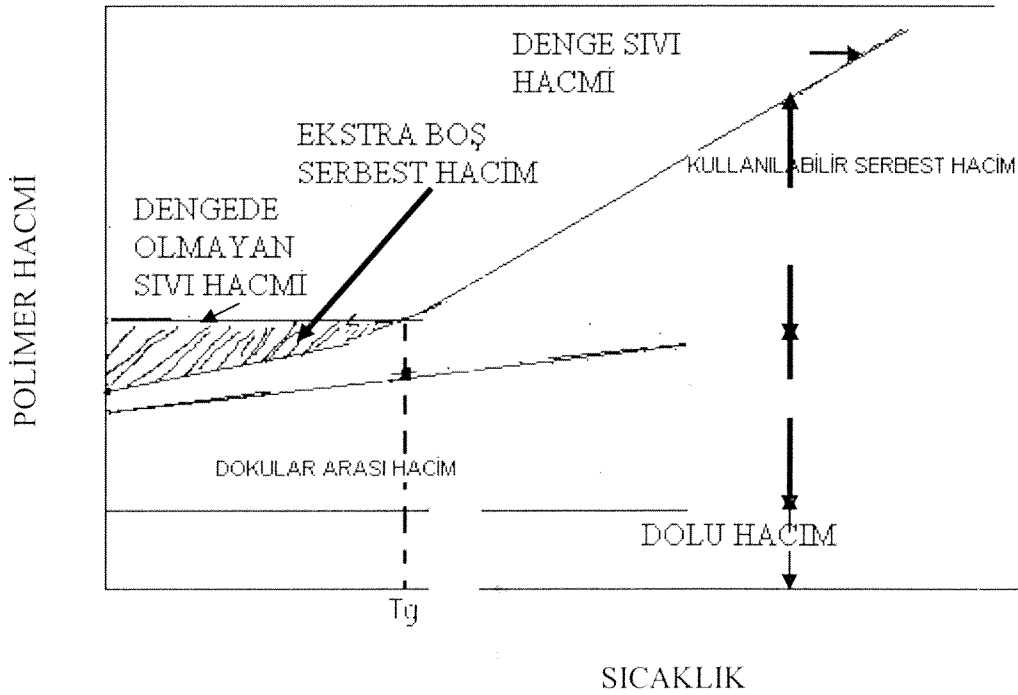
2.1.1. Boşluk Hacmi (Free Volume) Kavramı

Moleküler transportun sistemde varolan boşluk hacmi tarafından kontrol edildiği hipotezi ilk olarak Cohen ve Turnbull (1959) tarafından öne sürülmüştür. Bu hipoteze göre ideal bir sıvıyı temsil eden küresel moleküller boşluklar içerisinde bulunurlar. Bu moleküllerin hareket edebilmesi için a) yakınında atlayıp sığabileceği kadar bir boşluğun olması b) bu atlama hareketini gerçekleştirebilmesi için yeterli enerji seviyesine sahip olması gerekir. Boşluk hacmi kavramı daha sonra Vrentas ve Duda tarafından küçük moleküllerin makromoleküller içerisindeki difüzyonunu tanımlamak için geliştirilmiştir (Vrentas ve Duda, 1977a).

2.1.2. Vrentas ve Duda Free Volume Teorisi

Vrentas - Duda free volume teorisinde bir sıvının hacmi, moleküllerce doldurulan hacim ve moleküllerin arasında kalan doldurulmamış hacim (serbest/boşluk hacmi) olmak üzere ikiye ayrılır. İki molekül birbirlerine yaklaştıkça itici güçler ihmal edilemez hale gelir.

Bu yüzden bir sistem içerisindeki boşluk hacminin tamamı moleküler taşınım için eşit derecede kullanılabilir değildir. Rastgele ısıl dalgalanmalar yüzünden, bu serbest hacmin bir kısmı sürekli yeniden dağılım hareketi içerisinde. Moleküler taşınım serbest hacmin bu kısmında gerçekleştiği için bu kısım boş serbest hacim olarak adlandırılır. Şekil 2.1'den de görülebileceği gibi, serbest hacmin geriye kalan kısmı yani sürekli yeniden dağılım hareketinin içerisinde olmayan ve moleküler göç için de müsait olmayan kısmı dokular arası serbest hacim olarak adlandırılır. Vrentas ve Duda'nın serbest hacim teorisine göre, bir molekül en yakın komşu molekülce uygulanan çekim gücünü aşacak enerjiye sahipse ve yakınında yeterince büyük boşluk hacmi mevcutsa göç edebilir.



Şekil 2.1. Bir polimerin hacminin camı geçiş sıcaklığı (T_g) üstünde ve altında gösterdiği karakteristik davranışı

Vrentas ve Duda (1977b) sistemde mevcut boşluk hacmi enerjisinin Boltzman'ın olasılık fonksiyonları ile ifade edilebileceğini kabul ederek penetrantın polimer içerisindeki self-difüzyon katsayısı (D_1) için aşağıdaki ifadeyi geliştirmiştir.

$$D_1 = D_0 \exp \left[\frac{-E}{RT} \right] \exp \left[\frac{-\left(\omega_1 \hat{V}_1^* + \omega_2 \xi \hat{V}_2^* \right)}{\frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma}} \right] \quad (2.1)$$

Bu denklemde 1 penetrantı, 2 polimeri, ω ağırlık kesrini, E aktivasyon enerjisini, T sıcaklığı, R gaz sabitini, \hat{V}_i^* spesifik kritik boşluk hacmini, D_0 sabit eksponent faktörünü, ξ ise penetrant ve polimerin difüzyona katılan kısımlarının molar hacimlerinin oranını göstermektedir. Difüzyon için mevcut olan toplam boş serbest hacmin, \hat{V}_{FH}/γ , aşağıda gösterildiği gibi hem polimerden hem de penetranttan gelen katkıları vardır;

$$\frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma} = \frac{K_{11}}{\gamma} \omega_1 (K_{21} + T - T_{g1}) + \frac{K_{12}}{\gamma} \omega_2 (K_{22} + T - T_{g2}) \quad (2.2)$$

Denklem 2.2 de K_{11}/γ ve K_{21} penetranta ait, K_{12}/γ ve K_{22} ise polimere ait free volume parametrelerini göstermektedir. Self difüzyon katsayısı penetrantın homojen bir karışım içerisindeki hareket yeteneğini ölçer. Polimer-çözgen sistemleri genellikle konsantrasyon farkının mevcut olduğu şartlara maruz bırakılır. Bu şartlar altında penetrantın hareket yeteneği mutual-difüzyon katsayısı (D) tarafından ölçülür. Polimer-penetrant sistemlerinde mutual-difüzyon katsayısını hesaplayabilmek için Vrentas ve Duda (1977c) tarafından aşağıdaki denklem geliştirilmiştir.

$$D = \frac{D_1 \omega_1 \omega_2}{RT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1} \right)_{T,P} \quad (2.3)$$

Bu denklemde kimyasal potansiyel farkı $(\partial \mu_1 / \partial \omega_1)$ Flory-Huggins termodinamik teorisi kullanılarak (aşağıdaki kısımda verilen denklem 2.10) hesaplanınca D için en son aşağıdaki denklem türetilmiştir.

$$D = D_1 (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi \phi_1) \quad (2.4)$$

Bu denklemde ϕ hacim kesrini χ ise polimer ile penetrant arasındaki etkileşim parametresini ifade etmektedir. Aktivasyon enerjisi, E, penetrantın ağırlık kesri, ω_1 , 0.9'un altında olduğunda sabittir, bu nedenle denklem 2.1 aşağıdaki şekilde modifiye edilerek kullanılır.

$$D_1 = D_0^* \exp \left[\frac{-\left(\omega_1 \hat{V}_1^* + \omega_2 \xi \hat{V}_2^* \right)}{\frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma}} \right] \quad (2.5)$$

$$D_0^* = D_0 \exp \left[\frac{-E}{RT} \right] \quad (2.6)$$

2.2. Polimer-penetrant sistemlerinin termodinamiği

2.2.1. Flory-Huggins Teorisi

Tipik bir sorpsiyon deneyinin sonunda buhar fazındaki ve polimer içindeki penetrant dengeye ulaşırlar. Denge noktasında penetrantın bu iki fazdaki kimyasal potansiyelleri (μ) birbirine eşittir.

$$\mu_{penetrant}^{Vapor} = \mu_{penetrant}^{Polimer} \quad (2.7)$$

Kimyasal potansiyel aktiviteler (a_i) cinsinden ifade edilirse

$$\mu_i^{Vapor} + RT \ln a_i^{Vapor} = \mu_i^{Polimer} + RT \ln a_i^{Polimer} \quad (2.8)$$

ve buhar ve polimer fazları için aynı referans noktası seçilirse 2.7 numaralı denge koşulu aşağıdaki şekilde basitleştirilebilir.

$$\ln a_{penetrant}^{Vapor} = \ln a_{penetrant}^{Polimer} \quad (2.9)$$

Organik penetrantların polimer fazı içindeki aktivitelerini tanımlamak için en yaygın kullanılan model Flory ve Huggins tarafından geliştirilen modeldir [Flory, 1953]. Bu model polimer çözeltisini üç boyutlu bir geometri içine yerleşmiş küreler olarak tanımlar. Çözgen molekülleri tek bir küre, polimer ise zincir şeklinde birbirine bağlanmış küreler olarak kabul edilir. Bu teoriye göre çözgenin polimer fazındaki aktivitesi aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$\frac{\mu_S - \mu_S^0}{RT} = \ln a_{penetrant}^{polymer} = \ln(1 - \phi_p) + \left(1 - \frac{V_s}{V_p}\right)\phi_p + \phi_p^2 \chi \quad (2.10)$$

Bu denklemde V_s ve V_p penetrant ve polimerin molar hacimlerini göstermektedir.

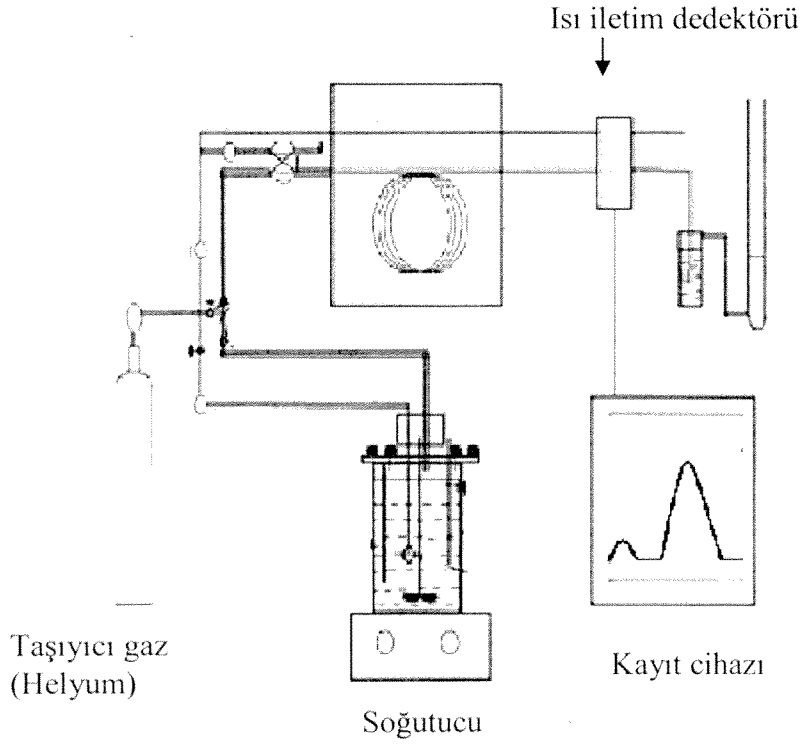
2.3. Polimer-penetrant sistemlerinde difüzyon ölçümü için kullanılan deneysel yöntemler / cihazlar

Polimer – penetrant sistemlerinin difüzyonunu ölçmek için ters gaz kromatografisi tekniği (Pawlish ve grubu, 1987), piezoelektrik kristal tekniği (Saby-Dubreuil ve grubu, 2001), ağırlık (McDowell ve grubu, 1998; Vrentas ve grubu, 1984) ve hacime dayalı sorpsiyon teknikleri gibi pek çok teknik geliştirilmiştir.

2.3.1. Ters gaz kromatografisi

Bu yöntemde polimer, kromatografik kolondaki hareketsiz fazı teşkil eder. Çözünecek olan madde buharlaştırılır ve kolon boyunca dolaşacak olan taşıyıcı gazın içerisine enjekte edilir. Çözünecek olan madde kolon boyunca hızla ilerlerken absorpsiyon vasıtasıyla polimerle etkileşim içerisine girer. Kolonun sonunda yer alan ısı iletim dedektörü ya da alev

iyonlaştırıcı dedektör kolonun içerisinde geçen molekülleri tanıyarak zamana bağlı bir kromatogram verir. Şekil 2.2’ de tipik bir ters gaz kromatografisi cihazının deney düzeneği görülmektedir. Çözünen maddenin kolon içindeki alıkonma süresi ve kromatografik pikin şekli (genişliği ve yüksekliği) polimer/penetrant sistemine ait difüzyon katsayısı ve penetrantın polimer içerisindeki çözünürlüğünün hesaplanmasında kullanılır.

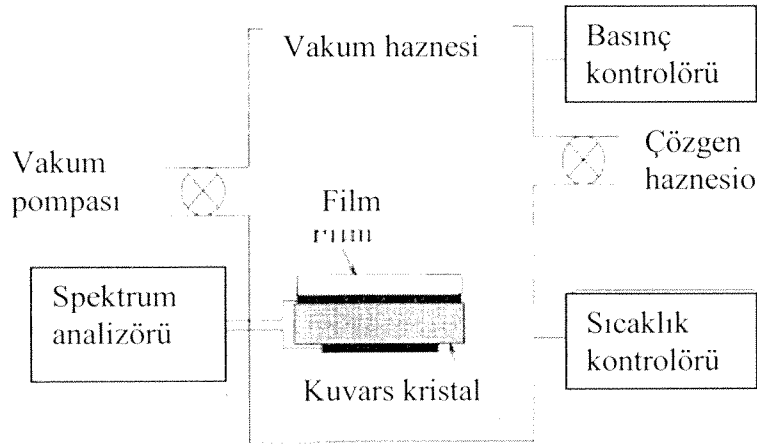


Şekil 2.2. Ters gaz kromatografisi sisteminin deney düzeneği

2.3.2. Piezoelektrik Kristal

Kuvars kristal rezinatörleri ince filmlerin ağırlıklarını tespit etmede kullanılan basit araçlardır. İnce bir film, kalınlık kesme rezinatörünün elektrotlarından birisi üzerine döküldüğünde filmin ağırlığının değişmesinden dolayı akustik rezonans sıklığı da değişir. Kristal frekansındaki değişim sorpsiyon olayının bir sonucudur. Soğurulan buhar miktarı ile frekansdaki azalma arasındaki ilişki ağırlık artışının az olduğu zamanlarda doğrusal olmaktadır. Bu yüzden sisteme gönderilen penetrantın sıcaklığındaki değişim çok küçük tutulur. Esas itibariyle, piezoelektrik kristal mikro seviyesinde ölçüm yapan çok duyarlı bir terazi gibi hareket eder. Bu yöntemle 10 MHz’ lik kristal kullanarak 10 nanogram kadar küçük ağırlıkların ölçülebilmesi mümkündür. [Saby-Dubreuil ve grubu, 2001]

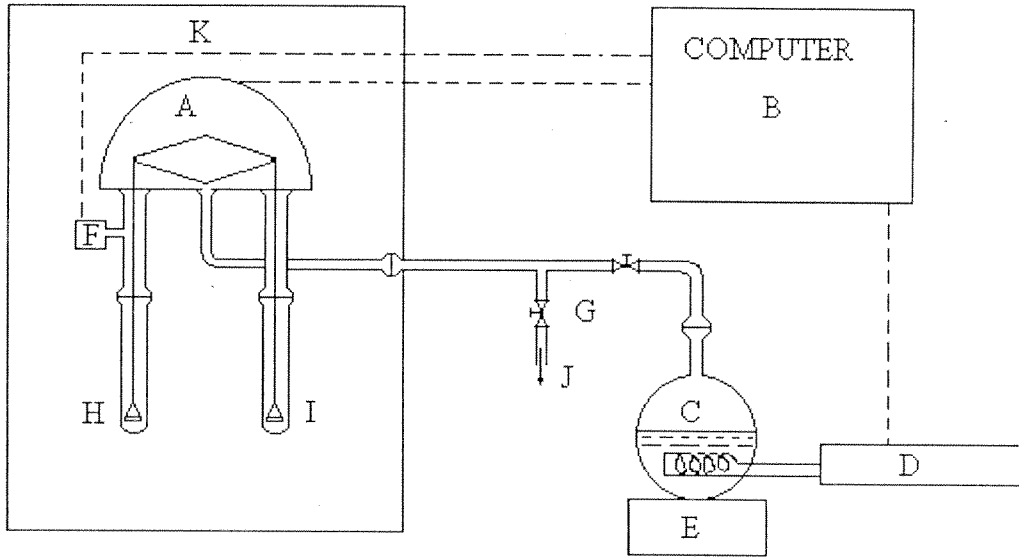
Şekil 2.3’de piezoelektrik kristal sorpsiyon sisteminin deneysel düzeneği görülmektedir. Kaplama işlemi yapılmamış kristalin frekansı vakum altında ölçülür. Ardından bilinen bir alan üzerinde bulunan kristalin üzerine hacmi bilinen polimer çözeltisi dökülerek kristalde polimer filminin birikimi sağlanır. Film kısmen kuruduktan sonra kristal, haznenin içerisine yerleştirilerek çok iyi şekilde kurutulur ve kaplaması yapılmış olan kristalin frekansı vakum altında ölçülür. Son olarak sabit sıcaklıktaki penetrant haznenin içerisine verilir ve frekans değeri zamana bağlı olarak kaydedilir. Bu deneysel teknikde kullanılan vakum haznesinin sıcaklık kontrollü ve çok temiz olması son derece önemlidir.



Şekil 2.3. Piezoelektrik kristal sorpsiyon sisteminin deneysel düzeneği
[Saby- Dubreuil ve grubu , 2001]

2.3.3. Cahn Elektronik Terazı

Şekil 2.4’ de görüldüğü gibi sabit hava banyosuna daldırılmış olan Cahn vakum elektronik terazi sistemi birbiriyle bağlantılı üç ana parçadan oluşmaktadır: Cahn elektronik terazi ağırlık tartım ünitesi, penetrant besleme sistemi ve kontrol sistemi. Penetrant buharı, buhar basıncının sıvının sıcaklığı ile kontrol edildiği bir sıcak su banyosu tarafından üretilmektedir. Buhar basıncı basınç göstergesi ile ölçülür ve analog sinyal istenilen buhar basınç ilişkisinin zamanın fonksiyonu olarak hesaplanabilmesi için programlanır. Bu sistemin en büyük dezavantajları sıcaklığın 55 °C’nin altıyla sınırlı olması ve terazinin organik penetrant buharından etkilenmesidir.



Çözgen besleme sistemi

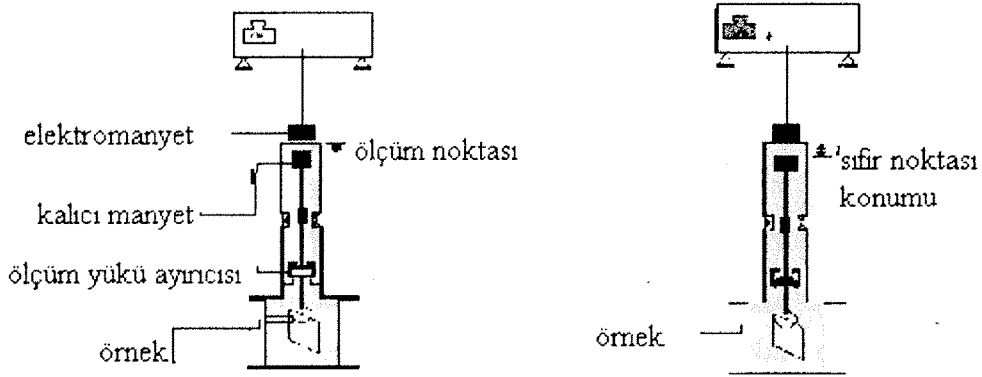
Şekil 2.4.: Cahn elektronik terazi sistemi [Vrentas ve arkadaşları, 1984]

A: Elektronik terazi B: Bilgisayar ve aksesuarları C: Solvent buharı hazırlama ünitesi D: Güç kaynağı E: Soğutucu ve manyetik karıştırıcı F: Basınç göstergesi G: Vakum vanaları H: Polimer örneği I: Dara ağırlığı J: Vakum pompası K: Sabit sıcaklık hava banyosu

2.3.3. Kuvars Yaylı Terazi

Sorpsiyon deneyleri için McBain yaylı terazisi yaygınca kullanılan bir cihazdır. İnce, özelliği her yerinde aynı olan bir polimer filmi kalibrasyonu yapılmış yayın ucuna yerleştirilir ve sabit basınç altında penetrant ile temas ettirilir. Penetrant polimer matrisi tarafından absorblandıkça yay üzerindeki yük artmaya başlar ve yay uzar. Polimerin içinde absorblanan penetrant miktarı nedeni ile yaydaki uzama katetometre yardımı ile ölçülür. Şekil 2.5'de tipik bir kuvars yaylı terazi sistemi görülmektedir. A ile gösterilen cam balon penetrant buhar deposu olarak kullanılır ve çok ağızlı cam borunun bir parçasıdır. Sıvı formundaki penetrant cam boruya gönderilmek üzere buharlaştırılmadan önce B ile gösterilen cam ampulün içerisinde depolanır. Diğer bir seçenek ise ampul yerine bir gaz borusunun çok ağızlı cam boruya bağlanması suretiyle sisteme gaz fazındaki penetrantı vermektir. C ile gösterilen havalandırma vanasının kullanım amacı sistemi ortam koşullarında havaya maruz bırakmaktır. Sistem vakum pompasına D ile gösterilen vana vasıtasıyla bağlıdır. E ile gösterilen su ceketli tank, örneği çevreleyen atmosferin sıcaklığını sabit tutmaya yarar. Cam boru ısıtma bandıyla sarılmıştır. Isıtma bandı ise sıcaklık kontrolü için çeşitli ototransformatörlere bağlıdır. Alternatif olarak sistem, sıcaklık kontrollü bir kutunun içerisine

ünitesi tarafından kontrol edilir. Tipik bir deney esnasında örneğe uygulanan net kuvvet örnekten teraziye manyetik askı vasıtası ile iletilir. Sistemde üç farklı konum mevcuttur. Kapalı pozisyonu, sıfır noktası ve ölçüm noktası. Terazi sıfır noktası konumunda olduğunda manyetik çubuk ile örnek birbirine bağlanmamıştır bu nedenle bu konumda sadece manyetik çubuğun ağırlığı ölçülür. Sıfır noktası konumu terazinin ölçüm esnasında bile kalibre edilebilmesine ve daranın alınmasına olanak sağlar. Sistem ölçüm konumuna geçtiğinde manyetik çubuk yukarı doğru bir kaç mm hareket eder ve çubuk ile örnek birbirine bağlanır ve örneğin ağırlığı kaydedilir. Sıfır noktasında ölçüm esnasında terazinin kalibrasyonunun yenilenebilmesi, özellikle uzun sürede dengeye ulaşan sistemlerde ölçümlerin doğruluk derecesinin artmasını sağlar.



Şekil 2.6. Manyetik askılı terazinin iç haznesi

2.4. Tipik Sorpsiyon Kinetik Davranışları

Genellikle tipik sorpsiyon deneyi sonuçları normalize edilmiş ağırlık artışının (herhangi bir anda polimerde absorblanan penetrant miktarının, $M_t - M_o$, dengede absorblanan miktara, $M_\infty - M_o$, olan oranı) $\frac{M_t - M_o}{M_\infty - M_o}$, zamanın kareköküne (\sqrt{t}) karşı çizilmesi sonucu elde edilen grafiklerle değerlendirilir. Sorpsiyon kinetikleri grafiklerde görülen şekillere bağlı olarak sınıflandırılır.

2.4.1. Fickian Tipi Sorpsiyon

Fickian tipi sorpsiyon klasik difüzyon teorisi ile tanımlanır ve bu tip kinetik davranış gösteren sistemlere ait sorpsiyon eğrileri $\left(\frac{M_t - M_o}{M_\infty - M_o}\right)$ 'a karşılık $t^{1/2}$ grafikleri)

aşağıdaki davranışları sergiler:

1. Sorpsiyon işleminin ilk basamaklarında, sorpsiyon eğrisi lineerdir.
2. Doğrusal kısmın üzerinde sorpsiyon eğrisi $t^{1/2}$ eksenine daima konkavdır.
3. Farklı film kalınlıklarında elde edilen deneysel veriler $\frac{M_t - M_o}{M_\infty - M_o}$ 'a karşılık $t^{1/2} / L$ grafiği ile değerlendirildiğinde tüm verilerin birbiri ile çakıştığı görülür.
4. Aynı sıcaklık değerleri için sorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri üst üste çakışırlar.

2.4.2. İki Basamaklı Sorpsiyon

İki basamaklı sorpsiyon genellikle anormal sorpsiyon olarak ifade edilir ve iki farklı kısımdan oluşur: a) hızlı gerçekleşen bir Fickian sorpsiyonu, b) yavaş gerçekleşen ve Fickian olmayan sorpsiyon. Sorpsiyon eğrisi başlangıçtan sabit bir seviyeye ulaşmaya değin Fickian'dır. Fakat Fickian sorpsiyonu için tipik bir durum olan doyma seviyesine erişmek yerine eğri Fickian olmayan kısma doğru uzanır. Son olarak doyma noktasına ulaşır.

2.4.3. Sigmoidal Sorpsiyon

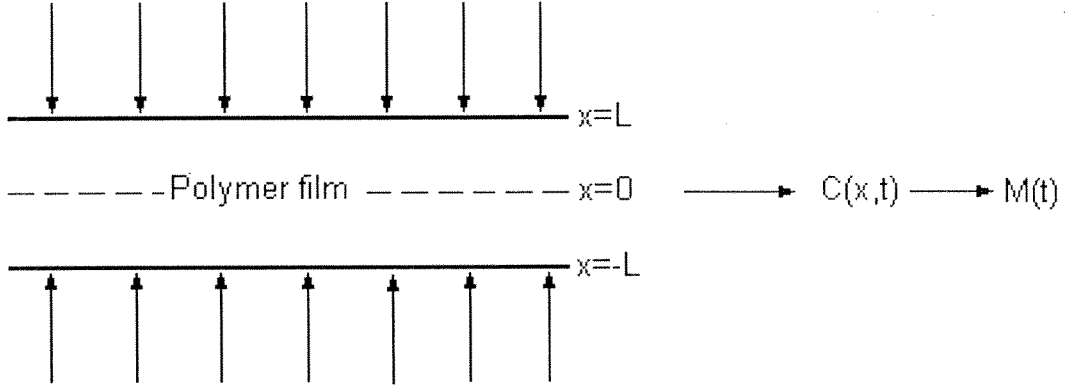
Sigmoidal sorpsiyon eğrileri S şeklindedir ve bir bükülme noktası gösterirler. Bu tip eğriler ya Fickian olmayan difüzyon davranışı yüzünden ya da film yüzeyinde dengeye yavaş bir biçimde ulaşılmasından dolayı gözlenirler.

2.4.4. Tip 2 Sorpsiyonu

Diğer bir Fickian olmayan sorpsiyon şeklide Tip 2 sorpsiyonudur. Tip 2 sorpsiyonunda zamana karşılık $\frac{M_t - M_o}{M_\infty - M_o}$ grafiği çizildiğinde tipik kütle değişim eğrisi doğrusal bir kinetik izlemektedir. Bu durumda polimer penetrant sisteminin difüzyon katsayısı Crank'ın basitleştirilmiş denkleminde dayanılarak oluşturulan sorpsiyon ya da desorpsiyon eğrisi kullanılarak hesaplanır.

2.5.Gravimetrik Sorpsiyon İşleminin Modellenmesi

Tipik bir diferansiyel sorpsiyon deneyinde $2L$ kalınlığındaki polimer örneği Şekil 2.7'de gösterildiği gibi her iki taraftan penetrant buharına maruz bırakılır.



Şekil 2.7. Sorpsiyon işleminin şematik görünümü

Sorpsiyon deneylerinde penetrant ile kastedilen polimerin yapısına nüfuz edebilecek, molekül ağırlığı düşük (monomerler, su buharı vb) maddelerdir. Örneğin ağırlığındaki artış yada azalış zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Penetrantın polimer filmi içerisindeki difüzyon katsayısını belirlemek için, zamana bağlı değişen sorpsiyon işlemi aşağıdaki varsayımlar kullanılarak modellenir :

- 1.Sorpsiyon işlemi izotermal koşullarda gerçekleşir
- 2.Gaz fazı tek bir bileşenden (penetrant) oluşurken, sıvı fazı (polimer fazı) penetrant ile polimerin oluşturduğu iki bileşenli bir karışımdır.
3. Polimer fazında herhangi bir kimyasal tepkime gerçekleşmez.
4. Sorpsiyon kinetiği Fiakian tipidir.
5. Sorpsiyon deneyleri boyunca her zaman için polimer-buhar fazı arayüzeyinde denge söz konusudur.
6. Sorpsiyon işlemi esnasında filmin kalınlığındaki değişim ihmal edilebilir düzeydedir.
7. Penetrantın film içindeki difüzyonu tek boyutludur.
8. Sorpsiyon deneyleri boyunca küçük adım aralıkları uygulandığı için filmin toplam ağırlığındaki değişim küçüktür. Bu nedenle penetrantın film içindeki difüzyon katsayısı sabit kalır.

Yapılan bu kabullerin ışığında, sorpsiyon işlemi aşağıda gösterilen denklemlerle tanımlanmaktadır:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

Penetrantın polimer içerisindeki konsantrasyonu, C, ilk başta her yerde aynıdır,

$$t=0 \rightarrow C = C_0 \quad (2.12)$$

t > 0 olduğu zamanlarda penetrantın yüzey(ler)deki konsantrasyonu sabittir ve denge konsantrasyonu, C_{eq}, değerine eşittir.

$$t > 0 \rightarrow x = \pm L \quad C = C_{eq} \quad (2.13)$$

2.11'den 2.13'e değin verilen denklemlerin analitik çözümü Crank tarafından verilmiştir [Crank,1975].

$$C(x,t) = -\frac{2C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} ((-1)^n - 1) \sin\left(\frac{n\pi}{L}\right) x e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt} \quad (2.14)$$

Denklem 2.14'ün x = -L'den x = +L'ye integralinin alınması aşağıda gösterildiği gibi boyutsuz olarak kütle değişimini veren bir ifadenin elde edilmesini sağlar.

$$\frac{M'_t}{M'_\infty} = \frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left\{-D(2m+1)^2 \pi^2 t / L^2\right\} \quad (2.15)$$

Crank [1975], zaman sıfıra giderken yani sorpsiyon işleminin başlarında denklem 2.15'in aşağıda ifade edildiği gibi basitleştirilebileceğini göstermiştir.

$$\frac{M_t - M_o}{M_\infty - M_o} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{L^2}\right)^{1/2} \quad (2.16)$$

Sorpsiyon işleminin başlarında yeterli deneysel veri toplanması halinde difüzyon katsayısı $\frac{M_t - M_o}{M_\infty - M_o}$ 'a karşılık t^{1/2} grafiğinin eğimini (S) bulmak suretiyle aşağıdaki denklemden

kolaylıkla hesaplanabilir.

$$D = \frac{\pi}{4} L^2 S^2 \quad (2.17)$$

2.6.Literatür taraması

Bu çalışmada manyetik askılı terazi adı verilen yeni tip bir gravimetrik sorpsiyon cihazı kullanılarak metilmetakrilat (MMA) ve bütalakrilat (BA)'dan oluşan akrilik kopolimer içerisinde metilmetakrilat monomerinin mutual difüzyon katsayısı ölçülmüştür. Bu akrilik kopolimer boya endüstrisinde büyük ölçüde tüketildiği halde literatürde bu kopolimer için difüzyon verisi yoktur. Pekçok araştırmacı monomerlerin ve çözügenlerin polimetilmetakrilat yada polibütülmetakrilat gibi homopolimerler içerisindeki difüzyon davranışını incelemiştir.

2.6.1.Akrilik Polimerlerde Difüzyon Çalışmaları

Karlsson ve grubu tarafından yapılan deneysel çalışmada 50 °C'de metil metakrilatın (MMA) polimetilmetakrilat (PMMA) içerisindeki difüzyon katsayısı ölçülmüştür (Karlsson ve grubu, 2001). Bu ölçümler MMA'ın PMMA içerisindeki konsantrasyonunun ağırlıkça 0 ile 100% olduğu aralıkta yapılmıştır. MMA'ın ağırlık kesri 1'e yakın iken bu değer 2.5×10^{-5} cm²/s iken kesir 0.1 olduğunda difüzyon katsayısı 1.97×10^{-13} cm²/s mertebesine düşmüştür. Aynı çalışmada polimerin camsı geçiş sıcaklığının konsantrasyona bağlı değişimini hesaplamak için bir korelasyon türetilmiştir. Buna göre saf PMMA'ın camsı geçiş sıcaklığı 119 °C iken , 50 °C'de MMA'ın ağırlık kesri 0.15'in üstünde olduğunda çözelti camsı bölgenin üstüne çıkmaktadır. Bu nedenle MMA'ın ağırlık kesri 0.15 ve altında olduğunda (camsı geçiş bölgesinde) aşağıdaki tabloda da görüldüğü gibi difüzyon katsayıları büyük değişim göstermektedir.

<u>MMA'ın ağırlık kesri , Ws:</u>	<u>D_{MMA-PMMA} (cm²/s)</u>
1	2.5×10^{-5}
0.595	6.0×10^{-6}
0.3	4.0×10^{-7}
0.21	5.2×10^{-9}
0.15	7.1×10^{-10}
0.1	1.97×10^{-13}

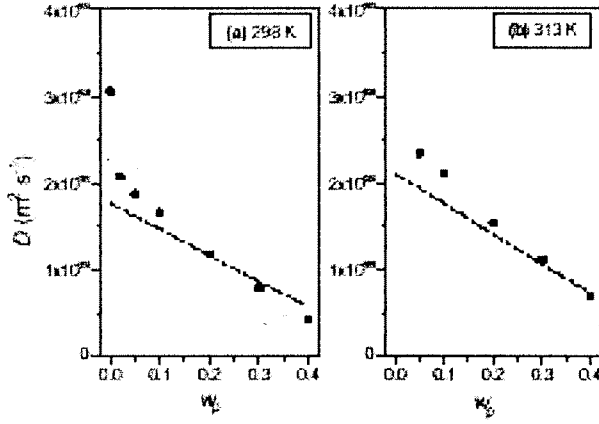
Tihminlioğlu ve Danner (1999) ters gaz kromatografisi yöntemini kullanarak 60 °C ile 100 °C sıcaklık aralığında poliakrilat içerisinde etil asetat (EA) ve 2-etil hekzil akrilat (2-EHA)'ın difüzyon katsayılarını ölçmüşlerdir. 3M firması tarafından üretilen bu polimerin camsı geçiş sıcaklığı -50 °C olarak ölçülmüştür.

<u>Solvent</u>	<u>T (°C)</u>	<u>Ws</u>	<u>D (cm²/s)</u>
2-EHA	60	0	9.53x10 ⁻⁹
EA	60	0	8.05x10 ⁻⁷
2-EHA	80	0	2.62x10 ⁻⁸
EA	80	0	1.47x10 ⁻⁶
2-EHA	100	0	5.38x10 ⁻⁸
EA	100	0	2.11x10 ⁻⁶

EA'nın poliakrilat içindeki difüzyon katsayısı 2-EHA'a göre 100 kat daha fazladır. Ancak her iki solvent içinde difüzyon katsayıları konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı olarak çok az değişim gösterir. Bunun sebebi ölçüm sıcaklıklarının polimerin camı geçiş sıcaklığının oldukça üstünde olmasıdır. Perez ve grubu (1999) 3 farklı ticari boyanın içerisinde suyun difüzyonunu ölçmüşlerdir. Metalin korozyondan korunmasını sağlamak için uygulanan bu boyaların içinde su difüzyonu ölçülerek kaliteleri arasında bir kıyaslama yapılmıştır. Su difüzyonu yüksek olan su bazlı akrilik boyaların solvent bazlı boyalara göre daha az koruma özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

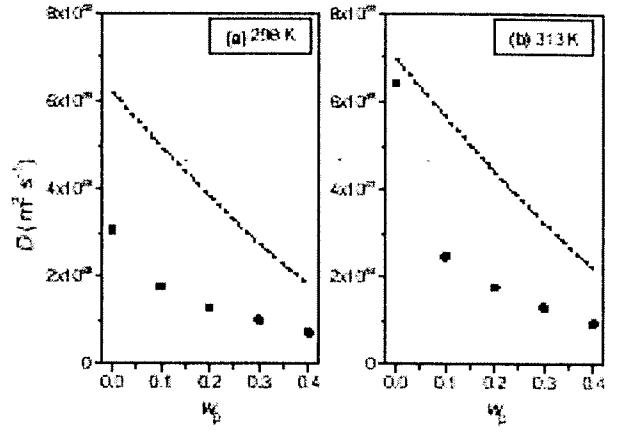
<u>Boya sistemi</u>	<u>D (cm²/s)</u>
Su bazlı akrilik boya	71.4x10 ⁻⁹
Organik solvent bazlı boya	6.5x10 ⁻⁹

Tonge-Gilbert [2001] Pulsed Field Gradient Nükleer Manyetik Rezonans (PFGNMR) yöntemini kullanarak metilmetakrilat ve bütülmetakrilat (BMA) monomerlerinin polibütülmetakrilat (PBMA) ve polimetilmetakrilat (PMMA) matrisleri içerisindeki self difüzyon katsayılarını ölçmüşlerdir. Şekil 2.8'den 2.11'e değin gösterildiği üzere deneysel veriler free volume teorisinden elde edilen değerlerle kıyaslanmıştır. Hesaplanan değerlerle deneysel olarak elde edilen difüzyon katsayıları arasındaki uyumluluk MMA- PMMA sistemi için iyi, MMA-PBMA sistemi için orta ve BMA-PBMA sistemi için çok zayıf olarak nitelendirilmiştir. Bu çalışmayı yürüten araştırmacılar hesaplanan difüzyon katsayıları ile deneysel verilerden elde edilenler arasındaki çelişkinin free volume teorisindeki enerji katkısının (aktivasyon enerjisi) eksikliğinden kaynaklandığını iddia etmişlerdir. Sonuç olarak, Tonge-Gilbert [2001] difüzyon katsayısını hesaplarken aktivasyon enerjisinin kullanılmasının teorik ve deneysel difüzyon katsayıları arasındaki uyumluluğu arttıracığına dair öneride bulunmuşlardır.

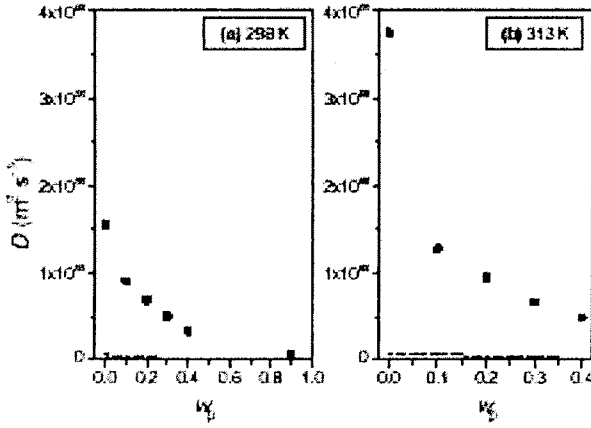


Şekil 2.8: PMMA içerisinde MMA için tahmin edilen (kesikli çizgi) ve gözlemlenen difüzyon katsayısı:

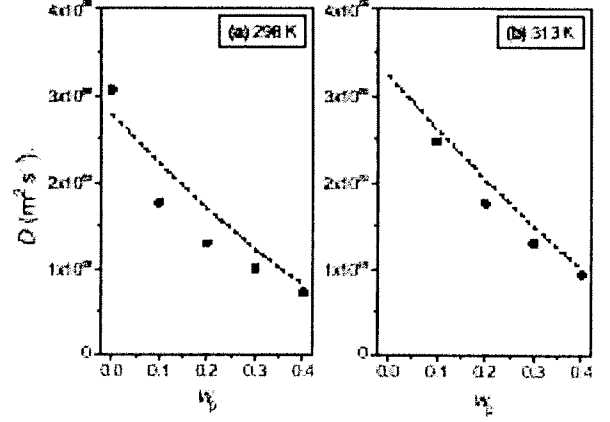
a) 298 K'de ; b) 313 K'de



Şekil 2.9: PBMA içerisinde MMA için tahmin edilen (kesikli çizgi) ve gözlemlenen difüzyon katsayısı a) 298 K'de; (b) 313 K'de

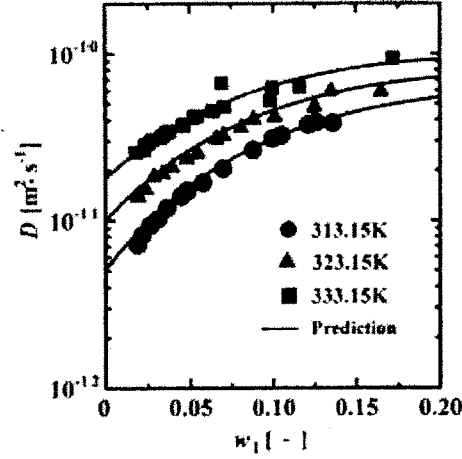


Şekil 2.10: PBMA içerisinde BMA için tahmin edilen (kesikli çizgi) ve gözlemlenen difüzyon katsayısı: a) 298 K'de ; b) 313 K'de



Şekil 2.11: $E^*=2$ kJ/mol'ü kullanarak PBMA içerisinde MMA için tahmin edilen (kesikli çizgi) ve gözlemlenen difüzyon katsayısı (tekli noktalar): a) 298

Kobuchi ve arkadaşları [2002] kuvars yaylı sorpsiyon cihazını kullanarak akrilik yapıştırıcı + asetat ester, akrilik yapıştırıcı + keton ve poli-2-etilhekzimetakrilat + keton sistemlerinin mutual difüzyon katsayılarını ölçmüşlerdir.



Şekil 2.12: Akrilik yapıştırıcı + propil asetat sistemi için deneysel ve tahmin edilen mutual difüzyon katsayılarının karşılaştırılması

Şekil 2.12 akrilik yapıştırıcı + propil asetat sistemi için teorik ve deneysel olarak ölçülen difüzyon katsayılarının uyum içinde olduğunu göstermektedir.

2.6.2. Manyetik Askılı Terazile Gerçekleştirilen Difüzyon Çalışmaları

Manyetik askılı terazi Japon bir grup olan Sato ve arkadaşları [2001] tarafından 313 K'den 373 K'ne uzanan sıcaklık aralığında ve 20 Mpa'a kadar olan basınç değerleri için karbon dioksit'in (CO₂) polivinilasetat (PVAc) içerisindeki çözünürlüğünü ölçmek için kullanılmıştır. Bu grup manyetik askılı terazinin yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta çözünürlük ve difüzyon ölçümleri için kullanılabileceğini göstermişlerdir.

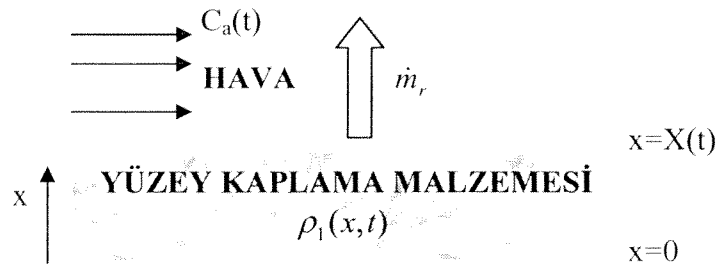
Sorpsiyon dengesi ve difüzyon katsayıları ölçümü için manyetik askılı teraziyi kullanan diğer bir grupta Mamaliga ve arkadaşlarıdır [2003]. Bu çalışmada metanol ve toluenin PVAc içerisindeki çözünürlüklerini ve difüzyon katsayılarını bulmak için 20 °C, 40 °C ve 60 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Flory-Huggins ve UNIFAC- FV modelleri kullanılarak çözünürlük verisi için bağıntı kurulmuş ve sonuçlar literatürde yer alan benzer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Metanol ve toluenin PVAc içerisindeki difüzyon katsayıları için ise termodinamik faktör kullanılarak ve kullanılmadan Vrentas ve Duda'nın free volume teorisinden yararlanarak bağıntılar bulmuşlardır.

2.8.Yüzey kaplamasından (boyadan) havaya monomer geçişinin modellenmesi

Yaşanan mekanlarda solunan havanın kalitesini gerek mobilya, halı ve perdelerden, gerekse duvar ve pencerelere uygulanan boyadan havaya geçen uçucu organik bileşikler (VOC) yakından etkilemektedir. Bu bileşikler baş ağrısı, göz, burun ve boğazda yanma ve tahrişler, kuru öksürük, yorgunluk ve halsizlik, konsantrasyonda güçlükler gibi pek çok olumsuz etkilere sebep olmaktadır (Kim ve grubu, 2001; Meininghaus ve grubu, 1999; Molhave, 1989; US EPA, 1990; WHO, 1989; Yang, 1999). Bu tür malzemelerden yayılan uçucu organik bileşikler insan sağlığı ve rahatının yanısıra verimliliği etkileyen ana unsur olduğu için bu bileşenlerin havaya yayılım karakteristiklerinin bilinmesi gerekir.

Bu çalışmada deneysel olarak ölçülen difüzyon katsayıları kullanılarak, yüzey kaplamasından (cephe boyasından) havaya monomer geçişi modellenmiştir. Projenin giriş kısmında da vurgulandığı gibi, monomerin boyadan havaya geçme hızının belirlenmesinde en gerekli olan en önemli parametrelerden birisi monomerin polimer içerisindeki difüzyon katsayısıdır. Bu çalışmanın amaçlarından birisi iç ve dış cephe boyasında bağlayıcı olarak kullanılan kopolimerin içinde metilmetakrilat difüzyon katsayısını ölçerek bu katsayının sıcaklık ve konsantrasyona göre değişimini veren ifadeyi elde etmektir. Çalışmanın ikinci amacı ise bu değerlerin geliştirilen model içinde kullanılması ve farklı koşullarda havadaki monomer konsantrasyonunun ve havaya geçiş süresinin belirlenmesidir.

Model denklemlerinin geliştirilebilmesi için aşağıdaki geometri kullanılmıştır.



Şekil 2.13: Monomerin yüzey kaplamasından havaya geçişinin şematik görünümü

İçinde monomer ve polimeri içeren iç cephe boyası duvar üzerine uygulanmış ve başlangıç kalınlığı L olarak ölçülmüştür. Aşağıdaki denklemlerde 1 monomeri, 2 ise polimeri göstermektedir. Başlangıçta monomerin boya içindeki konsantrasyonu homojendir ve bu değer ρ_{10} ile gösterilmektedir. Yüzey kaplamasının kalınlığı duvarın diğer boyutlarına göre

çok çok küçük olduğu için, kütle transferinin tek boyutlu ve x yönünde gerçekleştiği kabul edilmiştir. Bunun yanısıra, monomerin polimer içerisindeki difüzyonunun Fickian tip olduğu kabul edilmiştir. Aşağıdaki kısımlarda bu varsayımın doğru olduğu gösterilmiştir. Boya yüzeyi odanın içindeki hava ile temas halindedir. Oda sıcaklığının sabit tutulduğu ve boya içindeki monomerin havaya buharlaşmasından dolayı boyada herhangi bir sıcaklık değişimi olmadığı varsayılmıştır. Bu varsayımların ışığında monomerin boya içindeki konsantrasyonu, ρ_1 , aşağıdaki kısmi diferansiyel denklem tarafından ifade edilir.

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \right) \quad (2.18)$$

Bu denklemin çözümü için iki sınır koşulu ve birde ilk koşula ihtiyaç vardır. Bu koşullar aşağıdaki şekildedir.

$t=0$ anında monomerin boya içindeki konsantrasyonu uniform ve ρ_{1o} 'ya eşittir.

$$\rho_1(0, x) = \rho_{1o} \quad (2.19)$$

$x=0$ yani duvar boya arayüzeyinde monomerin kütle transferi gerçekleşmez. Diğer bir deyimle duvar monomere karşı geçirgen değildir. Bu durum aşağıdaki denklemle gösterilir.

$$x = 0 \quad \frac{\partial \rho_1}{\partial x} = 0 \quad (2.20)$$

$x=X(t)$ yani boya hava arayüzeyine difüzyon yoluyla ulaşan monomer yüzeyden havaya buharlaşarak geçer. Bu koşul aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$x = X(t) \quad - \left(D \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \right) - \rho_1 \frac{dX}{dt} = k_1^G (P_{1i}^G - P_{1b}^G) \quad (2.21)$$

Bu denklemde X filmin herhangi bir andaki kalınlığını, k_1^G monomerin kütle transfer katsayısını, P_{1i}^G ve P_{1b}^G sırayla monomerin film-hava arayüzeyindeki ve hava içindeki kısmi basınçlarını göstermektedir. Monomerin buharlaşması ile birlikte boya filminin kalınlığındaki azalma dX/dt aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$\frac{dX}{dt} = - \left[\frac{-D \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \hat{V}_1}{\left(1 - \sum_{i=1}^{N-1} \rho_i \hat{V}_i \right)} \right] \quad (2.22)$$

Denklem 2.22'de \hat{V}_1 monomerin spesifik hacmini ifade etmektedir. İdeal gaz kanunu kullanılarak monomerin havadaki kısmi basıncı ile konsantrasyonu (C_a) arasındaki ilişki aşağıdaki denklemle verilir.

$$P_{1b}^G = C_a R T \quad (2.23)$$

Havadaki monomer konsantrasyonundaki değişim boyadan havaya sürekli monomer geçişinden ve odanın havalandırılmasından kaynaklanmaktadır. Bu koşul aşağıdaki diferansiyel denklemle ifade edilir.

$$V \frac{dC_a}{dt} = \dot{m}_r - QC_a \quad (2.24)$$

Bu denklemde V odanın hacmini Q ise hava değişim hızını göstermektedir. Boyadan havaya geçen monomer miktarı (\dot{m}_r) aşağıdaki denklemle bulunur.

$$\dot{m}_r = k_1^G A(P_{1i}^G - P_{1b}^G) \quad (2.25)$$

III. DENEYSEL

3.1. Malzemeler

Bu çalışmada polimer olarak metilmetakrilat bütülaakrilat kopolimeri penetrant olarak ise metilmetakrilat (MMA) kullanılmıştır. Kopolimer Organik Kimya A.Ş. tarafından üretilmektedir ve MMA (CAS numarası 80-62-6) ile birlikte bu firma tarafından temin edilmiştir.

3.2. Film Hazırlama Yöntemi

Polimer örneği firmadan, hacimce %50 su ve %50 kopolimer içeren emülsiyon şeklinde temin edilmiştir. Örnek temiz ve pürüzsüz bir cam yüzeye dökülüp otomatik film aplikatörü (1133N) ile farklı kalınlıklarda (30-300µm) bıçaklar kullanılarak filmler hazırlanmıştır. Bu ıslak filmler sıcaklığı 40°C'ye set edilen etüve yerleştirilip, vakum uygulanmıştır. 30 dakika sonunda örnek içindeki suyun buharlaşıp kuru film haline geldiği gözlemlenmiştir. Oluşan polimer film 1 gün boyunca 125°C'deki etüvde vakum altında tutulmuştur. Daha sonra etüv sıcaklığı 140°C'ye çıkartılmış ve örnek sabit sıcaklık ve vakum altında 3 gün tutulmuştur. Son olarak polimer filmi cam yüzeyden ayırmak için sıcaklığı 40°C'ye ayarlanmış su banyosunda 2 dakika bekletilmiştir. Cam yüzeyden ayrılan polimer filmlerin dijital kumpasla (mikrometer) 20 değişik noktadan kalınlığı ölçülmüş ve bu verilerden ortalama bir kalınlık değeri hesaplanmıştır. Kalınlığın doğru bir şekilde ölçülmesi difüzyon katsayısının doğru hesaplanabilmesi için önemlidir (Difüzyon katsayısı kalınlığın karesiyle doru orantılıdır). Kumpasın yanısıra taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak da film kalınlıkları ölçülmüştür.

3.3. Karakterizasyon çalışmaları

3.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı polimer örneğinde ısı artışı ile birlikte oluşan tüm termal değişimleri ölçmek amacı ile kullanılmıştır. Bu analiz yönteminde kontrollü olarak sıcaklık değişimine tabi tutulan örnek ile referans madde arasındaki ısıtma hızlarının farkı ölçülür. Bu fark örneğin ısı kapasitesi ve entalpi değişimine dönüştürülür. DSC analizi esnasında alüminyum kap içine konulan 9 mg'lık polimer örneğinin sıcaklığı 30 °C'ye ulaşmaya kadar dakikada 1 °C , bu sıcaklığın üstünde dakikada 5 °C artırılmıştır. Deney, debisi 40ml/dakika olan azot ortamında Shimadzu DSC 50 cihazı kullanılarak yapılmıştır. TGA analizi esnasında alüminyum kap içine konulan 9.46 mg polimer örneğinin 30 ml/dakika

azot ortamında ağırlık değişimi kaydedilmiştir. Analiz Shimadzu TGA 51 cihazı ile yapılmıştır. 20 °C'den başlayan sıcaklık 10 °C'lik artırımlarla 600 °C'ye kadar çıkarılmıştır.

3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometresi (FTIR)

Polimerin içerisinde bulunan fonksiyonel grupları belirlemek amacı ile Fourier Infrared Spektrofotometresi (Shimadzu 8601 model) kullanılmıştır.

3.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Analizi

Metilmetakrilat ve n-butilakrilat monomerlerinden oluşan akrilik kopolimerin kompozisyonunu belirlemek amacı ile Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi kullanılmıştır. Bu amaçla film örneği, deuteriochloroform (CDCl₃) çözeltisi içinde çözülmüş ve Varian tipi spektrometre ile 400MHz, 302K'de spektrumu elde edilmiştir. Bu analizde spektral genişlik 6000Hz ve veri alma (acquisition) zamanı 3.729 saniyedir.

3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Difüzyon ölçümlerinde kullanılmak üzere hazırlanan filmlerin morfolojisini incelemek ve film kalınlığını ölçmek amacı ile taramalı elektron mikroskobu (Philips, XL-30SFG) kullanılmıştır.

3.4. Polimer/penetrant sisteminin free volume parametrelerinin belirlenmesi

Penetrantın polimer içerisindeki difüzyon katsayısını hesaplamada 2.4 nolu denklemi kullanabilmek için 10 parametrenin belirlenmesi gerekir. Bu parametreler K_{11}/γ , $K_{21}-T_{g1}$, K_{12}/γ , $K_{22}-T_{g2}$, \hat{V}_1^* , \hat{V}_2^* , χ , Do, E ve ξ 'dir. Aşağıda açıklanacağı gibi bu parametrelerin pek çoğu polimer yada penetranta ait veriler kullanılarak hesaplanabilir.

- \hat{V}_1^* ve \hat{V}_2^* : Kritik spesifik boşluk hacimleri polimer ve penetrantın 0 K'deki spesifik molar hacimlerine eşdeğerdir. 0 K'deki molar hacim Sugden (1937) ve Biltz (1934) tarafından geliştirilen grup katkı metodu kullanılarak hesaplanır .
- χ : Polimer –penetrant arasındaki etkileşim parametresi çözünürlük verileri (farklı aktivitelere polimerin içinde çözünen miktar) Flory Huggins teorisi içinde kullanılarak bulunur (Flory, 1953).

$$\frac{P_1}{P_1^o} = \phi_1 (\exp \phi_2 + \chi \phi_2^2) \quad (2.26)$$

Çözünürlük verilerinin bulunamaması durumunda polimer ve penetranta ait çözünürlük parametreleri (δ_1 ve δ_2) ile aşağıdaki empirik denklem kullanılarak da hesaplanabilir (Bristow ve Watson, 1958).

$$\chi = 0.35 + \frac{\tilde{V}_1}{RT} [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (2.27)$$

- c) D_0 , E , K_{11}/γ ve $K_{21}-T_{g1}$: Aktivasyon enerjisinin difüzyon üzerindeki etkisi çok yüksek penetrant konsantrasyonlarında önemlidir. Bu nedenle penetrantın ağırlık kesri 0.9'un altında olduğunda $E=0$ 'dır. Diğer parametreler solvante ait viskozite, η_1 , ve yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi verilerinin Dullien [1972] ve Vrentas-Duda [1977a] tarafından önerilmiş aşağıdaki denklem içinde kullanılması ile bulunurlar.

$$\ln\left(\frac{0.124 \times 10^{-16} \tilde{V}_c^{2/3} RT}{\eta_1 M_1 \hat{V}_1}\right) = \ln D_0 - \frac{\frac{\mathcal{W}_1^*}{K_{11}}}{K_{21} - T_{g1} + T} \quad (2.28)$$

K_{11}/γ ve $K_{21}-T_{g1}$ bulmak için denklem 2.28'in yanısıra aşağıdaki denklemde kullanılmaktadır.

$$\ln \eta_1 = A \exp\left(\frac{\frac{\mathcal{W}_1^*}{K_{11}}}{K_{21} - T_{g1} + T}\right) \quad (2.29)$$

- d) ξ : Free volume teorisi ile ilgili kısımda da belirtildiği gibi penetrant molekülü atlama hareketleri yaparak polimer içerisinde ilerler/yayınır. Penetrant molekülünün büyüklüğü ile atlamının boyutu ve dolayısıyla yayınım hızı (difüzyon katsayısı) arasında bir ilişki mevcuttur. Polimer çok uzun zincir yapısına sahip olduğu için difüzyona ancak belli bir kısmı katılır. ξ parametresi penetrant ve polimerin difüzyona katılan kısımlarının molar hacimlerinin oranına eşittir. Bu nedenle bu parametrenin polimer/penetrant sistemine ait difüzyon verileri kullanılarak hesaplanması gerekir.
- e) K_{12}/γ ve $K_{22}-T_{g2}$: Polimere ait free volume parametreleri, polimerin viskozitesi, η_2 , camsı geçiş sıcaklığı (T_{g2}) ile bunun 100 °C'de üstünde ölçülebilirse aşağıda denklemden elde edilebilir [Zielinski ve Duda, 1992].

$$\ln \eta_2 = \ln A_2 + \frac{\frac{\mathcal{W}_2^*}{K_{12}}}{K_{22} - T_{g2} + T} \quad (2.30)$$

Ancak polimerin viskozitesini camsı geçiş sıcaklığına yakın olan bölgelerde ölçmek oldukça zordur. Bu denklem yerine William Landel ve Ferry (WLF denklemi) tarafından geliştirilen kaydırma faktörünün (shift factor) sıcaklığa bağlı değişiminden öncelikle WLF sabitleri olan C_1 ve C_2 bulunur.

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_{Ref})}{C_2 + T - T_{Ref}} \quad (2.31)$$

Kaydırma faktörü “ a_T ” nin sıcaklığa bağlı olan değişimini bulmak için polimerin dinamik mekanik özelliklerinin ölçülmesi gerekir. Bu tip bir deneyde polimere sinüzoidal olarak değişim(osilasyon) gösteren stres uygulanır. Osilasyonun büyüklüğü /frekansı geniş bir aralıkta değiştirilir. Uygulanan frekanslarda kayıp modülü (loss modulus, G'') ve depolama modülü (storage modulus, G') ölçülür. Bu veriler tüm datalar birbiri ile çakışmıyaya kadar kaydırılır ve kaydırılan miktara bağlı olarak master eğri ve kaydırma faktörünün sıcaklığa bağlı olarak değişimi elde edilir. 2.31 nolu denklem içindeki C_1 ve C_2 WLF sabitleri farklı sıcaklıklarda belirlenmiş deneysel kaydırma faktörü değerleri kullanılarak bulunur. WLF sabitleri ile polimerin free volume parametreleri arasındaki ilişki aşağıdaki şekildedir (Williams ve grubu, 1955).

$$\frac{\mathcal{W}_2^*}{K_{12}} = 2.303(C_1)(C_2) \quad (2.32)$$

$$K_{22} = C_2 \quad (2.33)$$

3.5. Emülsiyonun kuruma kinetiğinin incelenmesi

Emülsiyon, çapı 10 cm olan alüminyum kapların içine homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Bu kaplar sıcaklığı ayarlanabilen Sartorius terazinin (MA100 modeli) içine yerleştirilmiş ve 40 °C ve 60 °C 'de kurumaya bırakılmıştır. Alüminyum kaplara konulan örneğin toplam ağırlığı, suyun hacimsel yüzdesi, su ve polimerin yoğunlukları kullanılarak kuruma öncesi örneğin içinde bulunan toplam su miktarı hesaplanmıştır.

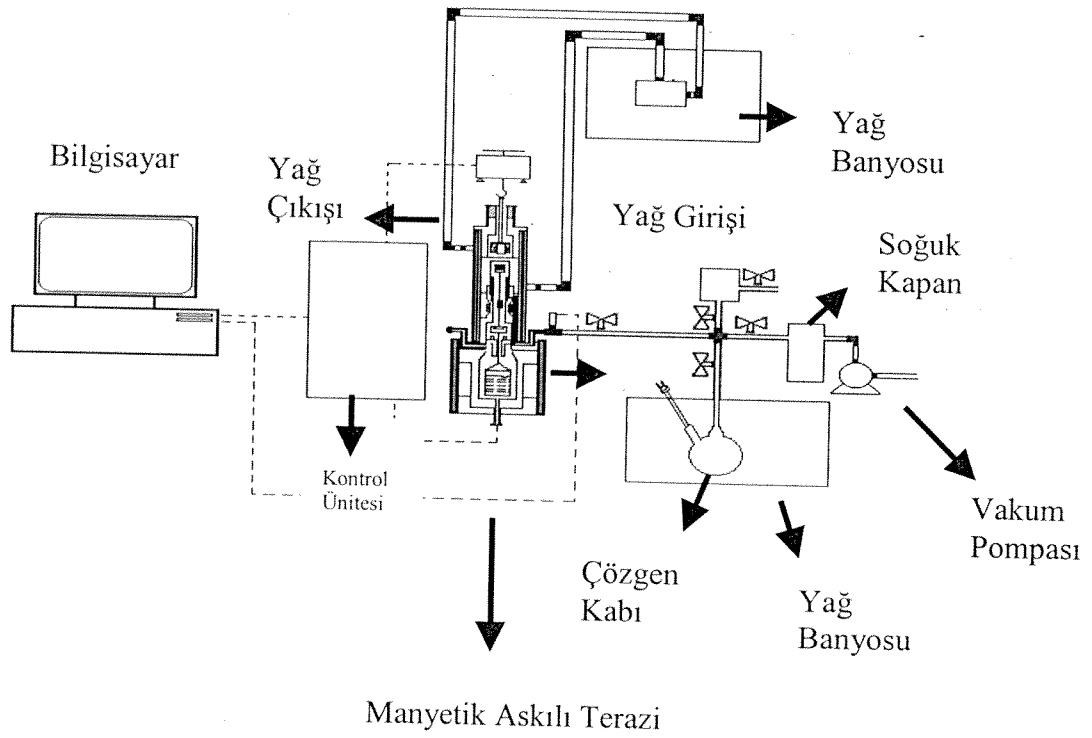
3.6. Deney düzeneği ve deneysel prosedür

Bu projede kullanılan ve Şekil 3.1'de gösterilen deneysel düzenek üç ana kısımdan oluşmaktadır; ana sorpsiyon kolonu, kontrol ünitesi ve yardımcı birimler (sabit sıcaklık banyoları, soğuk kapan, ısıtma bandı, reosta, vakum pompası, basınç ölçer ve küresel vanalar).

Ana sorpsiyon kolonu (ölçüm haznesi) yüksek basınç flanji ile çevrilidir. Polimer örneği bir sepetin içerisine konulur ve sepet askıda duran manyetik çubuğun ucuna takılır. Terazinin hassasiyeti 1 μ g , en fazla kaldırabileceği yük 5 g ve ölçümlerin tekrarlanabilirliği $\pm 2\mu$ g dir. Kolon 150 bar basınç ve 250 °C sıcaklığa kadar dayanabilir. Kolonun üst kısmı bakır krom zirkonyumdan yapılmıştır, iç yüzey ise altın kaplıdır. Alt kısım paslanmaz çelikten yapılmıştır. Bu iki kısım arasında kalan çelik ise altın kaplamalı metal contadır. Diğer bütün iç kısımdaki parçalar paslanmaz çelikten yapılmıştır. Kolonun etrafındaki çift tüplü termostat

akışkanın dolaşmasına ve kolon içerisindeki sıcaklığın sabit kalmasına olanak sağlar. Örnek tutucunun tam altına yerleştirilmek üzere kolona sokulan Pt 100 sıcaklık probu, kolondaki akışkanın sıcaklığını ölçer. Terazinin çalışması, aynı zamanda kütle ve sıcaklık değişimlerine dair ölçümleri de kaydeden bilgisayar yazılımı tarafından otomatik olarak kontrol edilmektedir.

Deneyde çalışılacak olan penetrant sıvı halde pyreksten yapılmış olan ve sabit sıcaklık banyosunun içine yerleştirilmiş olan bir cam kaba doldurulur. Sabit sıcaklık banyosu oda sıcaklığı ile banyoda kullanılan akışkanın kaynama noktası arasındaki değerlerde $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 'lik hata payı ile çalışır.



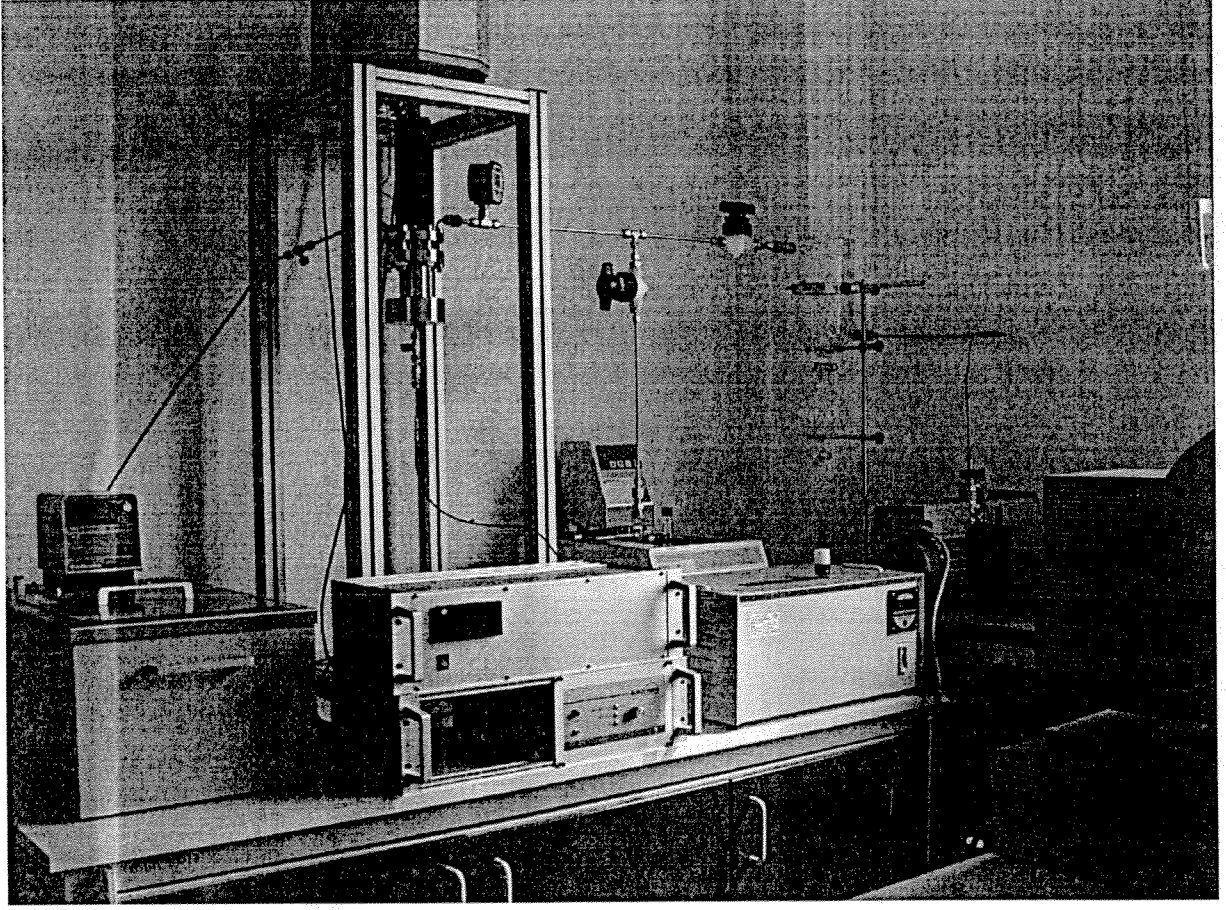
Şekil 3.1: Deney düzeneği

Penetrantın buhar basıncı % 0.25'lik kesinlikle vakumdan 1 atmosfere kadarlık bir basınç aralığında çalışan basınç göstergesi tarafından ölçülür. Penetrant buharının yoğunlaşmasını önlemek için buhar hattı üzerinde ısıtma bandı kullanılmıştır. Bantın ısıtma hızı %0.25'lik kesinlik sağlayan sıcaklık kontrolörü ile kontrol edilir.

Bütün tüpler paslanmaz çelikten ve çözgen buharına maruz kalan bütün vanalar da teflondan yapılmıştır. Vakum pompasının zarar görmesini önlemek için pyreksten yapılmış

olan bir soğuk kapan, kolon ile pompa arasına yerleştirilmiştir. Deney düzeneğinin dijital kamera ile çekilmiş fotoğrafı Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

Tipik bir absorpsiyon deneyinde ilk önce, örnek kolona yerleştirilir ve 10^{-4} mbar seviyesine kadar vakum sağlayabilen bir vakum pompası tarafından kolonun havası boşaltılır. Kolonun havasını tamamen boşaltmak ve sabit bir basınç değeri okuyabilmek için kolona en az 24 saat boyunca vakum uygulanır. Kolonda 24 saat içinde kararlı hal oluştuktan sonra deneye geçilir. Bu amaçla pyreks kap içinde bulunan sıvı penetrant kolon sıcaklığından daha düşük olan bir sıcaklığa ısıtılarak sıvı buhar dengesinin oluşumu sağlanır. Daha sonra penetrant buharının açılması suretiyle kolona gönderilir. Örneğin ağırlığındaki değişim zamana bağlı olarak bilgisayar tarafından kaydedilir ve dengeye ulaşıldığında vana kapatılarak kolona penetrant buharının gönderilmesi durdurulur. Kolon içine daha yüksek buhar basıncında penetrant gönderebilmek için sabit sıcaklık banyosunun sıcaklığı artırılarak yeni sıvı buhar dengesi elde edilir. İki deney arasındaki sıcaklık artışı düşük tutulmak suretiyle, her bir sorpsiyon deneyinde absorplanan miktarın da çok yüksek olmaması sağlanır. Böylece 2.ci kısımda 2.11 nolu denklemlerle verilen ve difüzyon katsayısının sabit kaldığı ve polimerin şişmediği varsayımına dayanan analitik çözümün geçerli olması sağlanır. Bu prosedüre penetrantın sıcaklığı kolon sıcaklığının 5°C altına ulaşınca kadar devam edilir. Her bir set deneyde zamana karşı ölçülen ağırlık değerleri denge durumunda elde edilen değerlere göre normalize edilir. Normalize edilmiş değerler 2.15 nolu veya 2.16 nolu denklem içinde kullanılarak difüzyon katsayısı elde edilir.



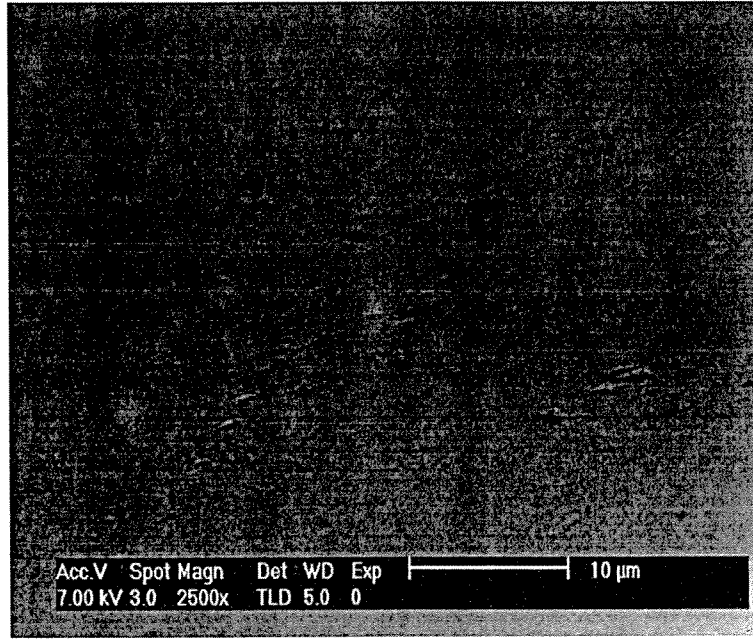
Şekil 3.2. Deneş düzeneği

IV. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.Filmlerin karakterizasyonu

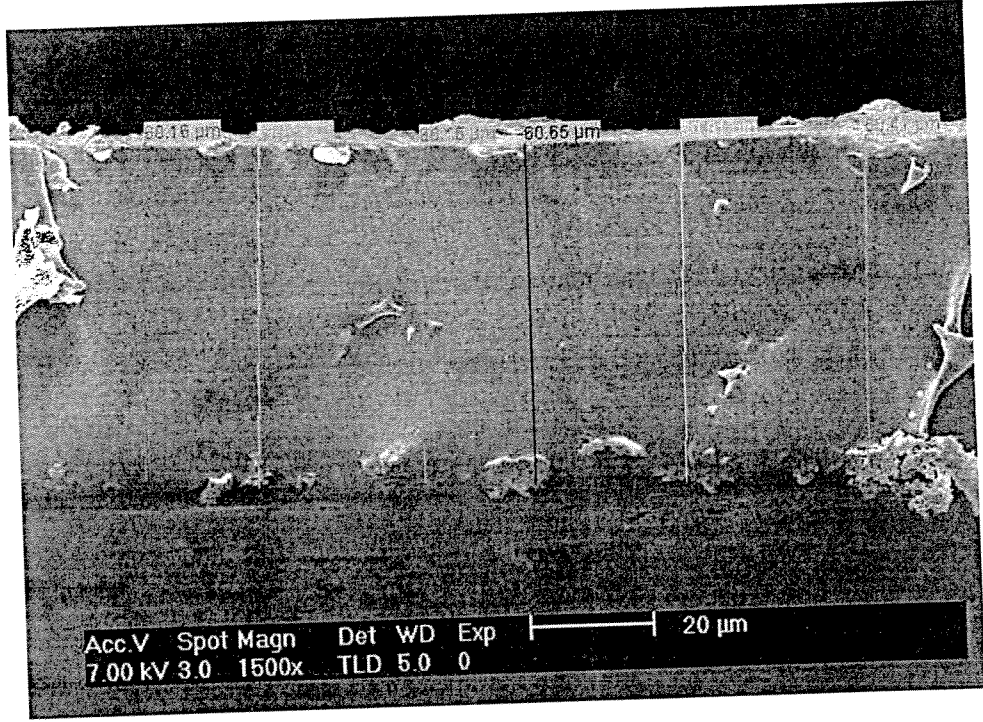
4.1.1. Filmlerin morfolojisinin incelenmesi kalınlıklarının ölçülmesi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) hem hazırlanan polimer filmlerinin yüzey morfolojilerini incelemek için, hem de polimer filminin ortalama kalınlığını hesaplamak için kullanılmıştır. Şekil 4.1'de yukarıdaki prosedüre göre hazırlanan polimer filmin yüzey alanı fotoğrafı görülmektedir. Buna göre polimer film yüzeyinin gözeneksiz olduğu ve difüzyon yolunun direk olarak polimer filminin kalınlığı boyunca olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil.4.1. Metilmetakrilat-bütülaakrilat kopolimer filminin SEM yüzey fotoğrafı

Şekil 4.2'de de yüzey fotoğrafı kullanılarak, hazırlanan bir filmin farklı noktalardan ölçülmüş kalınlıkları görülmektedir.



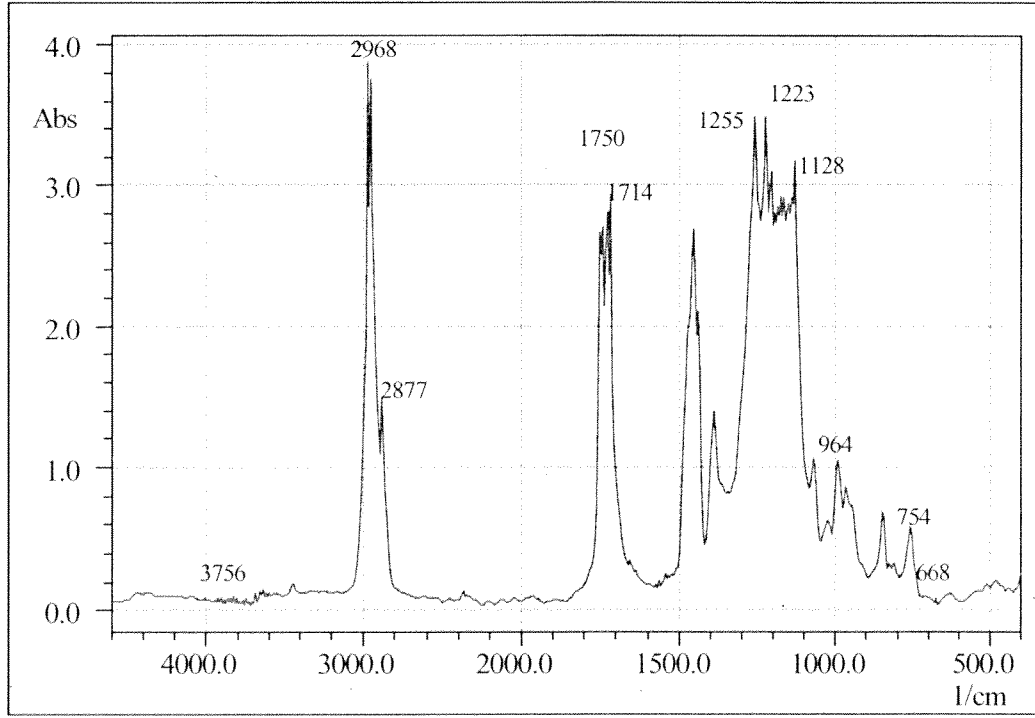
Şekil 4.2. Metilmetakrilat-butilakrilat kopolimer filminin SEM ile çekilmiş yüzey fotoğrafı kullanılarak ölçülmüş kalınlık değerleri

4.1.2. FTIR Spektroskopisi

Şekil 4.3'de polimerin F.T.I.R spektrumu görülmektedir. Bu spektruma göre polimerde bulunan fonksiyonel gruplar ve dalga sayıları aşağıda verilmektedir

Akrilik polimerler yapısında bulunan (C=O) ve (C-O) bağları nedeniyle ayırt edici özelliklere sahiptirler. Bu gruplar genellikle sırasıyla 1750 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} dalga boyları civarında pik verirler. Dolayısıyla Şekil 4.3'deki 1750 cm^{-1} dalga boyu C=O gerilmesini ve 1200 cm^{-1} civarındaki spektrum ise C-O gerilmesini göstermektedir. 3000 cm^{-1} altındaki dalga boylarında C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Alifatik CH_3 grupları, CH_2 gruplarına göre iki ya da 3 kat daha yoğun (intense) ve yaklaşık 80 cm^{-1} dalga boyu farkla birbirlerinden ayrılmışlardır. Bu özellik Şekil 4.3'de 2968 cm^{-1} dalga boylarında CH_3 kuvvetli asimetric gerilmeyi ve 2877 cm^{-1} dalga boylarında CH_2 gruplarını göstermektedir. $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki CH_2 deformasyonu ve CH_3 asimetric deformasyonları hemen hemen aynı pozisyonlarda gözükmektedir. 1456 cm^{-1} dalga boyundaki pik O- CH_3 deformasyonunu ve hemen yanındaki 1436 cm^{-1} pik ise O- CH_2 deformasyonunu vermektedir. O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ deki CH_2 yerine O-sec-butyl gelirse O- $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_3$ 1400 cm^{-1} bandda kaybolur ve CH_3 yaklaşık 1380 cm^{-1} 'lerde absorplar. Şekil 4.3'de gözükken pik bu özellikten kaynaklanan bir

piktir. Son olarak 3400-3750 cm^{-1} bandındaki küçük dalgalanmalar kullanılan polimer filmin içinde çok azda olsa su moleküllerinin kaldığını göstermektedir.

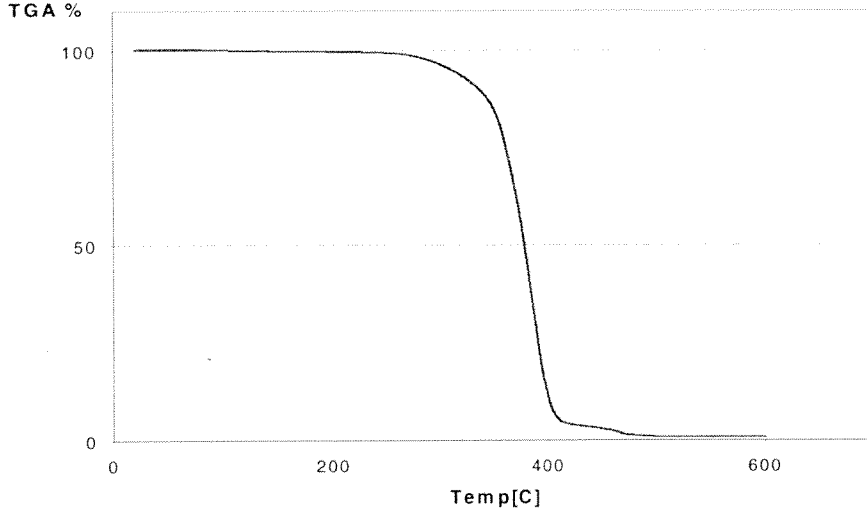


Şekil 4.3. MMA-BA kopolimerin FTIR spektrumu

4.1.3. Termal Analiz Çalışmaları

4.1.3.1. TGA Analizi

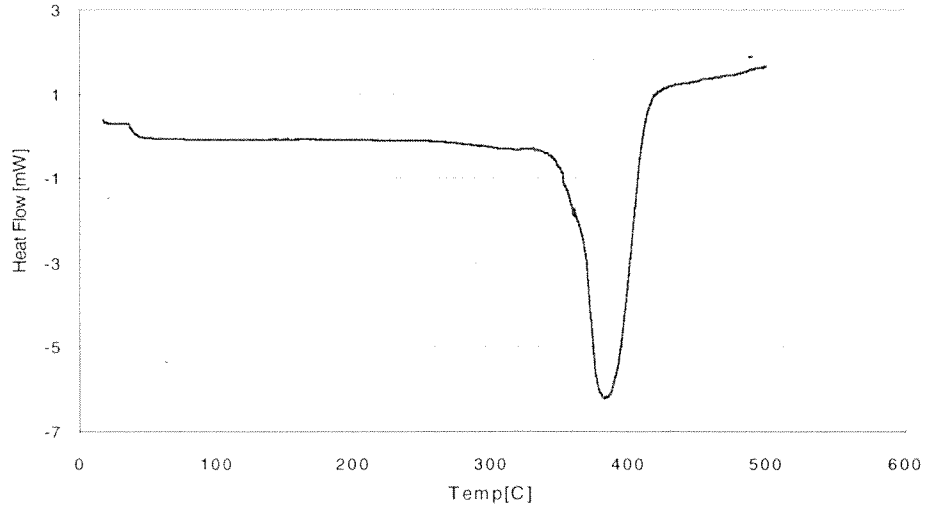
Şekil 4.4'de polimerin TGA eğrisi görülmektedir. Bu şekle göre sıcaklık 100 °C'nin üstüne çıktığında örnek ağırlık kaybetmeye başlamaktadır. 100 °C ile 200 °C arasında polimerde eser miktarda kalan su ve reaksiyona girmeyen metilmetakrilat ve butil akrilatın tamamı uçmaktadır. 200 °C ile 300 °C arasında %2 oranında madde kaybı olmaktadır. Sıcaklık 500 °C'ye ulaştığında polimerin hemen hemen tamamı kaybolmuştur. Diğer bir deyimle polimer 400 °C'nin üstünde tamamen bozunmuştur.



Şekil 4.4. MMA-BA kopolimerinin TGA eğrisi

4.1.3.2. DSC Analizi

Şekil 4.5 20 °C ile 500 °C arasında ısıtılan örneğin DSC eğrisini göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda örneğe verilen enerji miktarındaki değişim referans maddeye göre çok az düzeydedir ve ısı akış eğrisi sabit bir değerde kalır. Örnek camsı geçiş bölgesine ulaştığında ısı kapasitesinde ani bir değişim olur ve eğri daha düşük bir ısı akış değerine ulaşır. Şekil 4.5'den görülebileceği gibi ısıtma eğrisinin eğimi 35 °C ile 41 °C arasında ani bir değişim gösterir ve bu değişimden örneğin camsı geçiş sıcaklığı 40.9 °C olarak ölçülmüştür. Camsı geçiş sıcaklığının üstünde yaklaşık 320 °C'ye kadar polimerin yapısında başka herhangi bir değişim olmadığı için verilen enerji miktarı sabit kalmıştır. Sıcaklık 320 °C'nin üstüne çıktığında referans maddeye göre polimere ısı akışı hızla artmış ve polimerin bozunmasına bağlı olarak negatif bir pik elde edilmiştir. Bu pikin başlangıç ve bitiş noktaları olarak seçilen 343.8 °C ile 418.4 °C arasında çizilen doğrunun altında kalan alandan polimerin bozunma ısısı -73.01 cal/g olarak hesaplanmıştır. Özet olarak TGA ve DSC analiz sonuçları metil metakrilat ve butil akrilattan elde edilen kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının 40.9 °C olduğunu, madde kaybının olmadığı bölgede herhangi bir erime piki gözlenmediği için polimerin amorf yapıda olduğunu ve 383 °C'de bozunduğu göstermiştir.

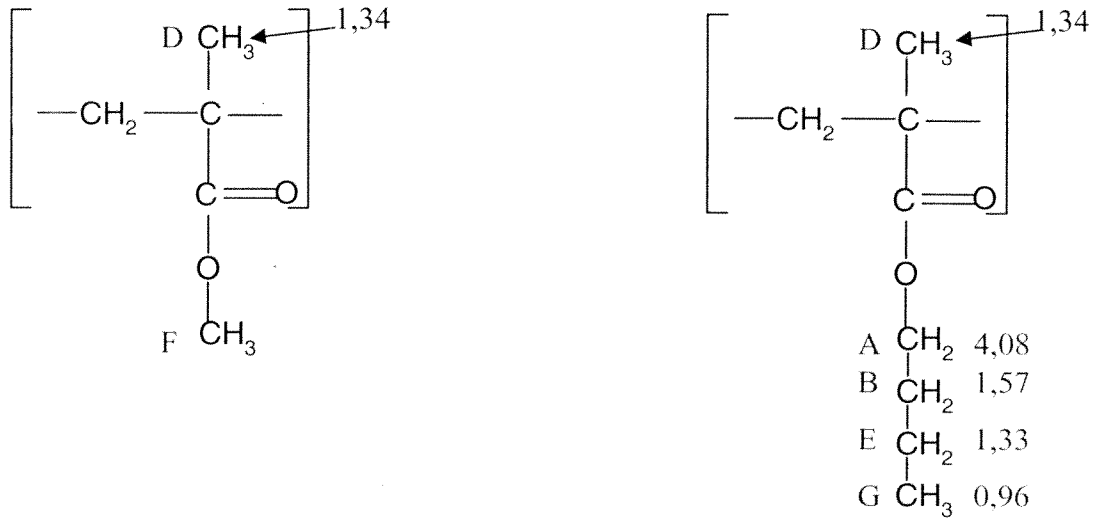


Şekil 4.5.: MMA-BA kopolimerinin DSC eğrisi

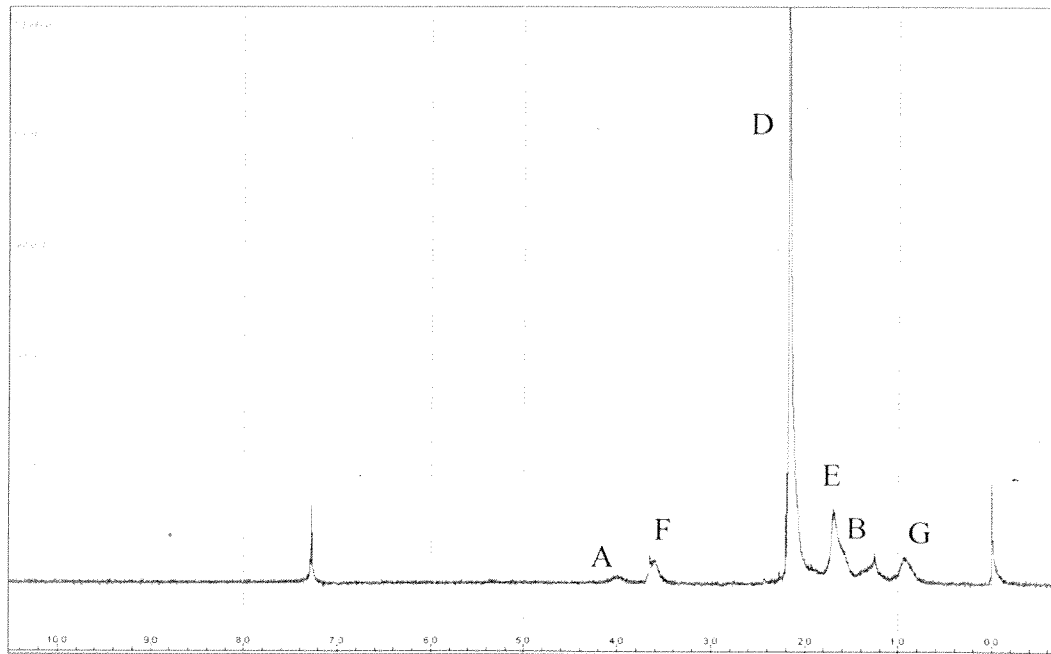
4.1.4. NMR Spektroskopisi

Molekül yapıları Şekil. 4.6'da gözüken metilmetakrilat ve n-bütülaakrilat monomerlerinden oluşan akrilik kopolimer kompozisyonunu bulmak için Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi kullanılmıştır ve sonuç Şekil 4.7'te verilmektedir. Oldukça zor toplanan 0.5-2.5 ppm arasında oluşan NMR çizgileri alkil metilen ve metil protonlarını göstermektedir. 3.6 ve 3.9 ppm'de gözüken NMR pikleri sırasıyla metilmetakrilatın $-OCH_3$ methoxy grubunun 3 protonunu ve bütülaakrilatın $-OCH_2$ metilen grubunun 2 alkoxy protonunu göstermektedir. Buna göre, bu iki NMR piklerinin nispi (relative) alanları 3 ve 2'ye bölünürse kuantitatif olarak kompozisyon analizi doğru sayılmış olur. Şekil 4.7'te elde edilen spektrumdan sözkonusu iki alanı kullanarak denklem 4.1 yardımıyla MMA ve BA monomerlerinin kopolimer içindeki kütlece yüzde oranı sırasıyla %19.7 ve %80.3 olarak hesaplanmıştır.

$$\%MMA = \frac{A_{3,6 \text{ ppm}} / 3}{A_{3,6 \text{ ppm}} / 3 + A_{3,9 \text{ ppm}} / 3} * 100 \quad (4.1)$$



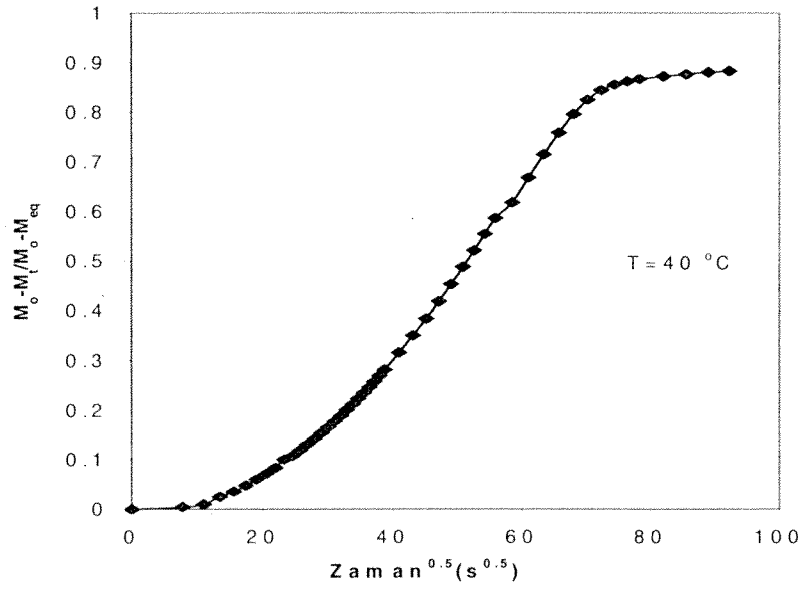
Şekil 4.6. Metilmetakrilat ve bütillakrilatın moleküler yapıları



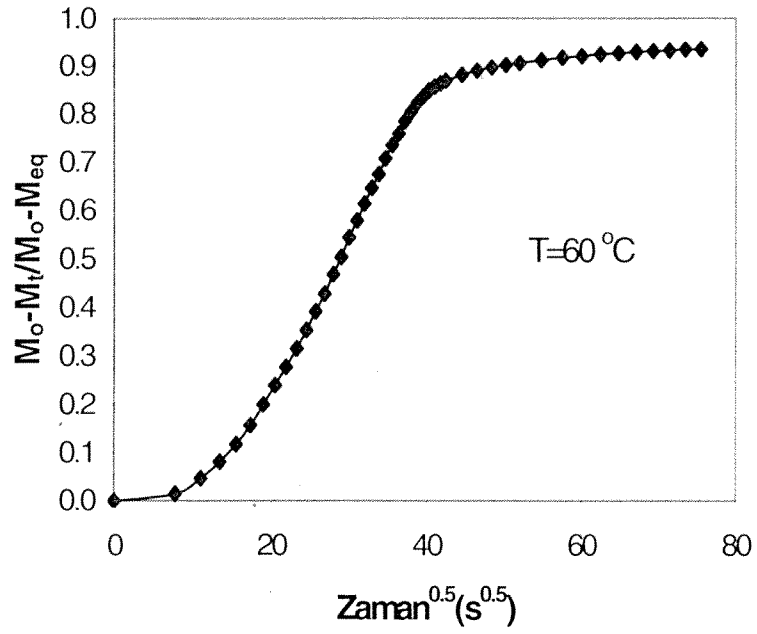
Şekil 4.7: MMA-BA kopolimerinin ¹H NMR spektrumu

4.2. Emülsiyonları kurutma çalışmasının sonuçları

Deneyde kullanılan emülsiyon ilk başta hacimsel olarak %50 oranında su % 50 oranında polimer içermektedir. Polimer küresel tanecik şeklinde olup suyun içinde düşmeden, çökmeden askıda durmaktadır. Bu taneciklerin ortalama çapını belirlemek amacı ile emülsiyon %0.001 oranında seyreltilmiş ve Malvern marka Zetasizer 3000 HSA cihazı kullanılarak polimer tanelerinin ortalama çapı 181 nm olarak belirlenmiştir. 40 °C ve 60 °C'de elde edilen kuruma eğrileri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görülmektedir. Grafiklerin y eksenini suyun dengeye ulaşma oranını göstermektedir. Kurumanın başlamasıyla birlikte boşluklardaki su hızla yüzeye ulaşmakta ve yüzeyden de buharlaşmaktadır. Kurumanın ilk başlarında suyun emülsiyondan uzaklaşması yüzeydeki buharlaşma tarafından kontrol edilmektedir. Şekil 4.8 ve 4.9'dan da görülebileceği gibi 1.5 saatlik kurumanın sonunda 40 °C ve 60 °C'de kurutulan filmlerden %85 ve %93 oranında su uzaklaşmıştır. Aynı sürenin sonunda 60 °C'de kurutulan filmde daha fazla su kaybının olması suyun difüzyon katsayısının sıcaklıkla eksponansiyonel olarak artmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde latex filmlerin kurutulması sonucu film oluşumu üç ayrı aşamada incelenmiştir (Ming ve arkadaşları, 1995, Toussaint ve De Wilde, 1997). 1. Suyun buharlanması ve polimer yoğunluğunun artması ile birlikte taneciklerin birbirine yaklaşması ve daha fazla hareket edememesi 2. Küresel olan polimer taneciklerinin arasındaki suyun buharlaşmaya devam etmesi ve arayüzey ve kapılar kuvvetlerin etkisi altında taneciklerin deformasyonu 3. Sıkıştırılan polimer taneciklerinin birbiri içine difüzyonu sonucu film oluşumu . Terazide kısmen kurutulan filmler 5 gün boyunca 65 °C lik etüvde tutulduktan sonra taramalı elektron mikroskopu ile resimleri çekilmiştir. Bu resimler kurutma deneylerinin başında kullanılan örnekte varolan latex taneciklerinin 5 günlük kurutmanın sonunda artık görülemediğini göstermiştir. Diğer bir deyimle yukarıdaki mekanizmada belirtilen aşamalara paralel olarak bu partiküller birbiri içinde difüze ederek uniform bir film yapısı oluşturmuşlardır.



Şekil 4.8. % 50 su % 50 polimer içeren emülsiyonun kuruma eğrisi ($T=40\text{ }^\circ\text{C}$).



Şekil 4.9. % 50 su % 50 polimer içeren emülsiyonun kuruma eğrisi ($T=60\text{ }^\circ\text{C}$).

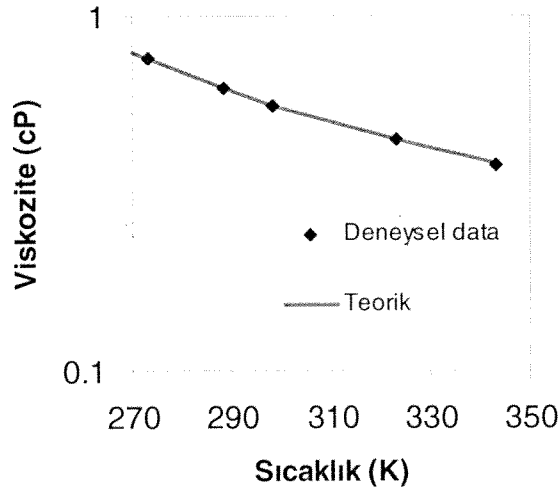
4.3. Polimer/penetrant sisteminin “free volume” parametrelerinin belirlenmesi

4.3.1. Penetrantın “free volume” parametrelerinin belirlenmesi

Metil metakrilata ait “free volume” parametreleri olan K_{11}/γ ve $K_{21}-T_{g1}$ değerlerini hesaplamak için Riddle (1954) tarafından 270 K ile 350 K arasında ölçülmüş olan viskozite değerleri kullanılmıştır. Bu amaçla nonlinear bir denklem olan 2.29 nolu denklemden hesaplanan değerler ile deneysel değerlerin arasındaki farkların karelerinin toplamı minimize edilmiş ve bu denklemdeki bilinmeyen üç parametrenin değerleri aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

$$A = 0.086538 \quad \frac{\hat{V}_1^*}{K_{11}} = 332.63 \quad K_{21} - T_{g1} = -120.2$$

Bu değerlerden $\hat{V}_1^* = 0.87 \text{ g/cm}^3$ $\frac{K_{11}}{\gamma} = 2.6155 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{g.K}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. 2.29 nolu denklemden hesaplanan viskozite değerleri ile deneysel viskozite değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.10’da nokta ile gösterilen deneysel viskozite değerleri ile denklem 2.29’dan hesaplanan ve çizgi ile gösterilen teorik viskozite değerlerinin karşılaştırılması gösterilmiştir. Teorik ve deneysel viskozite değerlerinin birbiri ile aynı olması penetranta ait free volume parametrelerinin doğru bir şekilde hesaplandığını göstermiştir.

4.4.2. Polimerin “free volume” parametrelerinin belirlenmesi

a) \hat{V}_2^* : Polimetilmetakrilat (PMMA) ve polibütülaakrilata (PBA) ait \hat{V}_2^* değerleri ve kopolimerin NMR yönteminden belirlenen kompozisyonu kullanılarak kopolimere ait \hat{V}_2^* değeri aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\hat{V}_2^*|_{kopolimer} = x_{MMA}\hat{V}_2^*|_{PMMA} + x_{BA}\hat{V}_2^*|_{PBA} \quad (4.2)$$

Denklem 4.1’den hesaplanan ağırlık kesirleri mol kesirlerine dönüştürüldüğünde [$x_{MMA}=0.24$ $x_{BA}=0.76$] ve $\hat{V}_2^*|_{PMMA} = 0.789 \text{ cm}^3 / \text{g}$ $\hat{V}_2^*|_{PBA} = 0.843 \text{ cm}^3 / \text{g}$ değerleri kullanıldığında kopolimere ait değer $\hat{V}_2^*|_{kopolimer} = 0.83 \text{ cm}^3 / \text{g}$ olarak hesaplanmıştır.

b) K_{12}/γ ve $K_{22}-T_{g2}$:

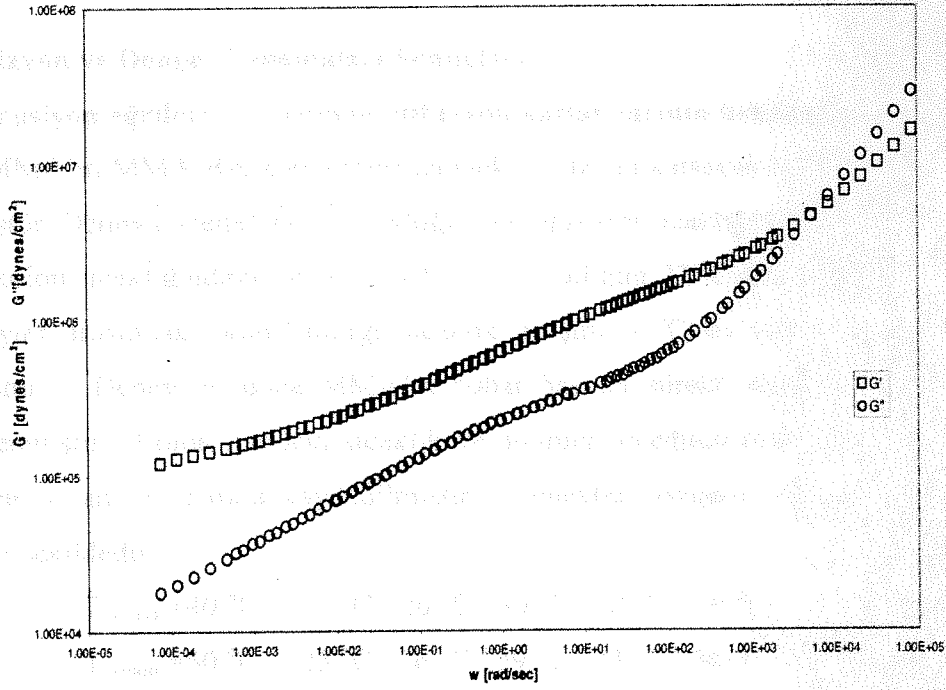
Polimerin farklı frekanslarda ölçülmüş kayıp modül (loss modulus, G'') ve depolama modülü (storage modulus, G') değerleri Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmektedir. Bu değerler kullanılarak elde edilmiş olan master eğri ve kaydırma faktörünün sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de görülmektedir.

Tablo 4.1. Kopolimerin 50 °C, 75 °C ve 100 °C'de farklı frekanslarda ölçülmüş kayıp modül (G') ve depolama modülü (G'') değerleri

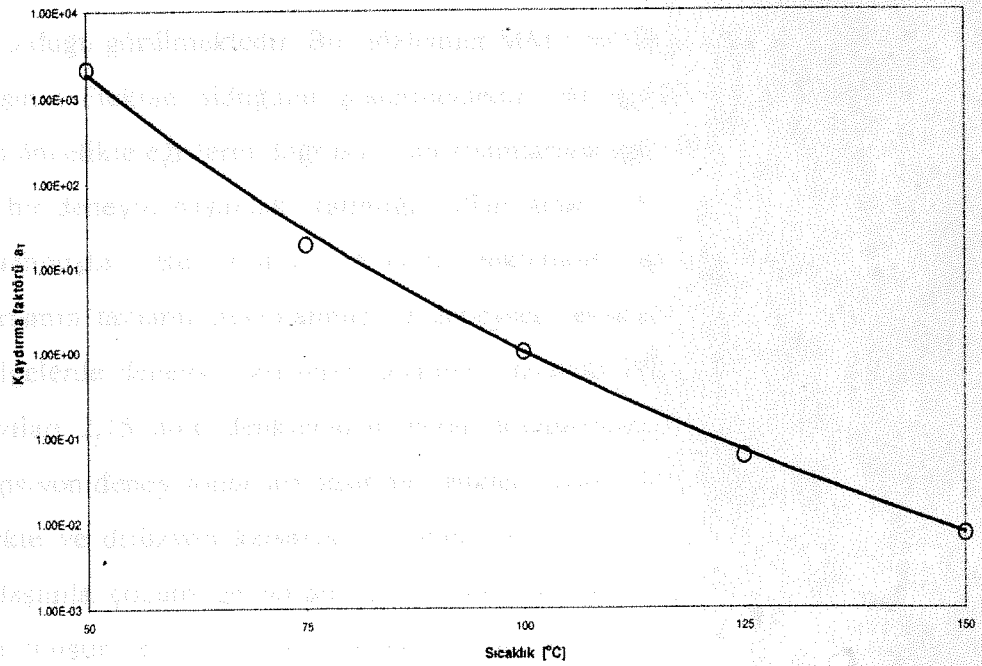
50 °C			75 °C			100 °C		
ω	G'	G''	Ω	G'	G''	ω	G'	G''
1.00×10^{-2}	1.40×10^6	4.85×10^5	1.00×10^{-2}	5.09×10^5	1.82×10^5	1.00×10^{-2}	2.36×10^5	6.92×10^4
1.58×10^{-2}	1.53×10^6	5.38×10^5	1.58×10^{-2}	5.61×10^5	2.05×10^5	1.58×10^{-2}	2.59×10^5	7.93×10^4
2.51×10^{-2}	1.67×10^6	6.04×10^5	2.51×10^{-2}	6.22×10^5	2.25×10^5	2.51×10^{-2}	2.82×10^5	8.99×10^4
3.98×10^{-2}	1.83×10^6	6.90×10^5	3.98×10^{-2}	6.90×10^5	2.49×10^5	3.98×10^{-2}	3.10×10^5	1.02×10^5
6.31×10^{-2}	2.00×10^6	8.03×10^5	6.31×10^{-2}	7.63×10^5	2.71×10^5	6.31×10^{-2}	3.40×10^5	1.14×10^5
1.00×10^{-1}	2.21×10^6	9.57×10^5	1.00×10^{-1}	8.44×10^5	2.98×10^5	1.00×10^{-1}	3.74×10^5	1.29×10^5
1.58×10^{-1}	2.43×10^6	1.16×10^6	1.58×10^{-1}	9.36×10^5	3.26×10^5	1.58×10^{-1}	4.13×10^5	1.45×10^5
2.51×10^{-1}	2.70×10^6	1.44×10^6	2.51×10^{-1}	1.03×10^6	3.55×10^5	2.51×10^{-1}	4.56×10^5	1.62×10^5
3.98×10^{-1}	3.03×10^6	1.82×10^6	3.98×10^{-1}	1.14×10^6	3.86×10^5	3.98×10^{-1}	5.05×10^5	1.81×10^5
6.31×10^{-1}	3.44×10^6	2.34×10^6	6.31×10^{-1}	1.25×10^6	4.21×10^5	6.31×10^{-1}	5.59×10^5	2.02×10^5
1.00	3.94×10^6	3.04×10^6	1.00	1.37×10^6	4.62×10^5	1.00	6.20×10^5	2.23×10^5
1.59	4.58×10^6	4.00×10^6	1.59	1.50×10^6	5.11×10^5	1.59	6.87×10^5	2.46×10^5
2.51	5.39×10^6	5.32×10^6	2.51	1.64×10^6	5.74×10^5	2.51	7.60×10^5	2.69×10^5
3.98	6.43×10^6	7.14×10^6	3.98	1.79×10^6	6.53×10^5	3.98	8.41×10^5	2.94×10^5
6.31	7.79×10^6	9.66×10^6	6.31	1.96×10^6	7.59×10^5	6.31	9.28×10^5	3.22×10^5
1.00×10^1	9.57×10^6	1.32×10^7	1.00×10^1	2.15×10^6	9.03×10^5	1.00×10^1	1.02×10^6	3.52×10^5
1.59×10^1	1.19×10^7	1.80×10^7	1.59×10^1	2.36×10^6	1.10×10^6	1.59×10^1	1.12×10^6	3.85×10^5
2.51×10^1	1.50×10^7	2.47×10^7	2.51×10^1	2.62×10^6	1.36×10^6	2.51×10^1	1.23×10^6	4.25×10^5
3.98×10^1	1.91×10^7	3.38×10^7	3.98×10^1	2.93×10^6	1.70×10^6	3.98×10^1	1.35×10^6	4.75×10^5
6.31×10^1	1.87×10^7	3.28×10^7	6.31×10^1	3.31×10^6	2.18×10^6	6.31×10^1	1.47×10^6	5.39×10^5
1.00×10^2	1.31×10^7	1.37×10^7	1.00×10^2	3.77×10^6	2.80×10^6	1.00×10^2	1.60×10^6	6.22×10^5

Tablo 4.2. Kopolimerin 125 °C ve 150 °C'de farklı frekanslarda ölçülmüş kayıp modül (G') ve depolama modülü (G'') değerleri

125 °C			150 °C		
ω	G'	G''	ω	G'	G''
1.00x10 ⁻²	1.70x10 ⁵	3.52 x10 ⁴	1.00x10 ⁻²	1.57 x10 ⁵	2.29 x10 ⁴
1.58x10 ⁻²	1.82 x10 ⁵	4.04 x10 ⁴	1.58x10 ⁻²	1.68 x10 ⁵	2.57 x10 ⁴
2.51x10 ⁻²	1.95 x10 ⁵	4.58 x10 ⁴	2.51x10 ⁻²	1.77 x10 ⁵	2.91 x10 ⁴
3.98x10 ⁻²	2.09 x10 ⁵	5.22 x10 ⁴	3.98x10 ⁻²	1.86 x10 ⁵	3.31 x10 ⁴
6.31x10 ⁻²	2.25 x10 ⁵	5.91 x10 ⁴	6.31x10 ⁻²	1.96 x10 ⁵	3.77 x10 ⁴
1.00x10 ⁻¹	2.42 x10 ⁵	6.72 x10 ⁴	1.00x10 ⁻¹	2.08 x10 ⁵	4.30 x10 ⁴
1.58x10 ⁻¹	2.62 x10 ⁵	7.64 x10 ⁴	1.58x10 ⁻¹	2.20 x10 ⁵	4.90 x10 ⁴
2.51x10 ⁻¹	2.84 x10 ⁵	8.66 x10 ⁴	2.51x10 ⁻¹	2.35 x10 ⁵	5.57 x10 ⁴
3.98x10 ⁻¹	3.10 x10 ⁵	9.81 x10 ⁴	3.98x10 ⁻¹	2.51 x10 ⁵	6.37 x10 ⁴
6.31x10 ⁻¹	3.38 x10 ⁵	1.11 x10 ⁵	6.31x10 ⁻¹	2.69 x10 ⁵	7.25 x10 ⁴
1.00	3.71 x10 ⁵	1.26 x10 ⁵	1.00	2.90 x10 ⁵	8.29 x10 ⁴
1.59	4.09 x10 ⁵	1.42 x10 ⁵	1.59	3.15 x10 ⁵	9.45 x10 ⁴
2.51	4.51 x10 ⁵	1.60 x10 ⁵	2.51	3.42 x10 ⁵	1.08 x10 ⁵
3.98	4.99 x10 ⁵	1.79 x10 ⁵	3.98	3.74 x10 ⁵	1.22 x10 ⁵
6.31	5.53 x10 ⁵	2.00 x10 ⁵	6.31	4.10 x10 ⁵	1.39 x10 ⁵
1.00x10 ¹	6.12 x10 ⁵	2.22 x10 ⁵	1.00x10 ¹	4.52 x10 ⁵	1.58 x10 ⁵
1.59x10 ¹	6.79 x10 ⁵	2.46 x10 ⁵	1.59x10 ¹	4.98 x10 ⁵	1.78 x10 ⁵
2.51x10 ¹	7.51 x10 ⁵	2.72 x10 ⁵	2.51x10 ¹	5.51 x10 ⁵	2.00 x10 ⁵
3.98x10 ¹	8.30 x10 ⁵	2.99 x10 ⁵	3.98x10 ¹	6.10 x10 ⁵	2.25 x10 ⁵
6.31x10 ¹	9.17 x10 ⁵	3.30 x10 ⁵	6.31x10 ¹	6.75 x10 ⁵	2.51 x10 ⁵
1.00x10 ²	1.01 x10 ⁶	3.65 x10 ⁵	1.00x10 ²	7.45 x10 ⁵	2.80 x10 ⁵



Şekil 4.11. MMA-BA kopolimerinin kayıp modül ve depolama modülüne göre master eğrisi



Şekil 4.12. MMA-BA kopolimerinin kaydırma faktörünün sıcaklığa bağlı olarak değişimi

4.4. Difüzyon ve Denge Çalışmaları Sonuçları

4.4.1. Sorpsiyon eğrileri ve deneysel difüzyon katsayılarının belirlenmesi

MMA'nın MMA-BA kopolimeri içindeki difüzyon katsayısı 40 °C, 50 °C, ve 60 °C de ölçülmüştür. Deney düzeneğinin bulunduğu laboratuvarın sıcaklığı 23 °C de sabit tutulmuştur. Her bir kolon sıcaklığındaki ilk adım MMA'nın sıcaklığını 23 °C ye ayarlayarak başlatılmıştır ve deneyler arasındaki adım aralığı sıcaklık artışını 3 °C ile sınırlamak suretiyle küçük tutulmuştur. Deney boyunca MMA'nın buhar basıncı sürekli takip edilerek sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Kolon içindeki sıcaklık ve polimer örneğinin ağırlığındaki artış bilgisayar tarafından 5 saniye aralıkla kaydedilmiştir. Deneyler boyunca uygulanan adım aralıkları aşağıdaki şekildedir.

$$T_{\text{kolon}} = 40 \text{ °C} \quad 23 \text{ °C} / 26 \text{ °C} / 30 \text{ °C} / 33 \text{ °C} / 36 \text{ °C}$$

$$T_{\text{kolon}} = 50 \text{ °C} \quad 23 \text{ °C} / 26 \text{ °C} / 29 \text{ °C} / 33 \text{ °C} / 36 \text{ °C} / 40 \text{ °C} / 45 \text{ °C}$$

$$T_{\text{kolon}} = 60 \text{ °C} \quad 23 \text{ °C} / 26 \text{ °C} / 30 \text{ °C} / 33 \text{ °C} / 36 \text{ °C}$$

Her bir sıcaklıkta normalize edilmiş ağırlık artışları \sqrt{t} 'ye karşı çizilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.13'den Şekil 4.15'e kadar gösterilmektedir. Absorpsiyon işleminin ilk basamaklarında, sorpsiyon eğrilerinin lineer olduğu ve bu kısmın üzerinde \sqrt{t} eksenine daima konkav olduğu görülmektedir. Bu gözlemler MMA'nın MMA-BA kopolimeri içindeki kinetik davranışının Fickian olduğunu göstermektedir. Bu eğrilerden difüzyon katsayısını hesaplamak için öncelikle eğrilerin doğrusal olan kısımlarının eğimleri bulunmuştur. Bu eğim ve örneğin her bir deneyin başındaki kalınlığı kullanılarak 2.17 nolu denklemden difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Bu katsayı 2.15 nolu denklemde kullanılarak normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisinin tamamı hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırması yapılmıştır. Ancak belli bölgelerde deneysel verilerle analitik çözümün birbirini tutmaması nedeni ile difüzyon katsayıları 2.15 nolu denklemden tekrar hesaplanmıştır. Literatürde çoğu zaman gravimetrik sorpsiyon deney sonuçları basit bir denklem olan 2.17 nolu denklem kullanılarak değerlendirilmekte ve difüzyon katsayısı bulunmaktadır. Bu çalışmada 2.17 nolu denklem iteratif bir yaklaşımla çözüm gerektiren 2.15 nolu denkleme başlangıç değeri girebilmek amacı ile kullanılmıştır ve 2.15 nolu denklem vasıtasıyla difüzyon katsayısını hesaplamak için aşağıdaki amaç fonksiyonu minimize edilmiştir.

$$\min \sum_{i=1}^{N_{\text{Data}}} \left(\left. \frac{M'_i}{M'_\infty} \right|_{\text{Deneysel}} - \left. \frac{M'_i}{M'_\infty} \right|_{\text{Teorik}} \right)^2 \quad (4.3)$$

Her bir adım aralığında hesaplanan difüzyon katsayıları, MMA'nın başlangıç ve dengedeki ağırlık kesirleri, ortalama ağırlık kesirleri ve başlangıç kalınlıkları Tablo 4.3 , 4.4 ve 4.5' te verilmektedir. Bu tablolardaki difüzyon katsayıları ortalama ağırlık kesirlerine karşı gelen katsayılardır. Ortalama ağırlık kesirleri Hong ve grubu (1998) tarafından önerilmiş ve doğruluğu pek çok sistem için test edilmiş olan aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\omega_{Ortalama} = \omega_{ilk} + 0.7(\omega_{Denge} - \omega_{ilk}) \quad (4.4)$$

Tablo 4.3. Şekil 4.13'de gösterilen ağırlık artış eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan deneysel veriler ve elde edilen difüzyon katsayıları.

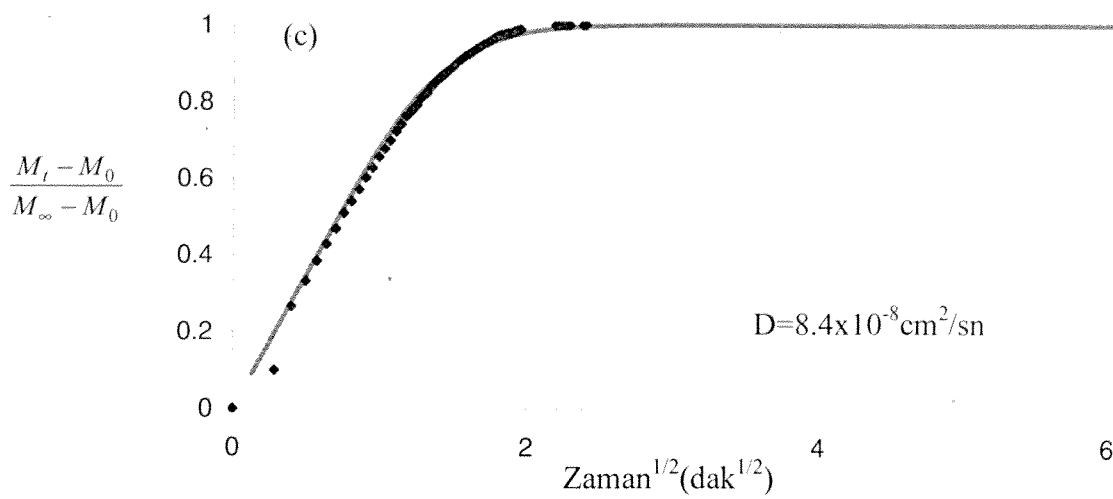
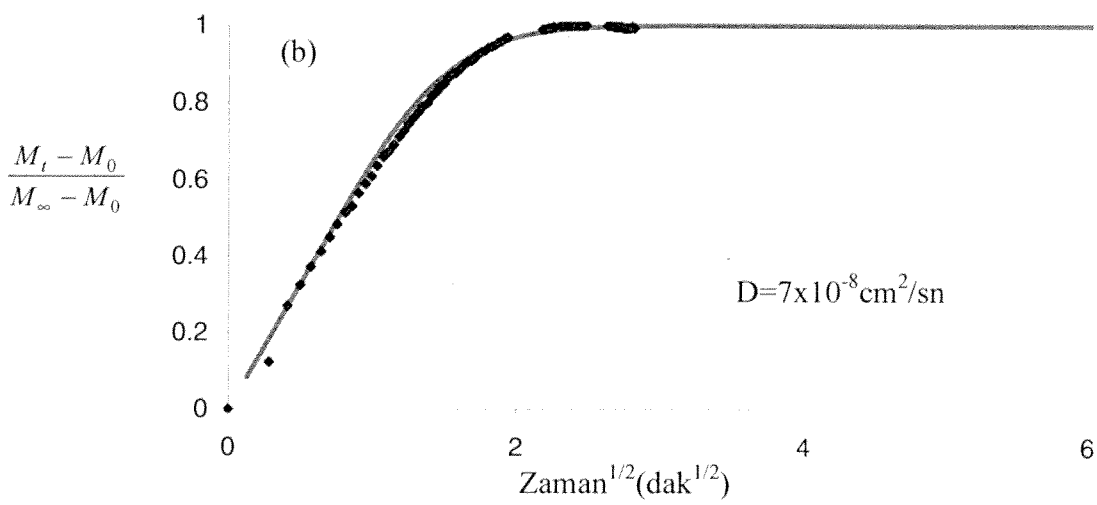
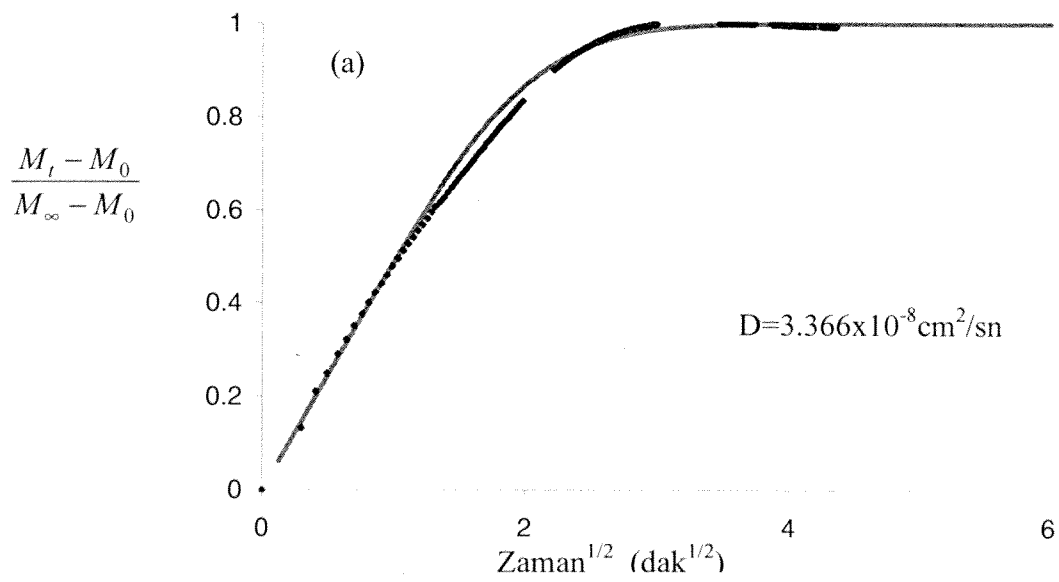
Sıcaklık (°C)	Basınç(psi)		ω_{MMA}			Kalınlık (cm)	$D \times 10^8$ (cm ² /s)
	ilk	son	ilk	denge	ortalama		
40	0.000	0.72	0.000	0.0964	0.06748	0.00643	3.366
	0.72	0.82	0.0964	0.121	0.11362	0.00712	7
	0.82	0.985	0.121	0.155	0.1448	0.00733	8.4
	0.985	1.126	0.155	0.18	0.1725	0.00762	9.67
	1.126	1.29	0.18	0.2063	0.19841	0.00787	12

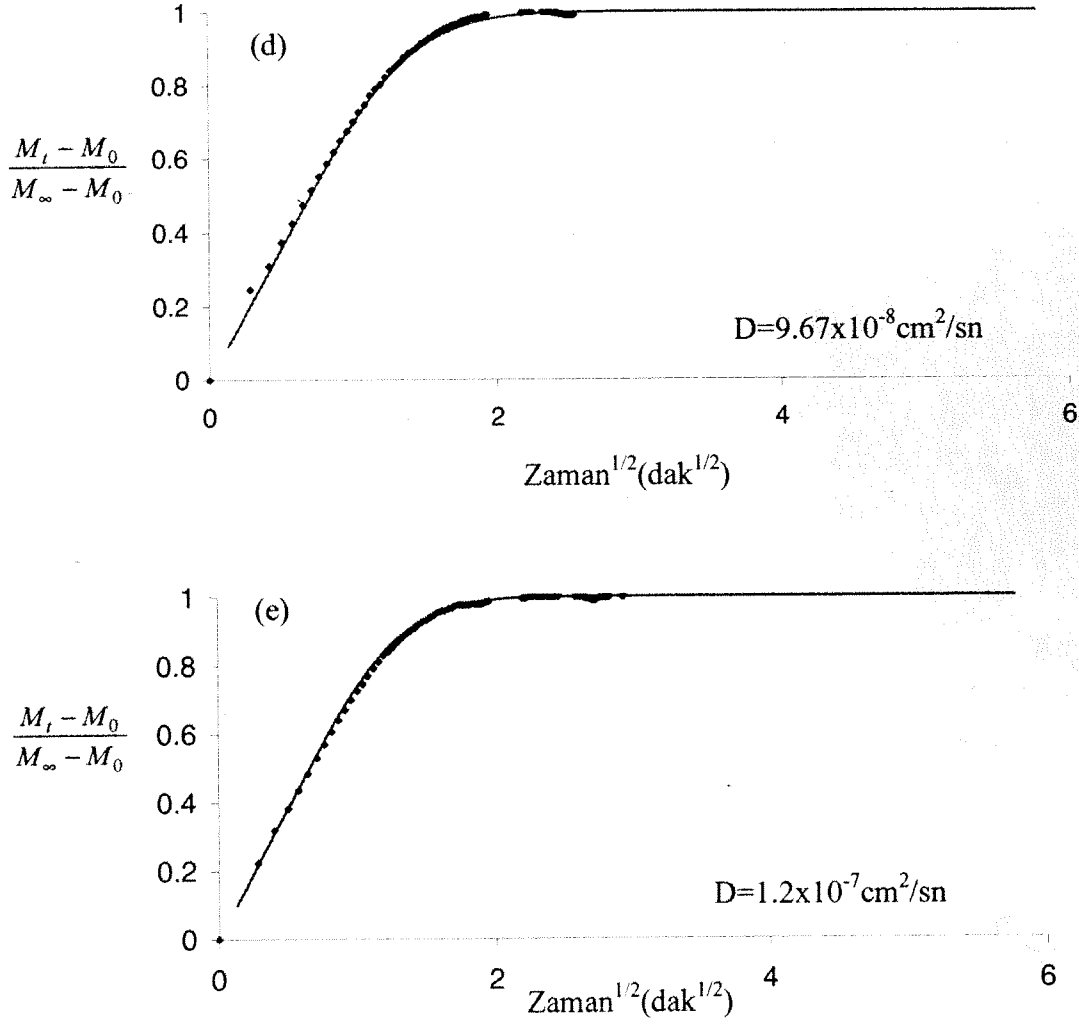
Tablo 4.4. Şekil 4.14’de gösterilen ağırlık artış eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan deneysel veriler ve elde edilen difüzyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Basınç(psi)		ω_{MMA}			Kalınlık (cm)	$D \times 10^8$ (cm ² /s)
	ilk	son	ilk	denge	ortalama		
50	0.000	0.685	0.000	0.0629	0.04403	0.00633	1.44
	0.685	0.805	0.0629	0.0755	0.07172	0.00682	3.54
	0.805	0.925	0.0755	0.088	0.08425	0.00693	5.34
	0.925	1.1	0.088	0.107	0.1013	0.00704	7.85
	1.1	1.265	0.107	0.126	0.1203	0.00721	10.08
	1.265	1.52	0.126	0.152	0.1442	0.00738	11.075
	1.52	1.89	0.152	0.1889	0.17783	0.00764	14.6

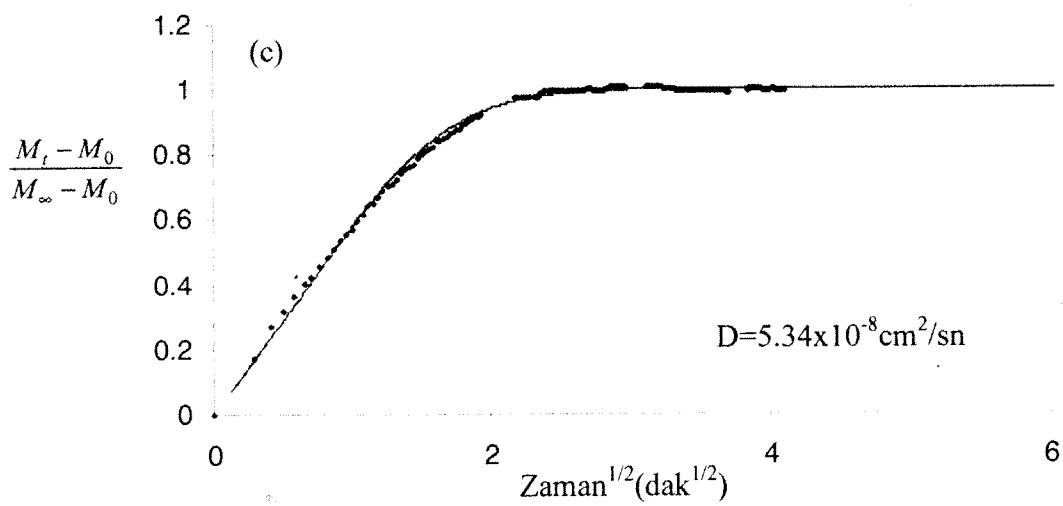
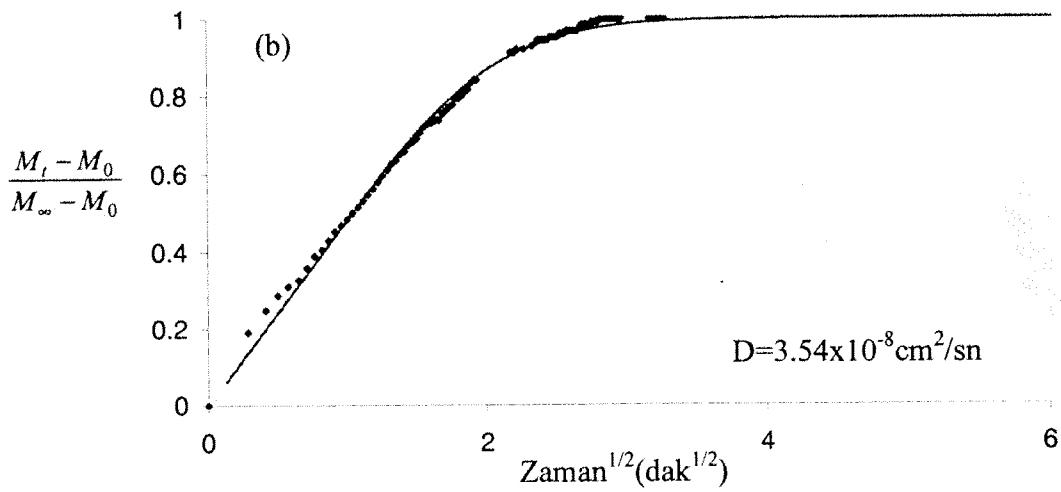
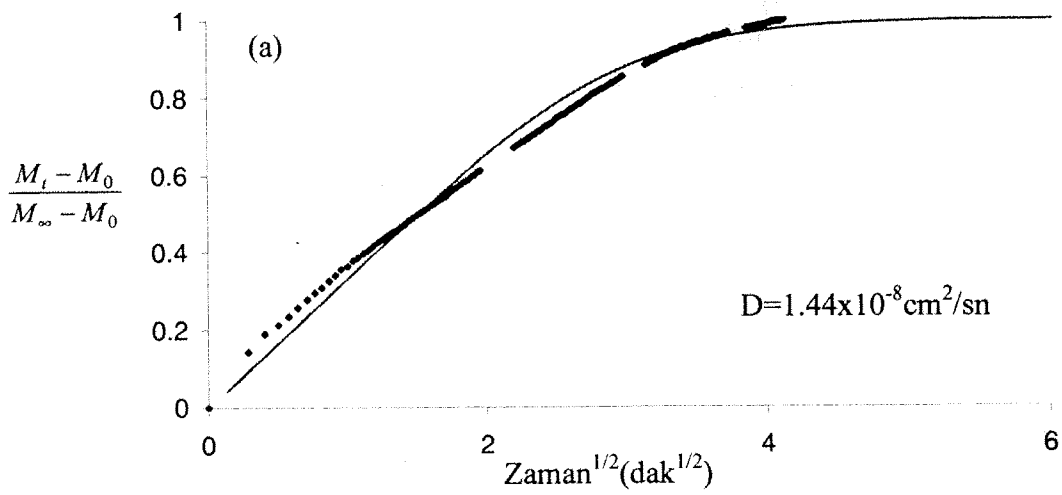
Tablo 4.5. Şekil 4.15’de gösterilen ağırlık artış eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan deneysel veriler ve elde edilen difüzyon katsayıları.

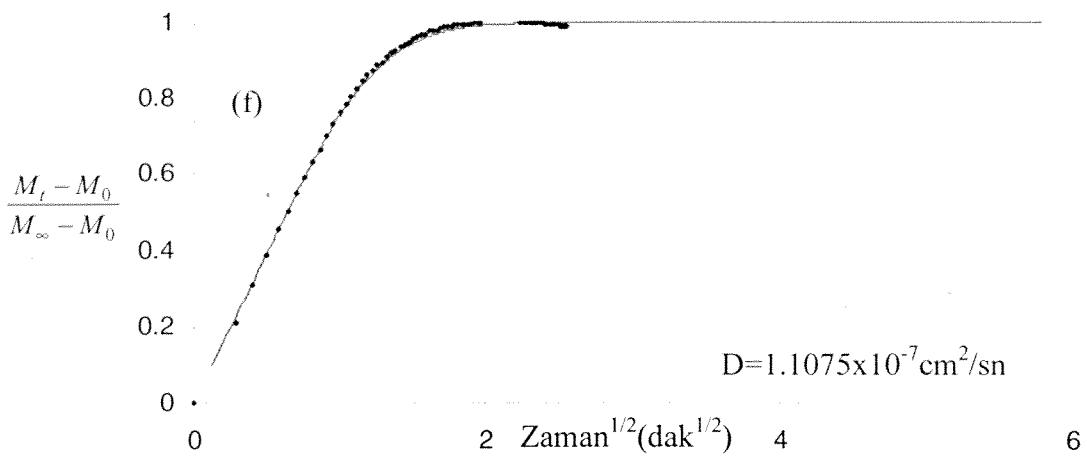
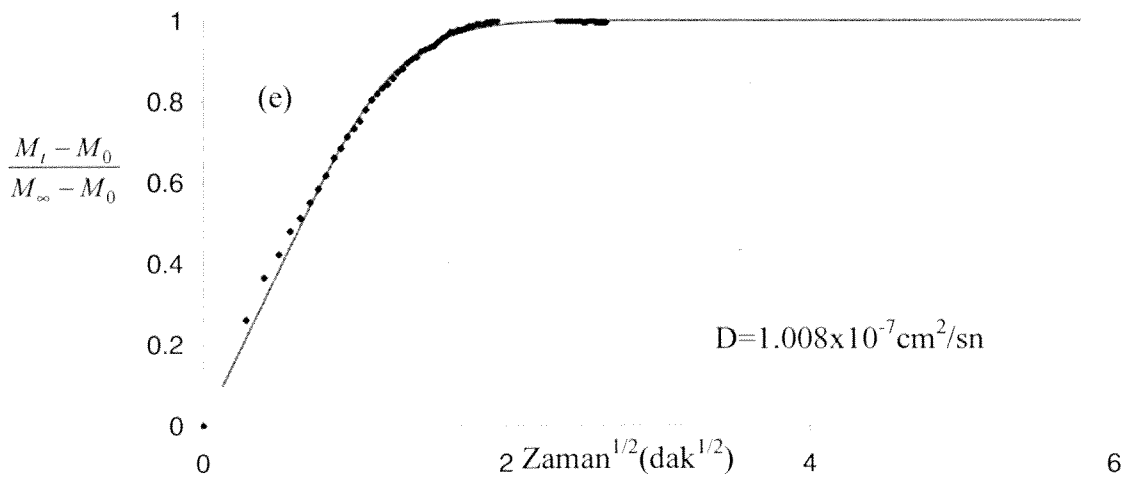
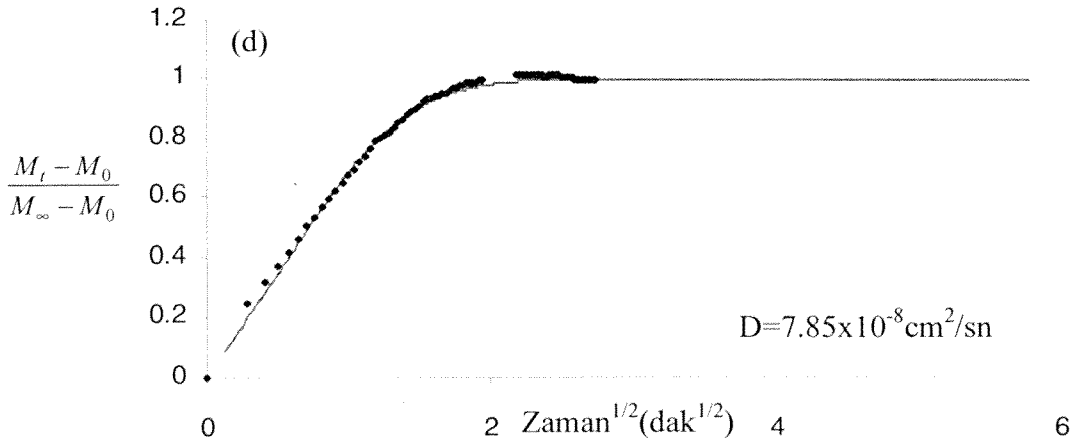
Sıcaklık (°C)	Basınç(psi)		ω_{MMA}			Kalınlık (cm)	$D \times 10^8$ (cm ² /s)
	ilk	son	ilk	denge	ortalama		
60	0.000	0.65	0.000	0.0456	0.03192	0.0065	1.9
	0.65	0.76	0.0456	0.053	0.05078	0.00686	3.86
	0.76	0.925	0.053	0.066	0.0621	0.00692	4.56
	0.925	1.075	0.066	0.0785	0.07475	0.00703	5.71
	1.075	1.24	0.0785	0.0931	0.08872	0.00714	6.85
	1.24	1.477	0.0931	0.1111	0.1057	0.00727	7.85

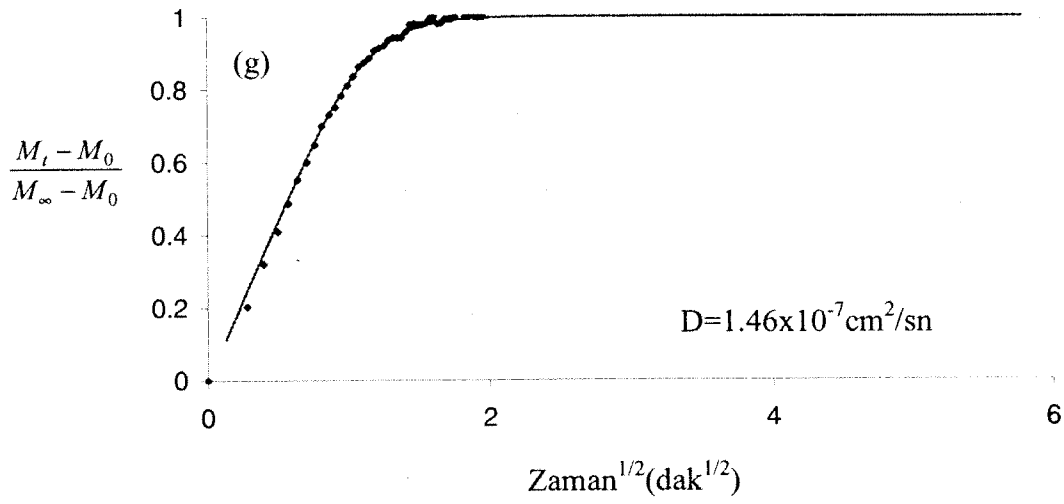




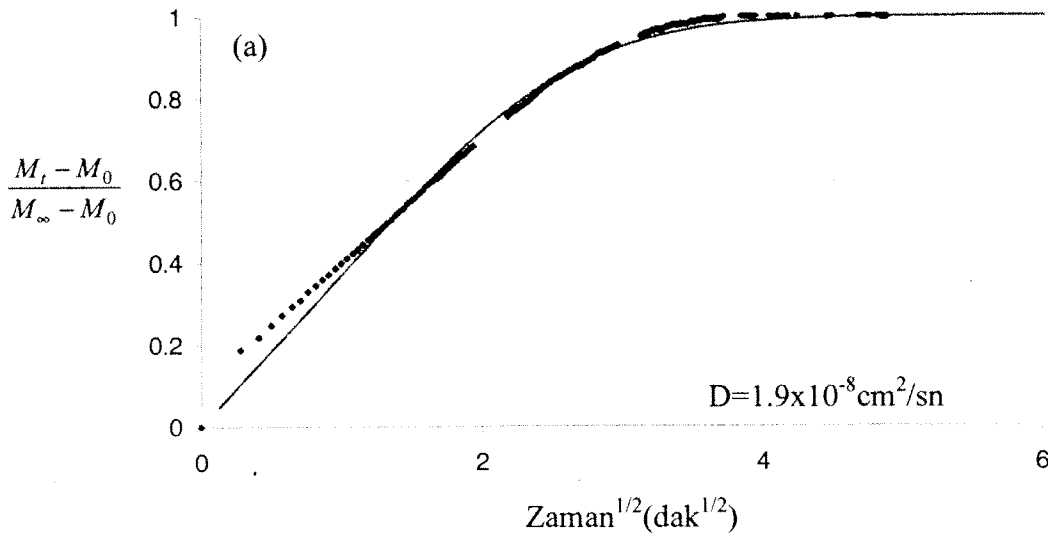
Şekil 4.13.MMA monomerinin 40°C'deki kolon sıcaklığında MMA-BA kopolimeri içindeki normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisi. Şekil 4.13a'dan 4.13e'ye kadar olan eğriler farklı MMA buhar basıncı ve sıcaklığında elde edilmiş olan eğrilerdir. (a) 23°C (b)26°C (c)30°C (d)33°C (e)36°C
 [• Deneysel veriler — Denklemler 2.15'den hesaplanan veriler].

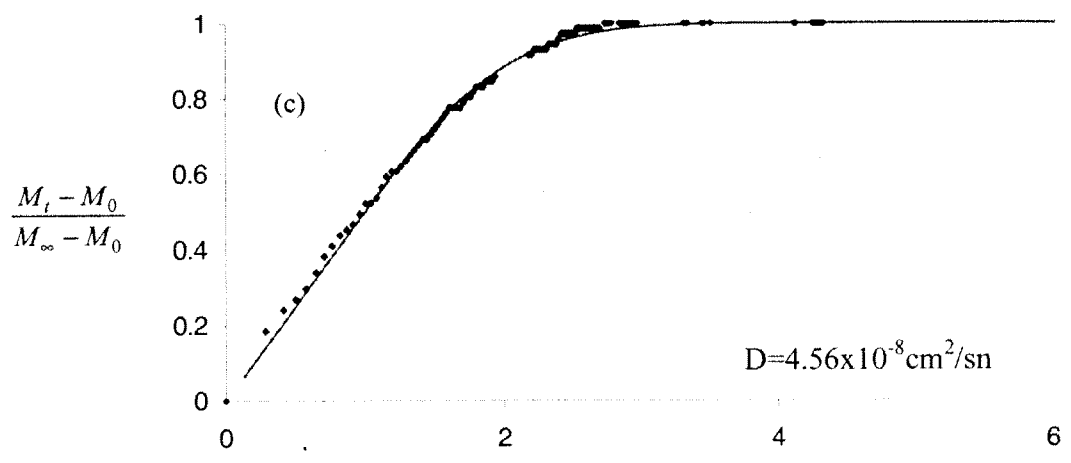
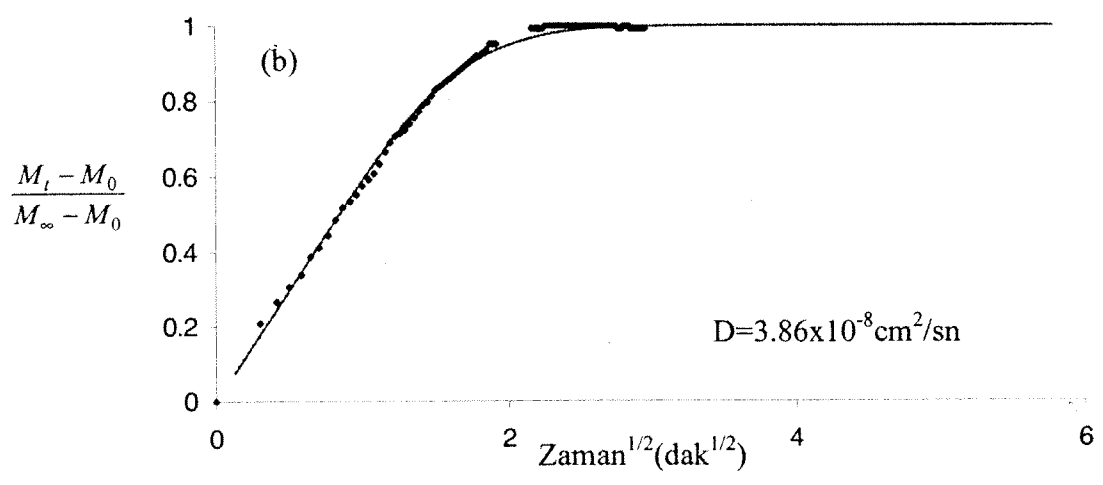


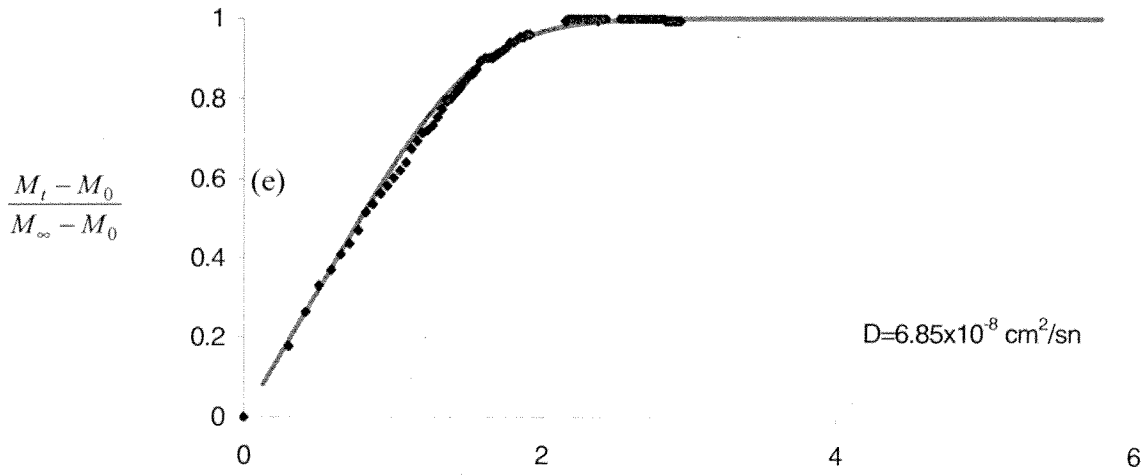
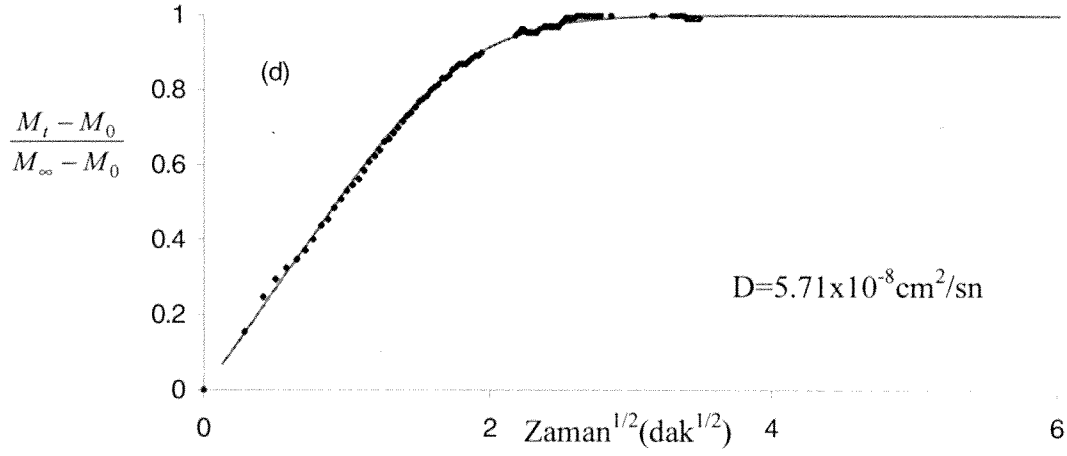




Şekil 4.14. MMA monomerinin 50°C'deki kolon sıcaklığında MMA-BA kopolimeri içindeki normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisi. Şekil 4.14a'dan 4.14g'ye kadar olan eğriler farklı MMA buhar basıncı ve sıcaklığında elde edilmiş olan eğrilerdir. (a) 23°C (b)26°C (c)29°C (d)33°C (e)36°C (f)40 °C (g) 45 °C [• Deneysel veriler — Denklemler 2.15'den hesaplanan veriler]







Şekil 4.15. MMA monomerinin 60°C'deki kolon sıcaklığında MMA-BA kopolimeri içindeki normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisi. Şekil 4.15a'dan 4.15e'ye kadar olan eğriler farklı MMA buhar basıncı ve sıcaklığında elde edilmiş olan eğrilerdir. (a) 23°C (b) 26°C (c) 30°C (d) 33°C (e) 36°C

[• Deneysel veriler — Denklemler 2.15'den hesaplanan veriler]

4.4.2. MMA'nın Sorpsiyon Kinetik Davranışının İncelenmesi

Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'te gösterilen normalize edilmiş ağırlık artışının \sqrt{t} 'ye göre değişimini veren grafiklerden

- sorpsiyon işleminin ilk basamaklarında sorpsiyon eğrisinin lineer olduğu
- sorpsiyon eğrisinin \sqrt{t} eksenine konkav olduğu gözlenmiştir.

Bu iki koşul kinetik davranışın Fickian olması için gerekli olan koşullardır. Bu koşulların yanısıra sorpsiyon deneyi aynı koşullarda farklı kalınlıktaki örneklerle tekrarlandığında kalınlığa göre normalize edilmiş sorpsiyon eğrilerinin birbiri ile çakışması gerekir. Bu koşulun sağlanıp sağlanmadığını kontrol etmek amacı ile kolon sıcaklığı 40 °C ve 60 °C ye ayarlanarak aşağıdaki penetrant sıcaklığında ve film kalınlıklarında deneyler tekrarlanmıştır.

$T_{kolon} = 40\text{ °C}$ 30 °C / 33 °C / 36 °C Örneğin başlangıç kalınlığı: 50 μm .

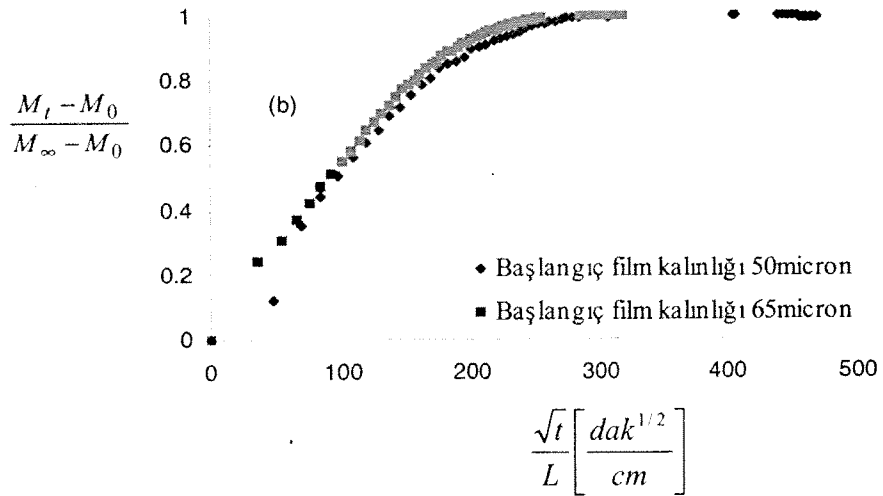
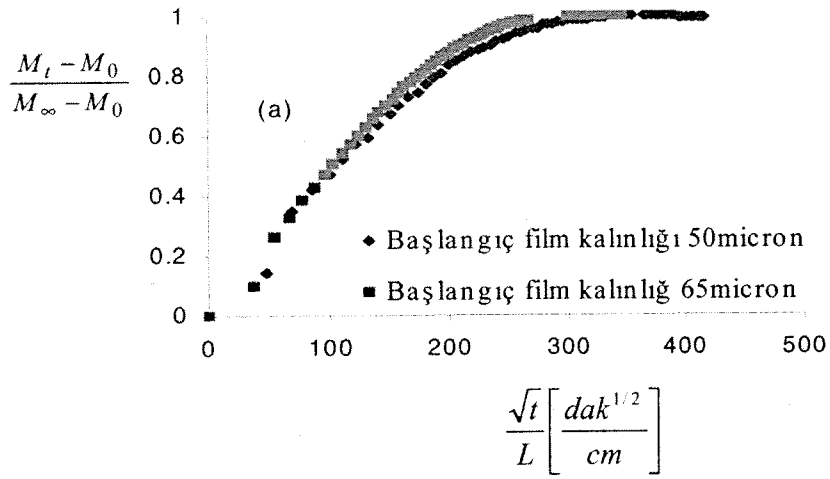
$T_{kolon} = 60\text{ °C}$ 30 °C / 36 °C Örneğin başlangıç kalınlığı: 80 μm .

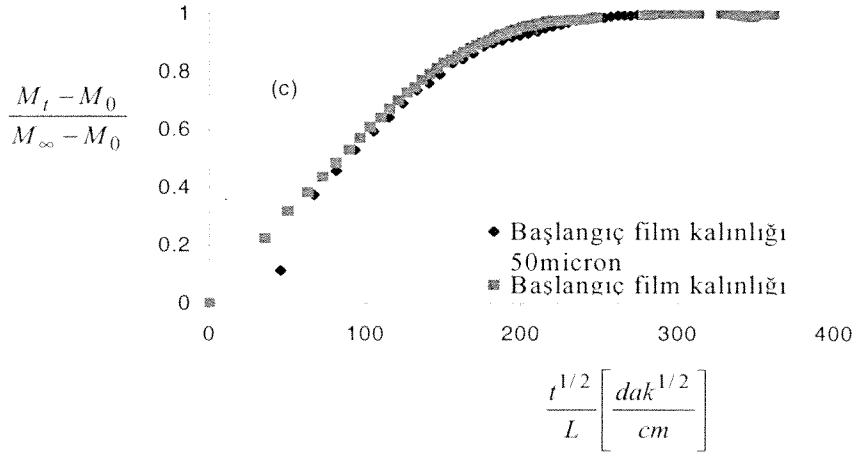
Şekil 4.16 ve 4.17'den $M_t - M_0 / M_\infty - M_0$ \sqrt{t}/L 'ye göre çizildiğinde sorpsiyon eğrilerinin birbiri ile çakıştığı görülmektedir. Bu sonuç yukarıda bahsedilen iki gözlemle birleştirildiğinde MMA'nın MMA-BA kopolimeri içindeki kinetik davranışının Fickian olduğu ortaya çıkmaktadır. Tablo 4.6 iki farklı kalınlıkta elde edilen sorpsiyon eğrilerinden hesaplanan difüzyon katsayılarının karşılaştırmasını göstermektedir.

Tablo 4.6. Farklı kalınlıklarda elde edilen difüzyon katsayılarının karşılaştırması

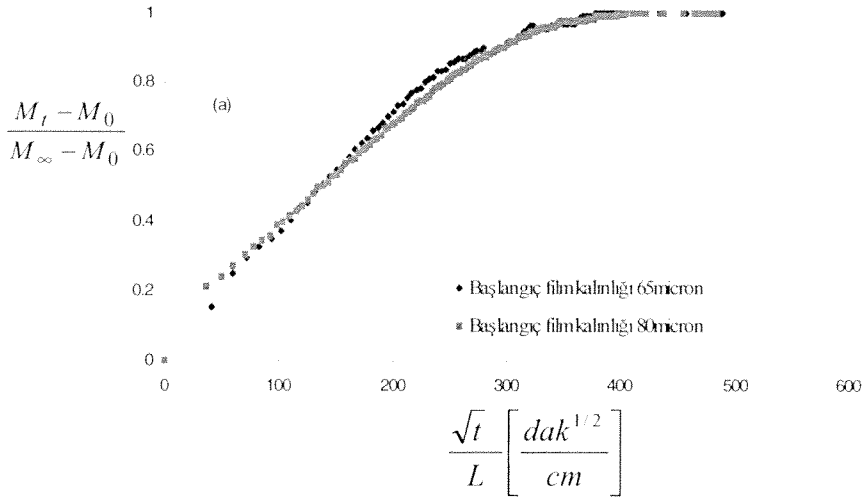
T_{kolon} (°C)	$T_{penetrant}$ (°C)	Film Kalınlığı (μm)	Difüzyon katsayısı $\times 10^8$ (cm^2/s)	Film Kalınlığı (μm)	Difüzyon katsayısı $\times 10^8$ (cm^2/s)
40	30	65	8.4	50	6.72
	33	65	9.67	50	9.0
	36	65	12	50	11.2
60	30	65	4.56	80	4.1
	36	65	6.85	80	5.4

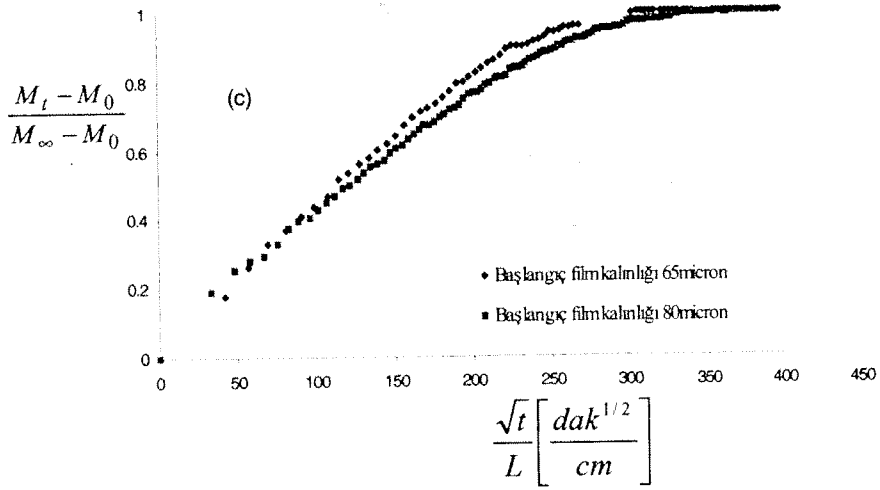
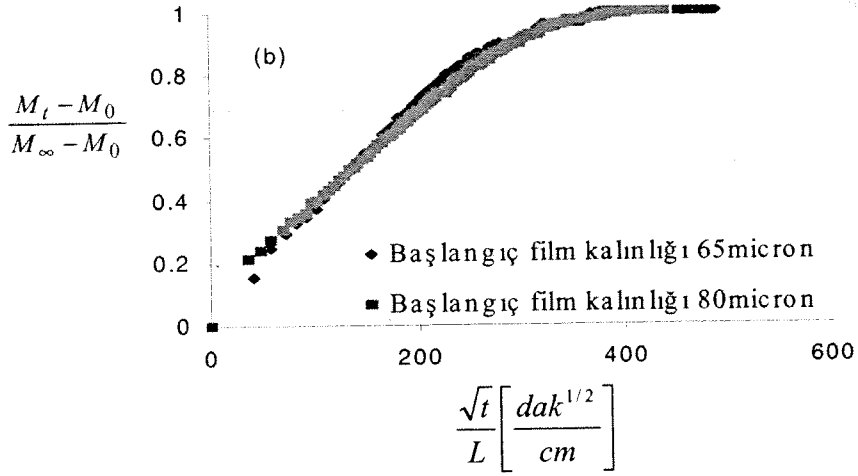
Fick's yasasına uygun difüzyon davranışı gösteren sistemlerde absorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinden elde edilen difüzyon katsayıları aynıdır. (Crank ve Park, 1968; Wel ve Adan, 1999). Bu sonuçlara dayanarak absorpsiyon deneylerinden elde edilen difüzyon katsayıları 2.8.ci kısımda türetilen matematik modelde MMA'ın havaya geçişinin hesaplanmasında kullanılmıştır.





Şekil 4.16. MMA monomerinin 40°C'deki kolon sıcaklığında MMA-BA kopolimeri içindeki normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisi. Şekil 4.16a'dan 4.16c'ye kadar olan eğriler farklı MMA buhar basıncı ve sıcaklığında elde edilmiş olan eğrilerdir. (a) 30°C (b)33°C (c)36°C





Şekil 4.17. MMA monomerinin 60°C'deki kolon sıcaklığında MMA-BA kopolimeri içindeki normalize edilmiş ağırlık artışı eğrisi. Şekil 4.17a'dan 4.17c'ye kadar olan eğriler farklı MMA buhar basıncı ve sıcaklığında elde edilmiş olan eğrilerdir. (a) 30°C (b)36°C (c)40°C

4.4.3.Denge izotermi

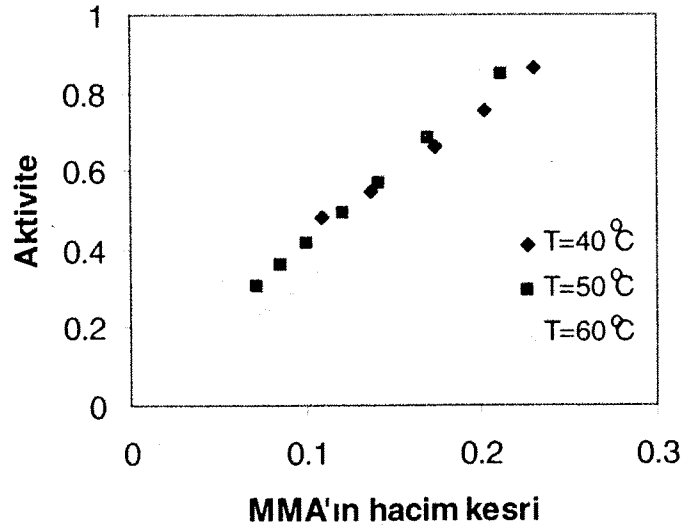
Polimer penetrant sistemlerine ait denge izotermi genellikle penetrantın buhar fazındaki aktivitesine karşı polimer içindeki hacim kesrine göre çizilir. Buhar fazının ideal olduğu kabul edilerek aktivite her bir deneyde kolona gönderilen penetrantın buhar basıncının kolon sıcaklığındaki buhar basıncına olan oranı olarak aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

$$Aktivite = \frac{P_1^o(T_{penetrant})}{P_1^o(T_{kolon})} \quad (4.5)$$

Üç kolon sıcaklığında elde edilen denge izotermi Tablo 4.7’de verilmiş, ve Şekil 4.18’de de çizilmiştir.

Tablo 4.7 : MMA’ın MMA-BA kopolimer sisteminin 40 °C, 50 °C ve 60 °C’deki denge izotermi

T (°C)	Aktivite	MMA’ın hacim kesri
40	0.109	0.482
	0.137	0.549
	0.174	0.659
	0.202	0.754
	0.23	0.864
50	0.072	0.307
	0.086	0.361
	0.1	0.415
	0.121	0.493
	0.142	0.567
	0.171	0.682
	0.211	0.848
60	0.052	0.177
	0.061	0.207
	0.076	0.252
	0.089	0.293
	0.106	0.338



Şekil 4.18. MMA/MMA-BA kopolimer sisteminin 40 °C, 50 °C ve 60 °C'deki denge izotermi

4.5. Difüzyon ve Denge Çalışmaları Sonuçlarının Modellenmesi

4.5.1. Difüzyon Katsayılarının Modellenmesi Sonuçları

Polimer penetrant sistemlerine ait difüzyon davranışı molekül ağırlığı düşük olan sistemlere göre oldukça farklılıklar gösterir. Penetrantın difüzyon katsayısının sıcaklık ve konsantrasyonun yanısıra, polimerin morfolojik yapısına bağlı olarak büyük değişim göstermesi bu farklılıkların temelini teşkil eder. Bu değişim özellikle polimerin camsı geçiş sıcaklığına yakın olan bölgede çok daha fazla olmaktadır (Zielinki ve Duda , 1992).

Bu durum pek çok çözücünün difüzyon katsayısının deneysel olarak ölçülememiş sıcaklık ve konsantrasyonlarda sistematik olarak tahmin edilmesini gerektirmektedir. Vrentas ve Duda tarafından geliştirilen “ Free Volume ” teorisi bu amaçla pek çok polimer-çözücü sisteminin difüzyon katsayısını hesaplamada başarı ile kullanılmıştır (Vrentas ve Duda, 1977a).

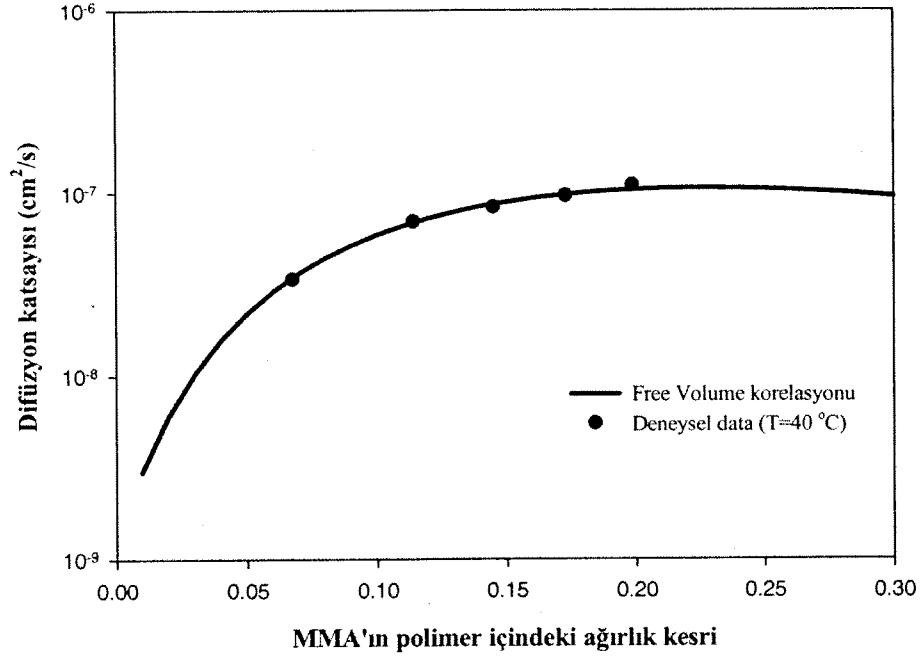
Bu çalışmada öncelikle 40 °C'de ölçülen deneysel veriler kullanılarak MMA/kopolimer sistemine ait bilinmeyen parametreler olan D_0^* ve ξ değerleri bulunmuştur. Bu parametrelerin 2.4 nolu denklemden bulunabilmesi için aşağıdaki amaç fonksiyonu minimize edilmiştir.

$$\min \sum_{i=1}^{N_{Data}} (\ln D_{Deneysel} - \ln D_{Teorik})^2 \quad (4.6)$$

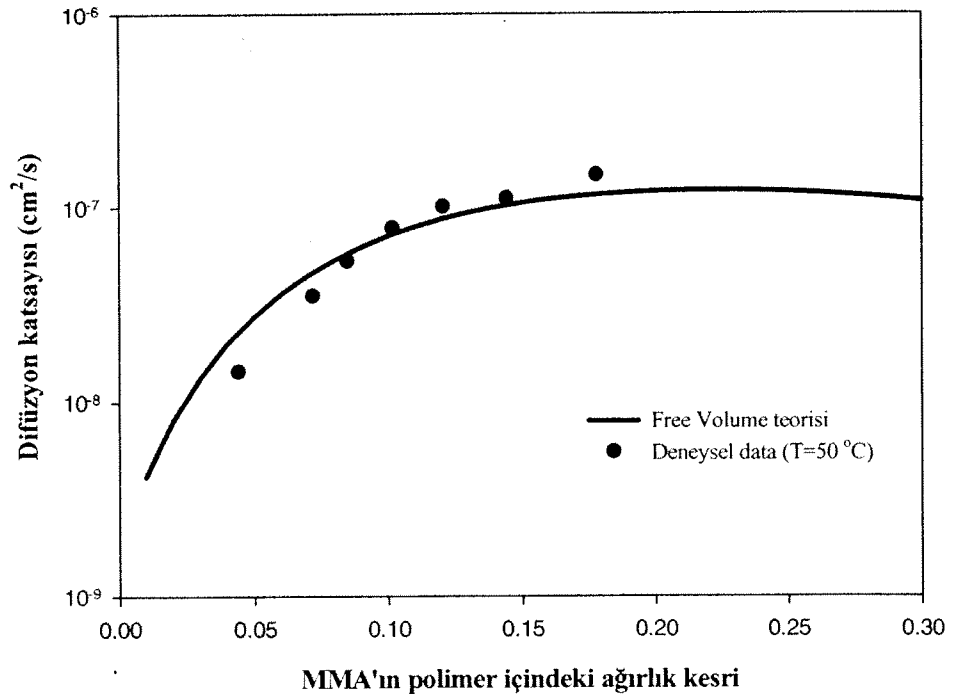
Bu regresyon (regression) analizinden elde edilen D_0^* ve ξ değerleri ile teorik difüzyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılan diğer free volume parametreleri Tablo 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.19’dan da görüldüğü gibi 40 °C deki deneysel veriler ile Vrentas-Duda “free volume” teorisinden hesaplanan difüzyon katsayıları arasındaki uyum mükemmeldir. Bu uyum, Vrentas-Duda free volume teorisinin 40 °C’ de MMA ın MMA-BA kopolimeri içerisindeki difüzyon davranışını uygun bir Şekilde korele edebildiğini göstermektedir. Bu teorinin sanayide pratik olarak MMA’ın MMA-BA kopolimeri içerisindeki difüzyon katsayısının belirlenmesinde kullanılıp kullanılmayacağını belirleyebilmek için teorisinin tahmin yeteneği de test edilmiştir. Bu amaçla Tablo 4.8’de verilen değerler kullanılarak MMA’ın 50 °C ve 60 °C deki difüzyon katsayıları hesaplanmış ve deneysel olarak ölçülen değerlerle kıyaslanmıştır. Şekil 4.20’den de görüldüğü gibi 50 °C de deneysel verilerle teorik değerler arasında çok az sapma görülmekle birlikte, 60 °Cdeki kıyaslama mükemmeldir. Bu iki Şekil Vrentas-Duda free volume teorisinin MMA ın MMA-BA kopolimeri içerisindeki difüzyon katsayılarını doğru bir Şekilde tahmin edebildiğini ve dolayısıyla elde edilen korelasyonun pratik olarak diğer sıcaklık ve konsantrasyonlardaki değerleri hesaplamada kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.8. MMA/MMA-BA kopolimer sisteminin free volume parametreleri

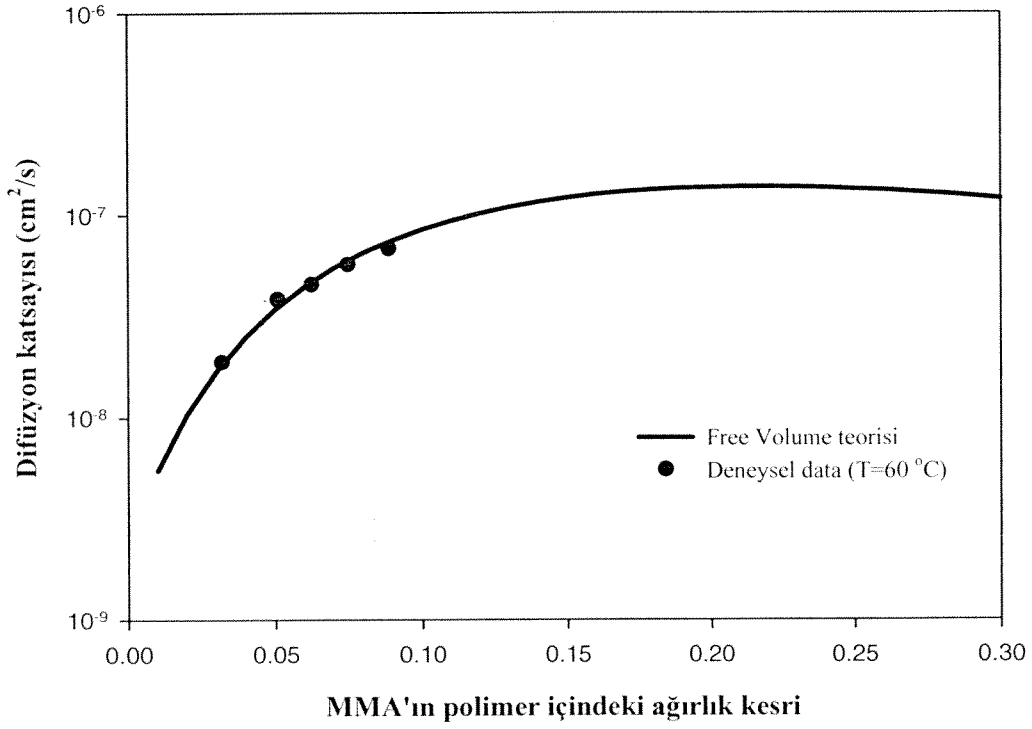
Parametre		MMA/MMA-BA
K_{11}/γ	(cm ³ /g.K)	0.002616
K_{12}/γ	(cm ³ /g.K)	0.00013
$K_{21}-T_{g1}$	(K)	-120.2
$K_{22}-T_{g2}$	(K)	-81.2
\hat{V}_1^*	(cm ³ /g)	0.871
\hat{V}_2^*	(cm ³ /g)	0.83
D_0^*	(cm ² /s)	5.19x10 ⁻⁶
Ξ		0.3042
X		0.726



Şekil 4.19. 40 °C'de MMA'nın MMA-BA kopolimeri içinde difüzyon katsayısının MMA konsantrasyonuna göre değişimi



Şekil 4.20. 50 °C'de MMA'nın MMA-BA kopolimeri içinde difüzyon katsayısının MMA konsantrasyonuna göre değişimi



Şekil 4.21. 60 °C'de MMA'nın MMA-BA kopolimeri içinde difüzyon katsayısının MMA konsantrasyonuna göre değişimi

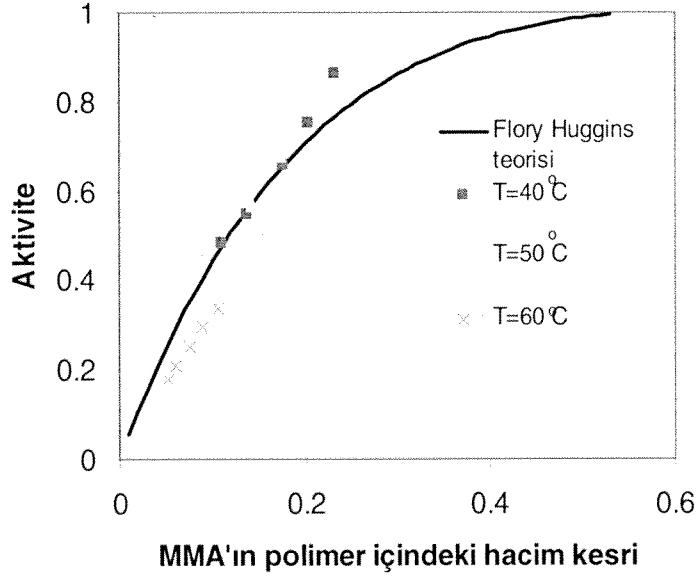
4.5.2.Denge İzoterminin Modellenmesi Sonuçları

Pek çok polimer penetrant sisteminin termodinamik davranışı ve denge ilişkisi Flory ve Huggins tarafından geliştirilen teori tarafından başarı ile tanımlanmıştır (1953). Bu çalışmada elde edilen denge izotermeleride Flory Huggins teorisi ile modellenerek polimer ile penetrant arasındaki etkileşimi gösteren χ parametresi elde edilmiştir. Bu parametrenin 2.10 nolu denklemden bulunabilmesi için aşağıdaki amaç fonksiyonu minimize edilmiştir.

$$\min \sum_{i=1}^{NData} (\ln a_{Deneysel} - \ln a_{Teorik})^2 \quad (4.7)$$

Minimizasyon için 40 °C ve 50 °C deki deneysel denge verileri kullanılmış, ve χ parametresi 0.726 olarak hesaplanmıştır. χ parametresinin 0.5 den büyük bulunması MMA'nın MMA-BA kopolimeri için bir çözücü olmadığı sonucunu ortaya koymaktadır. Nitekim deneysel olarak yaptığımız çalışmalarda bu sonucu doğrulamaktadır. Bir parça kopolimer filminin üzerine MMA ilave edilerek sürekli karıştırma yapılmış, ancak 3 günün sonunda çözelti içinde halen çözünmemiş kopolimer parçacıklarına rastlanmıştır. Şekil 4.22'de 40 °C, 50 °C ve 60 °C'de elde edilen deneysel denge değerleri ile Flory Huggins teorisinden

hesaplanan denge değerlerinin karşılaştırması görülmektedir. Őekildende görüldüğü gibi Flory Huggins teorisi çok yüksek aktivite değerleri hariç, deneysel verileri uygun bir Şekilde modellemektedir. Flory Huggins teorisinden kopolimerde en fazla znebilecek MMA miktarı hacimce %53 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.22. MMA/MMA-BA sisteminin denge izotermi

4.6.Havadaki monomer konsantrasyonunun hesaplanması

Farklı koşullarda havadaki MMA konsantrasyonunu hesaplamak için denklem 2.18'den 2.25' e kadar verilen kısmi ve adi diferansiyel denklemlerden oluşan nonlinear denklemlerin hepsi bir arada numerik olarak sonlu farklar (finite difference method) yöntemi kullanılarak çözülmüştür. MMA'ın polimer içindeki difüzyon davranışı deneysel olarak ölçülen difüzyon katsayılarından elde edilen korelasyonla ifade edilmiştir. Aşağıda MMA'ın polimer ve hava içindeki konsantrasyonlarının zamana göre değişim grafikleri verilecektir.

Model MMA'ın havaya geçiş hızının hem polimer içindeki hem de yüzeydeki buharlaşmadan kaynaklandığını kabul etmektedir. MMA'ın polimer içindeki difüzyon hızını belirleyen parametre difüzyon katsayısı, yüzeyden buharlaşma hızını belirleyen faktörler ise kütle transfer katsayısı ve yüzey ile hava arasındaki konsantrasyon farkıdır.

Organik Kimya A.Ő. tarafından bu çalışmada kullanılan numnedeki MMA konsantrasyonu gaz kromatografisi ile 110 ppm olarak belirlenmiştir. İlk simülasyonlarda bu

değer baz alınmıştır ve 75 m³'lük hacme sahip bir odadaki MMA konsantrasyonu farklı koşullarda hesaplanmıştır. Şekil 4.23a ve 4.23b'de boya ve havadaki MMA konsantrasyonlarının 10 saatlik süre içinde havalandırma sıklığına bağlı olarak değişimi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi hava değişim hızının artması ile birlikte polimer içindeki MMA konsantrasyonu artarken havadaki MMA konsantrasyonu azalmaktadır. İlk zamanlarda havadaki MMA konsantrasyonu artarak maksimuma ulaşmakta , ardından odanın belli aralıklarla havalandırılmasından dolayı azalmaya başlamaktadır. Havalandırma hızından bağımsız olarak yaklaşık 4 saatin sonunda polimerin içindeki MMA konsantrasyonundaki değişim oldukça azalmaktadır. Bunun sebebi, MMA'nın transportunun polimer içindeki difüzyon tarafından kontrol edilmesi ve MMA konsantrasyonunun azalması ile birlikte difüzyon katsayısının da çok küçük değerlere ulaşmasıdır. Böylece polimerde kalan monomerin tamamının havaya geçişi oldukça uzun süreler alacaktır. Şekil 4.24a ve 4.24b'de hava sıcaklığının etkisi görülmektedir. Hava sıcaklığı 23 °C'den 27 °C'ye çıktığında polimerdeki MMA konsantrasyonu azalırken havadaki konsantrasyon artmaktadır. Polimer içindeki azalma hem MMA'nın difüzyon katsayısının hem de buhar basıncının sıcaklıkla değişiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.25a'dan odadaki hava sirkülasyonunun yani hava hızının artmasının ilk 10 saatlik süre içinde MMA'nın polimer içindeki konsantrasyonunun azalmasında önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Bu artış hava içindeki maksimum MMA konsantrasyonunda artmasına neden olmaktadır. Düşük hava hızlarında (yani kütle transfer katsayısı küçük olduğunda) MMA konsantrasyonunun polimer içindeki değişimi lineer iken hız artışı ile birlikte bu değişim nonlineer olmaktadır. Bunun sebebi düşük hava hızlarında MMA'nın havaya geçiş hızının yüzeydeki buharlaşma tarafından kontrol edilmesi, hava hızının artması ile birlikte polimer içindeki direncin artması ve MMA'nın transportunun polimer içindeki difüzyon tarafından kontrol edilmesidir. Zira hava hızı ne olursa olsun 5 gün gibi bir sürenin sonunda polimerin içinde kalan MMA miktarının aynı olarak hesaplanması bu sonucu doğrulamaktadır. Şekil 4.26b'den görüldüğü gibi başlangıçta polimerin içindeki MMA miktarındaki artış, havadaki MMA konsantrasyonunda oldukça ciddi artışlara sebep olmaktadır. Şekil 4.27 ve 4.28'te MMA'nın başlangıç konsantrasyonu 200 ppm ve 400 ppm olduğunda farklı hava değişim hızlarında polimerde ve havadaki MMA konsantrasyonlarının değişimi görülmektedir. Bu iki şekil boyada kalan MMA'nın miktarının artması ile birlikte havadaki MMA konsantrasyonunun artışına ve birikimine engel olmak için odanın çok daha sık havalandırılması gerektiğini açıkça göstermektedir. Odanın bir süre için ısıtılmasında monomerin daha kolay havaya geçişine yardımcı olacaktır.

Amerikan Çevre Koruma Örgütü (Environmental Protection Agency, EPA) tarafından metil metakrilat monomerinin insanlar üzerinde kanserojen bir etkisi olmadığı vurgulanmıştır (www.epa.gov). Ancak bu monomerin kısa ve uzun süreli solunması sonucu göğüste sertlik, öksürük, vücutta mukoz membranlarda tahriş ve nörolojik bozukluklar görüldüğü hayvanlar ve bu monomere sürekli maruz kalan insanlar üzerinde elde edilen sonuçlardan ortaya çıkmıştır. 20 °C'de 29.3 mm Hg buhar basıncına sahip olan MMA'nın koku limiti (odor threshold) 0.2 mg/m³ gibi oldukça düşük bir değerdir. EPA tarafından MMA buharına tabi tutulan hayvanlar ve MMA buharını sürekli soluyan çalışanlar üzerinde yapılan çalışmaların sonucu Şekil 4.29'da verilmektedir. Bu şekil üzerindeki sembollerin açıklamaları aşağıda verilmektedir.

LC50: % 50 öldürücü özelliği olan konsantrasyon

NIOSH IDLH: İnsan hayatı için tehlikeli olan konsantrasyon

NIOSH REL: "National Institute of Occupational Safety and Health" tarafından 8 ile 10 saatlik sürede maruz kalma için önerilen konsantrasyon

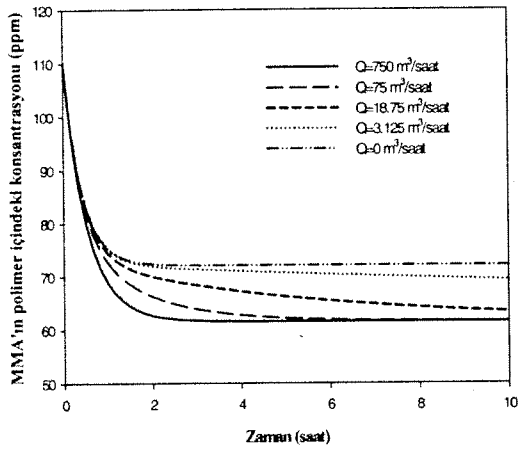
OSHA PEL: "Occupational Safety and Health Administration" tarafından izin verilen 8-10 saat süresinde bir kişinin maruz kalabileceği konsantrasyon .

TLV: Eşik limit değeri. Çalışanların sürekli olarak hergün zararlı bir etki görmeden maruz kalabilecekleri değer.

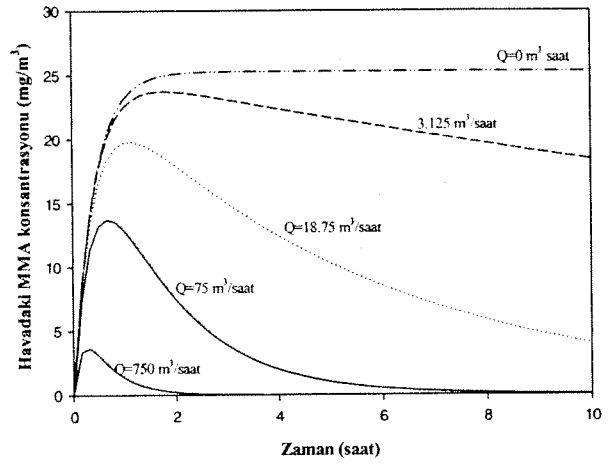
Yukarıda sonuçları gösterilen farklı koşullar için yapılan simülasyonlarda sonuçlar zamanın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Bu koşullar için havadaki MMA'nın 8 saatlik süre içindeki ortalama konsantrasyonu aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\bar{C}_{hava} = \frac{1}{8} \int_{t=0}^{t=8\text{saat}} C_{hava}(t) dt$$

Denklemdaki integral nümerik olarak Simpson kuralı ile hesaplanmıştır ve ortalama konsantrasyonlar Tablo 4.9'da verilmektedir. Boyadaki MMA konsantrasyonu 110 ppm'den 400 ppm'e çıktığında 8 saatlik sürede havadaki ortalama MMA konsantrasyonu 12 mg/m³'ten 45 mg/m³'e yükselmektedir. Bu değerler EPA tarafında önerilen maksimum 410 mg/m³'ün altında olan değerlerdir. Ancak MMA'nın koku limiti 0.2 mg/m³ olduğundan içinde 110 ppm MMA içeren boyanın uygulandığı odada bile ciddi bir oranda monomer kokusu hissedilecektir. Bu miktar arttıkça 8 saatlik sürede ortamda bulunan kişiler daha yoğun bir şekilde MMA kokusunu hissedecek ve buna bağlı şikayetler artacaktır. Avrupa Birliği tarafından iç ve dış cephe boyalarında önerilen maksimum monomer konsantrasyonu 100 ppm olarak belirlenmiştir.



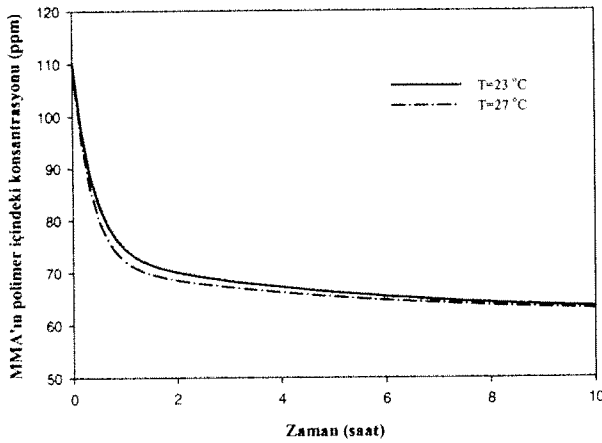
(a)



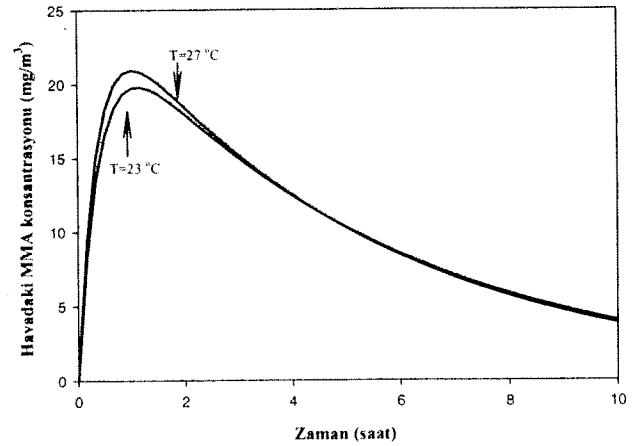
(b)

Şekil 4.23. Hava değişim hızının a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi.

$V=75 \text{ m}^3$, $\rho_{10}=110 \text{ ppm}$, $k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$, $T=23 \text{ }^\circ\text{C}$.



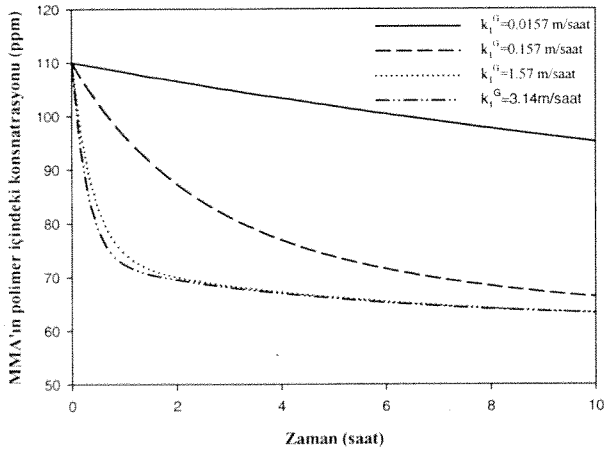
(a)



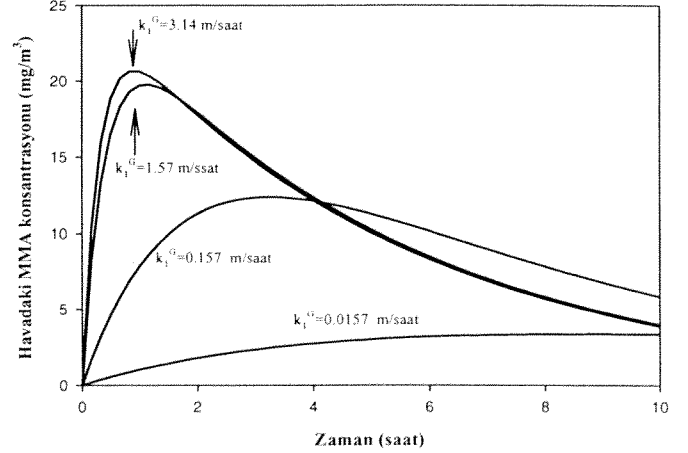
(b)

Şekil 4.24 . Hava sıcaklığının a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi.

$V=75 \text{ m}^3$, $\rho_{10}=110 \text{ ppm}$, $k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$, $Q=18.75 \text{ m}^3/\text{saat}$

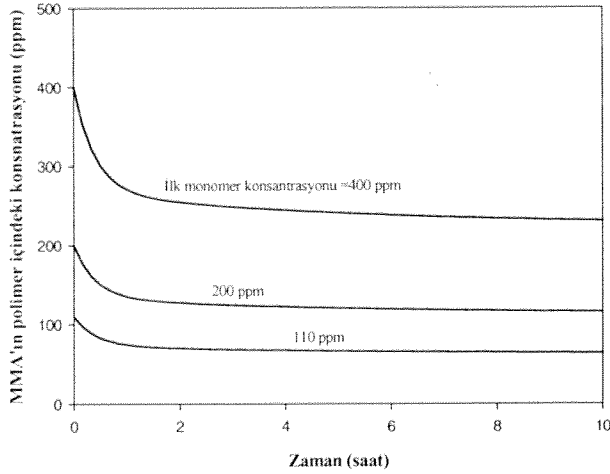


(a)

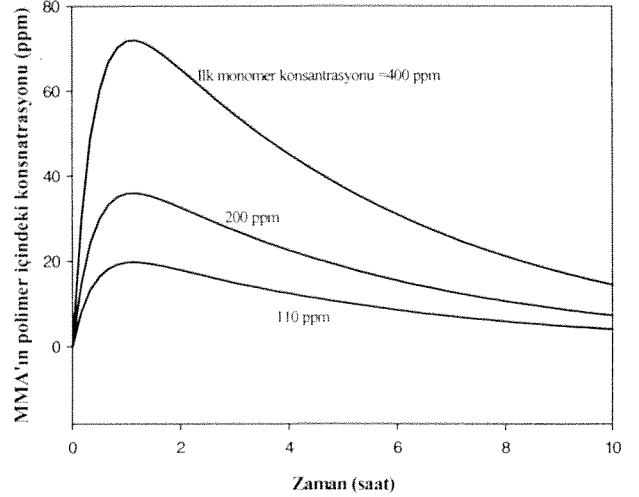


(b)

Şekil 4.25. Hava hızının a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi.
 $V=75 \text{ m}^3$, $\rho_{10}=110 \text{ ppm}$, $Q=18.75 \text{ m}^3/\text{saat}$, $T=23 \text{ }^\circ\text{C}$.

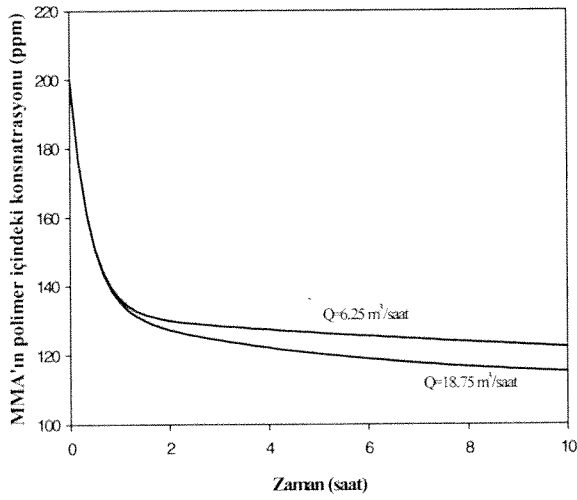


(a)

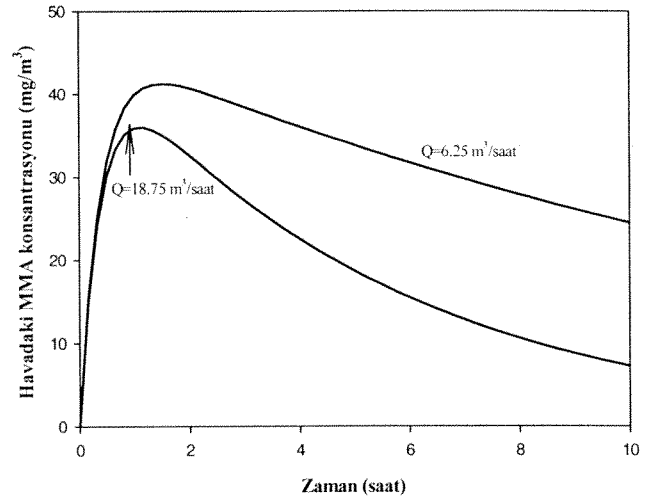


(b)

Şekil 4.26. Monomerin başlangıç konsantrasyonunun a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi.
 $V=75 \text{ m}^3$, $k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$, $Q=18.75 \text{ m}^3/\text{saat}$, $T=23 \text{ }^\circ\text{C}$.



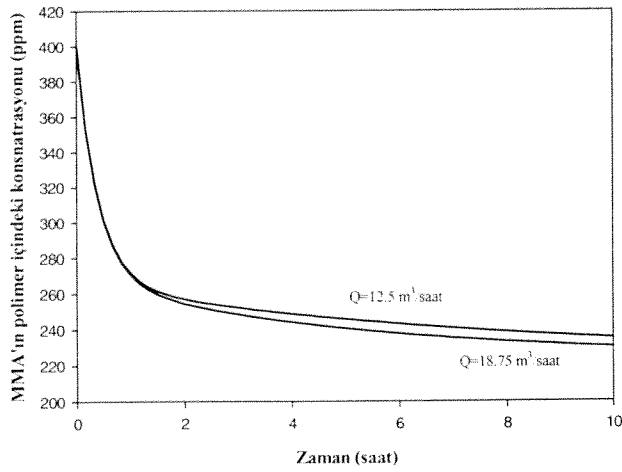
(a)



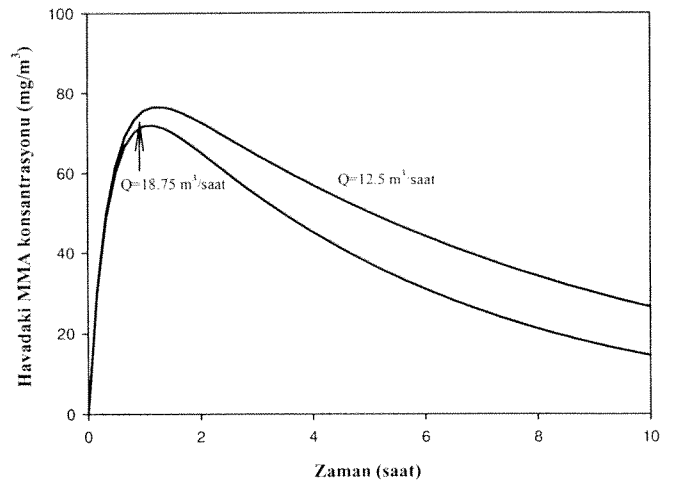
(b)

Şekil 4.27 . Hava değişim hızının a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi.

$$V=75 \text{ m}^3, \rho_{10}=200 \text{ ppm}, k_1^G=1.57 \text{ m/saat}, T=23 \text{ }^\circ\text{C}.$$



(a)



(b)

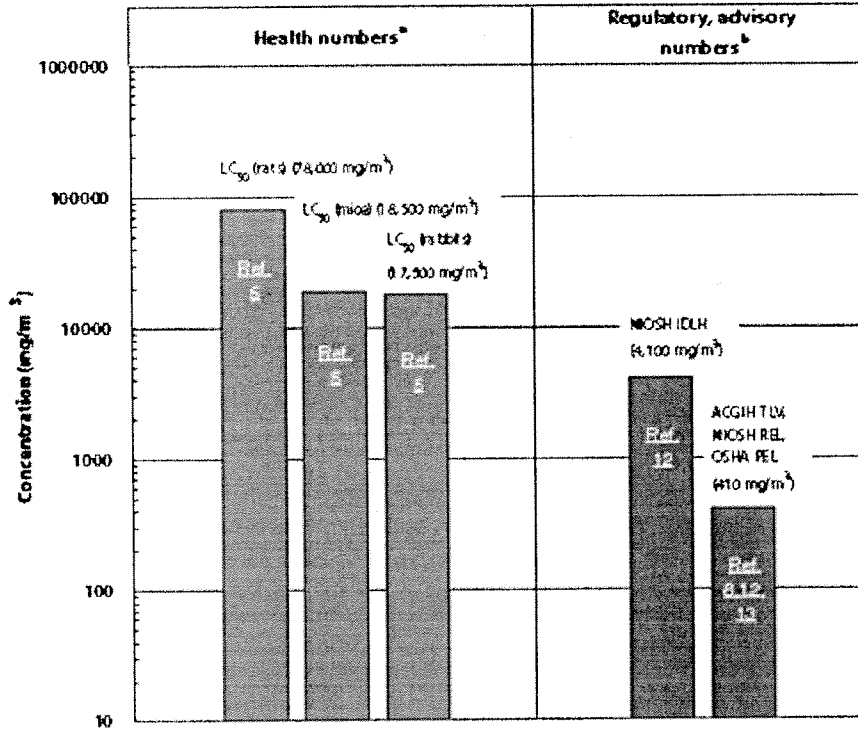
Şekil 4.28 . Hava değişim hızının a) polimer içindeki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi b) havadaki MMA konsantrasyonu düzeyine olan etkisi.

$$V=75 \text{ m}^3, \rho_{10}=400 \text{ ppm}, k_1^G=1.57 \text{ m/saat}, T=23 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Tablo 4.9. MMA'nın hava içerisinde 8 saat içindeki ortalama konsantrasyonları

Parametre	Değer	C_{hava} (mg/m^3)	Diğer değerler
Hava değişim hızı	$Q=750 \text{ m}^3/\text{saat}$	0.414	$\rho_{10}=110 \text{ ppm}$ $k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$ $T =23 \text{ }^\circ\text{C}$
	$Q=75 \text{ m}^3/\text{saat}$	4.028	
	$Q=18.75 \text{ m}^3/\text{saat}$	12.31	
	$Q=3.125 \text{ m}^3/\text{saat}$	21.14	
	$Q=0 \text{ m}^3/\text{saat}$	23.99	
Hava sıcaklığı	$T=23 \text{ }^\circ\text{C}$	12.31	$\rho_{10}=110 \text{ ppm}$ $k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$ $Q =18.75 \text{ m}^3/\text{saat}$
	$T=27 \text{ }^\circ\text{C}$	12.59	
Hava hızı	$k_1^G=0.0157 \text{ m/saat}$	2.40	$\rho_{10}=110 \text{ ppm}$ $Q =18.75 \text{ m}^3/\text{saat}$ $T =23 \text{ }^\circ\text{C}$
	$k_1^G=0.157 \text{ m/saat}$	9.88	
	$k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$	12.31	
	$k_1^G=3.14 \text{ m/saat}$	12.42	
İlk monomer konsantrasyonu (polimerde)	$\rho_{10}=110 \text{ ppm}$	12.31	$k_1^G=1.57 \text{ m/saat}$ $T =23 \text{ }^\circ\text{C}$ $Q =18.75 \text{ m}^3/\text{saat}$
	$\rho_{10}=200 \text{ ppm}$	22.38	
	$\rho_{10}=400 \text{ ppm}$	44.78	

Methyl Methacrylate



Şekil 4.29. MMA'a ait solunum denemeleri sonucu elde edilen veriler (Referans: EPA web sitesi www.epa.gov/)

V. SONUÇLAR

Bu çalışmada iç ve dış cephe boya formülasyonunda bağlayıcı olarak kullanılan metilmetakrilat bütülaakrilat (MMA-BA) kopolimerinin içinde metil metakrilat monomerinin difüzyon katsayısı farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda gravimetrik sorpsiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler hassasiyeti yüksek olan, monomer buharından kalibrasyonu etkilenmeyen manyetik askılı terazi sistemi ile yapılmıştır. Sonuçlar MMA'ın difüzyon katsayısının sıcaklık ve konsantrasyona göre değiştiğini göstermiştir.

MMA'ın kopolimer içindeki kinetik tipini belirlemek amacı ile normalize edilmiş ağırlık artışı eğrileri \sqrt{t} 'ye karşı çizilmiştir. Bu grafiklerden a) sorpsiyon işleminin ilk basamaklarında, sorpsiyon eğrisinin lineer olduğu b) sorpsiyon eğrisinin $t^{1/2}$ eksenine daima konkav olduğu c) farklı film kalınlıklarında elde edilen deneysel veriler $M_t - M_0 / M_\infty - M_0$ 'a karşılık \sqrt{t} / L grafiği ile değerlendirildiğinde verilerin birbiri ile çakıştığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar kinetik tipinin "Fickian" olduğunu göstermiştir.

Elde edilen difüzyon katsayılarının bir kısmı Vrentas-Duda free volume teorisi içinde kullanılarak gerekli olan parametreler hesaplanmış ve MMA'ın MMA-BA kopolimeri içindeki difüzyon katsayısının sıcaklık ve konsantrasyona göre değişimini veren korelasyon elde edilmiştir. Farklı sıcaklıkta ölçülmüş difüzyon katsayıları bu korelasyondan hesaplanan değerlerle karşılaştırılmış ve bu değerlerin birbirine çok yakın olması korelasyonun doğruluğunu kanıtlamıştır. Elde edilen korelasyon iki amaca yönelik olarak kullanılabilir. a) Boya formülasyonunda kullanılan kopolimerin içinde kalabilecek maksimum monomer (MMA) miktarı gerek Avrupa Birliği, gerekse Amerikan Çevre Koruma Örgütü (US EPA) tarafından belirlenmiştir. Monomer miktarının azaltılabilmesi için polimerizasyon sonrasında ilave edilecek olan saflaştırma ünitesinin tasarımında veya varolan ünitenin optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde gerekli olan en önemli parametre monomerin difüzyon katsayısıdır. Bu çalışmada elde edilen korelasyon bu amaca yönelik olarak kullanılabilir. b) Boya iç cephelere uygulandığında içindeki monomerin havaya geçiş hızını etkileyen en önemli parametre monomerin difüzyon katsayısıdır. Elde edilen korelasyon kullanılarak farklı koşullarda havadaki monomer konsantrasyonunu hesaplamak mümkündür.

MMA'ın denge izotermi Flory-Huggins teorisi kullanılarak modellenmiştir. MMA ile kopolimer arasındaki etkileşim parametresi 0.5'ten büyük bulunmuştur. Bu değer MMA'ın kopolimer için bir çözünen olmadığını göstermiştir. Flory Huggins teorisinden, kopolimer içinde çözünebilecek maksimum MMA miktarı hacimce % 53 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen korelasyonun yukarıda bahsedilen ikinci amaca yönelik olarak kullanımını göstermek amacı ile bir matematik model geliştirilmiştir. Modelin en önemli kullanım amacı boyadan havaya monomer geçişini etkileyen parametreleri belirlemek ve havadaki monomer konsantrasyonunu hesaplamaktır. Nonlineer olan model denklemleri nümerik olarak çözülmüştür. Odayı havalandırma sıklığının, hava hızı ve sıcaklığının ve monomerin başlangıç konsantrasyonunun havadaki monomer konsantrasyonu üzerine olan etkileri incelenmiştir. Diğer tüm koşulların aynı kalması durumunda hava hızı ve hava sıcaklığının artmasının havadaki monomer konsantrasyonunun artmasına neden olduğu bulunmuştur. Bunun yanısıra havalandırma sıklığının artması ile birlikte havadaki MMA konsantrasyonunda azalma olmuştur. Simülasyon sonuçları başlangıçta monomerin havaya geçiş hızının hava-boya arayüzeyindeki buharlaşma tarafından, daha sonra da malzeme içindeki difüzyon tarafından kontrol edildiğini göstermiştir. 8 saatlik sürede hesaplanan ortalama konsantrasyonlar EPA tarafından önerilen konsantrasyonlarla kıyaslanmıştır. Türetilen matematik model sadece çalışılan sistem için geçerli değildir. Bu model gerekli parametrelerin bilinmesi durumunda farklı bina malzemelerinden uçucu organik bileşiklerin havaya geçiş hızını ve havadaki konsantrasyonlarını hesaplamak için kullanılabilir. Ayrıca uygun bina malzemelerinin seçiminde ve uygun havalandırma koşullarının belirlenmesinde de modelden yararlanılabilir. Bunun yanısıra model yardımı ile uçucu organik bileşiklerin havaya geçiş hızı ile havalandırma sıklığı, hava sıcaklığı, hızı vb. gibi koşullar arasındaki ilişkilerde bulunabilir.

Proje kapsamında hedeflenenler gerçekleştirilmiştir ve proje sayesinde oldukça hassas ölçüm yapabilen bir gravimetrik sorpsiyon deney düzeneği kurulmuştur. Bu düzenekle çözünürlüğü çok farklı olan polimer-penetrant sistemlerinin transport özelliklerinin ölçülmesi mümkündür. Kolon yüksek sıcaklık ve basınçlara dayanıklı olduğundan düzenekte yapılacak bazı değişikliklerle gazların, süperkritik akışkanların (karbon dioksit gibi) polimer içindeki difüzyonu ve çözünürlüğü ölçülebilecektir. Bunun yanısıra düzeneğin çok bileşenli polimer/penetrant sistemlerinin transport özelliklerinin ölçümü için modifiye edilmesi de mümkün olabilecektir. Literatürde bu tür sistemlere ait difüzyon ölçümü yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla MİSAG -144 nolu proje ve İYTE'nin desteği ile kurulan düzeneğin modifikasyonu ile yapılabilecek en önemli projelerden birisi çok bileşenli polimer/penetrant sistemlerinin difüzyon katsayılarının ve çözünürlüklerinin ölçülmesi olabilecektir.

REFERANSLAR

- Axley, J.W., *Indoor Air*, 2, (1991) 147-171.
- Biltz, W., *Rauchemie der Festen Stoffe*, Voss: liepzig (1934).
- Bristow, G. M., and Watson, W.F., *Trans. Faraday Soc.*, 54, (1958) 1731.
- Christianson, J., Yu, J.W., Neretnieks I., *Proceedings of Indoor Air*, 93, (1993) 389-394.
- Clausen, P.A., Wolkoff, P., Holst, E., Nielsen, P.A., *Indoor Air*, 4, (1991) 562-576.
- Cohen, M.H., and Turnbull, D., *J.Chem. Phys.*, 31, (1959) 1164.
- Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 1975, p. 238-244.
- Crank, J., Park, G.S., "Diffusion in Polymers", Academic Press, New York, 1968.
- Dullien, F.A.L., *AIChE J.*, 18, (1972) 62.
- Dunn, J.E., *Atmospheric Environment*, 21, (1987) 425-430.
- Dunn, J.E., Tichenor, B.A., *Atmospheric Environment*, 22, (1988) 885-894.
- Dunn, J.E., Chen, T., *Symposium on Modeling Indoor Air Quality and Exposure*, Pittsburg, PA, April 1992. ASTM, Philadelphia, PA, pp. 27-28.
- Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- Hong S.U., Laurer, J.H., Zielinski J.M., Samseth J., Smith S.D., Duda, J.L., Spontak R.J., *Macromolecules*, 31 (1998) 2174.
- Karlsson, O.J., Stubbs, J.M., Karlsson, L.E., Sundberg, D.C., *Polymer*, 42, (2001) 4915-4923.
- Kim, Y.M., Harrad, S., Harrison, R.M., *Environmental Science and Technology*, 35, (2001) 997-1004.
- Kleinrahm, R., and Wagner, W., *J. Chem. Thermodyn.*, 18, (1986) 739.
- Kobuchi, S., and Arai, Y., *Progress in Polymer Science*, 27, (2002) 811-814.
- Little, J.C., Hodgeson, A.T., Ashok, J., *Atmospheric Environment*, 28, (1994) 227-234.
- Mamaliga, I., Schabel, W., Kind, M., *Chemical Engineering and Processing*, Article in press, (2003) 1-12.
- Matthews, T.G., Hawthorne, A.R., Thomson, C.V., *Environmental Science and Technology*, 21, (1987) 629-634.

- McDowell, C.C., Coker, D.T., Freeman, B.D., Review of Scientific Instruments, 69, (1998).
- Meininghaus, R., Salthammer, T., Knöppel, H., Atmospheric Environment, 33, (1999) 2395-2401.
- Michele Low J., A study of the velocity and turbulence effects on volatile organic compound emissions from carpet adhesive assemblies. Master Thesis, Carleton University, Ottawa, Canada, 1996.
- Ming, Y., Takamura, K., Davis, H.T., Scriven, L.E., Tappi Journal, 78, 151 (1995).
- Molhave, L., Environment, 15, (1989) 65-74.
- Pawlisch, C.A., Macris, A., Laurence R.L., Macromolecules, 20, (1987) 1564-1578.
- Perez, C., Collazo, A., Izquierdo, M., Merino, P., Novoa, X.R., Progress in Organic Coatings, 37, 169 (1999).
- Riddle, E.H., "Monomeric Acrylic Esters," Reinhold Publishing Corp., New York (1954).
- Roache, N.F., Guo, Z., Fortmann, R., Tichenor, B.A., Indoor Air, 4, (1994) 98-110.
- Saby-Dubreuil, A.C., Guerrier, B., Allain, C., Johanssmann, D., Polymer, 42, (2001) 1383-1391.
- Sato, Y., Takikava, T., Takishima, S., Masuoka, H., J. Supercritical Fluids, 19, (2001) 187-198.
- Sugden, S., Journal of Chem. Soc., (1927) 1786.
- Tichenor, B.A., Guo, Z., Dunn, J.E., Sparks, L.E., Mason, M.A., Indoor Air I, (1991), 23-25.
- Tihminlioglu, F., Danner, R.P., J. Chromatography A, 845, (1999) 93.
- Tonge, M.P., ve Gilbert, R.G., Polymer, 42, (2001) 1393.
- Toussaint, A. ve De Wilde, M., Progress in Organic Coatings, 30, 113 (1997).
- US EPA, Reducing risk: setting priorities and strategies for environmental protection, Science Advisory Board, US Environmental Protection Agency, Washington, DC. (1990).
- Van Der Wel, G.K., Adan, O.C.G., Progress in Organic Coatings, 37, 1 (1999).
- Vrentas, J.S., ve Duda, J.L., J. Polym. Sci., 15, (1977a) 403.
- Vrentas, J.S., ve Duda, J.L., J. Appl. Poly. Sci., 21, (1977b) 1715.

- Vrentas, J.S., ve Duda, J.L., J. Polymer Science: Polymer Physics, 15, (1977c) 441- 453.
- Vrentas, J.S., ve Duda, J.L., J. Appl. Polym. Sci., 21, (1977d) 1715.
- Vrentas, J.S., Duda, J.L., Ju, S.T., Ni, L.W., Journal of Membrane Science, 18, (1984) 161-175.
- Williams, M.L., Landel, R.F., ve Ferry, J.D., J.of Am. Chem. Soc., 77, (1955) 3701.
- World Health Organization, Indoor air quality: organic pollutants, Copenagen, WHO regional office for Europe (EURO Report and Studies, 1111) (1989).
- Yang, X., Study of building materials emissions and indoor air quality. Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, (1999).
- Zielinski, J.M. ve Duda , J.L., AIChE J., 38, (1992) 405.

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: MİSAG-144
Proje Başlığı :Polimerlerin Transport Özelliklerinin Gravimetrik Yöntemle Ölçülmesi
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Doç. Dr. Sacide Alsoy Altinkaya Yrd. Doç. Dr. Funda Tihminlioğlu Ar. Gör. Yılmaz Yürekli
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Gülbahçe Köyü, 35437, Urla İzmir
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Araştırma Fon Saymanlığı
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Şubat 2000- Şubat 2003
Öz: Bu çalışmanın amacı ülkemizde oldukça yaygın bulunan sektörlerden biri olan boya sektöründe kullanılan metilmetakrilat bütülaakrilat kopolimerinin içinde metilmetakrilat monomerinin difüzyon katsayıları ve çözünürlüğünün ölçülmesi ve bu verilerden pratik bir korelasyon elde edilmesidir. Çalışmanın bir diğer amacı da bu korelasyonun türetilecek bir matematik model içinde kullanılarak boyada kalan monomerin havaya geçiş hızının ve monomerin havadaki konsantrasyonunun hesaplanmasıdır.
Anahtar Kelimeler:Metil metakrilat , metilmetakrilat bütülaakrilat kopolimeri, difüzyon katsayısı , çözünürlük, akrilik boya, monomerin havaya geçiş hızının modellenmesi
Projeden Kaynaklanan Yayınlar:
Bilim Dalı: