



Kızılötesi Isıtma ile Polistiren Latekslerin Polimer Kompozit Filmlerindeki Film Oluşumuna Etkisi

Önder Yargı^{1*}

^{1*} Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, İstanbul, Türkiye, (ORCID: 0000-0001-6343-0057), oyargi@yildiz.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi Aralık 2020 ve Kabul Tarihi Ocak 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.838833)

ATIF/REFERENCE: Yargı, Ö. (2021). Kızılötesi Isıtma ile Polistiren Latekslerin Polimer Kompozit Filmlerindeki Film Oluşumuna. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (22), 13-18.

Öz

Bu çalışma, polistiren (PS)-poliakrilamid (PAAm) ve polistiren (PS)-Na Alginat (Alg) kompozitlerinden film oluşumunun UV-Visible tekniği kullanılarak incelendiği spektroskopik bir teknik sunmaktadır. Tüm numuneler, (PS)/poliakrilamid (PAAm) ve polistiren (PS)/Na-Alginat (Alg) filmlerinin farklı bileşimleriyle bir cam altlık üzerine damlatma yöntemiyle oda sıcaklığında hazırlandı. Kızılötesi ısıtma ile tavlanan filmlerin boşluk kapanması ve interdifüzyon aşamaları için karşılık gelen aktivasyon enerjileri hesaplandı. Kızılötesi ısıtma ile tavlanan Polistiren (PS)/Na-Alginat (Alg) kompozit filmler için boşluk kapatma işlemleri için hesaplanan enerjilerin polistiren (PS)/poliakrilamid (PAAm) kompozit filmlerden daha küçük olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Polistiren, Poliakrilamid, Film Oluşumu.

Effect of Polystyrene Latexes on the film formation of Polymer Composite Films by Infrared Heating

Abstract

This work presents a spectroscopic technique that film formation from polystyrene (PS)-polyacrylamide (PAAm) and polystyrene (PS)/Na-Alginate (Alg) composites was investigated using by UV-Visible technique. All samples were prepared at room temperature by casting method on a glass substrate with different compositions of (PS)/polyacrylamide (PAAm) and polystyrene (PS)/Na-Alginate (Alg) films. Corresponding activation energies for the void closure and the interdiffusion stages were calculated of the films annealed by infrared heating. It was found that the calculated energies for the void closure processes smaller for the polystyrene (PS)/Na-Alginate (Alg) composite films than that of polystyrene (PS)/polyacrylamide (PAAm) composite films by infrared heating.

Keywords: Polystyrene, Polyacrylamide, Film Formation.

* Sorumlu Yazar: oyargi@yildiz.edu.tr

1. Giriş

Polimerler, toz kaplama uygulamalarında yakın kızılötesi aralığında ışığı etkili bir şekilde emer [1]. Bir çalışma, fırın ve Kızılötesi ısıtma arasında, kurutma süresini belirlemek için sulu poli (vinil alkol) çözeltilerine bu iki ısıtma türünü uygulamıştır. Sadece fırın da kurutma için bu süre 120 dakika sürmüştür. Bununla birlikte, konvektif ve IR radyasyon birleştirildiğinde, aynı PVA [2] ile kuruma süresi 15 dakikaya düşmüştür. Lateksler çoğunlukla suda koloidal bir dispersiyon oluşturur. Kuruma sıcaklığı sırasıyla yumuşak ve sert lateksler olarak bilinen cam geçiş sıcaklığı, T_g 'nin altında veya üzerindeyse lateksler yumuşak ya da sert lateksler olarak anılırlar. Lateks film oluşumu ise şu şekilde açıklanır: Islak aşama olan ilk aşamadır, bu aşamada lateksler çözelti içinde sulu formdadırlar. Çözücünün buharlaşması ile parçacıkların birbirine yakın paketlenmiş bir şekil oluşturduğu ikinci aşamaya gelinir. Kullanılan lateks, sert lateks ise oluşan deformasyonu minimum film oluşumu için gerekli olan sıcaklığın üzerinde boşlukların kapanmasına [3,4] neden olur ve daha sonra boşluklar kapandıktan sonra son olarak homojen bir film oluşumu için [4] fazla ısıtma ile parçacık-parçacık sınırları boyunca interdifüzyon süreci başlar [5,6]. Bu aşamada sınırlar kalkmış olur ve karşılıklı zincir geçişleri başlar. Latekslerden film oluşumunu açıklamak için literatür de birçok farklı çalışma türleri mevcuttur: elektron [7] atomik kuvvet mikroskop [8], nötron saçılması[9], ışısız enerji transferi [10] ve kararlı durum floresans (SSF) [11]. Elipsometri [12], foton geçirgenliği (PT) [13-15] yansıma [16] taramalı elektron mikroskop (SEM) [17], [18-20] elektron

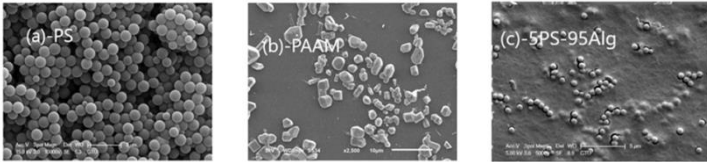
mikroskopları ve lateks sistemlerinin karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar sunulmuştur.

Bu çalışmada PS/Alg ve PS/PAAM kompozitlerinin film oluşumu kızılötesi ısıtma kullanılarak UV-Visible tekniği ile incelenmiştir. İki deney setinin aktivasyon enerjileri boşluk kapatma ve difüzyon arası modellerden hesaplandı. Boşluk kapanma enerjilerinin PS/Alg için azaldığı, PS/PAAM filmleri için ise arttığı görüldü. Örneklerden gelen geçirgenlik, her iki kompozit setleri içinde 800 nm'de olarak bulundu.

2. Materyal ve Metot

2.1. PS, PAAM ve Alginat

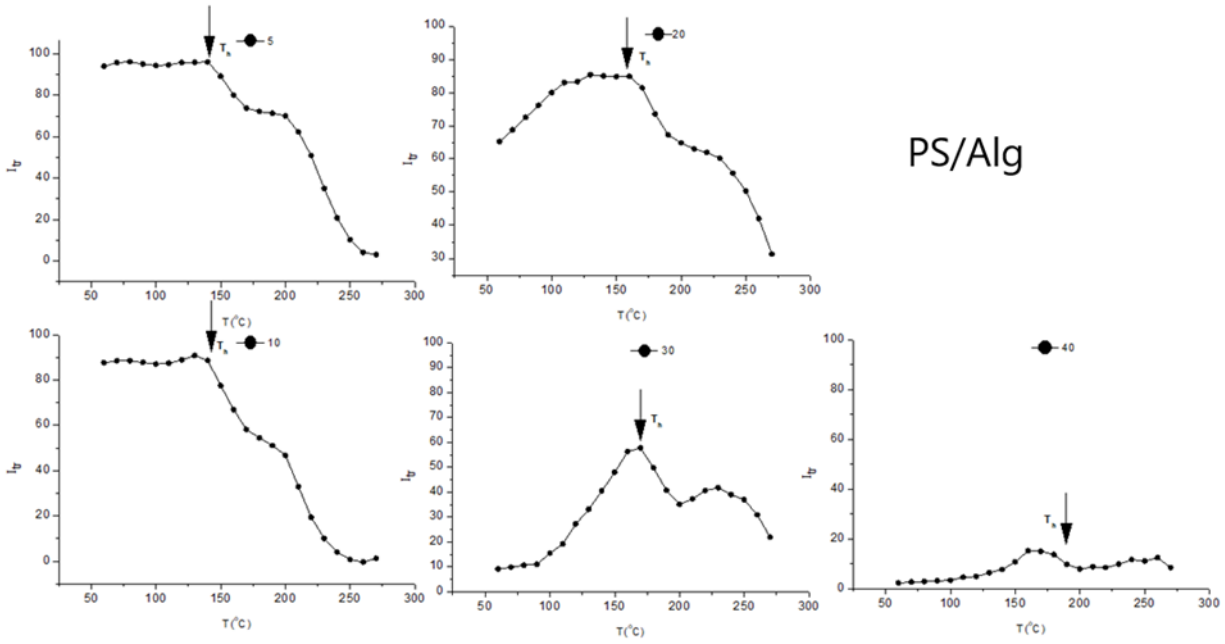
Stiren monomerin polimerizasyon işlemi Alfa Asea'den satın alınmıştır. (Potasyum persülfat) PS lateksleri için KPS başlatıcı hazırlandı. KPS deiyonize suda çözüldü ve ardından 90°C'de çözüye eklenmiştir. Çözeltide, PolyFluor™ 511 Polysciences'dan temin edilen monomer dimetakrilat ilavesiyle PS lateksleri hazırlanmıştır. PAAM hazırlanması için monomer; akrilamid (AAM), başlatıcı; amonyum persülfat (APS) ve çapraz bağlayıcı; metilenbisakrilamid (BIS), kullanılırken Sodyum Aljinat için Alginik asit sodyum tuzu Merck tarafından sağlandı. PAAM polimeri, 7.0 mM APS bileşimi ile destile su içinde 0.5 M AAM çözüldürüldü. 15 dakika boyunca nitrojen ile oksijeni giderildikten sonra 60°C'de ısıtılmıştır. Alginatın T_g si ise, DSC ile 29 ° C'de bulundu. 100 mL solüsyonlarda% 2.4 PS ve% 1 Alg hazırlandı. Tüm numunelerden su buharlaştırıldıktan sonra bir cam plaka üzerinde PS/Alg ve PS/PAAM kompozitlerinin bileşiminden iki film seti hazırlandı ve kurutulduktan sonra, tüm filmler ayrı ayrı 10 dakika süreyle kızılötesi ısıtma ile tavlandı.



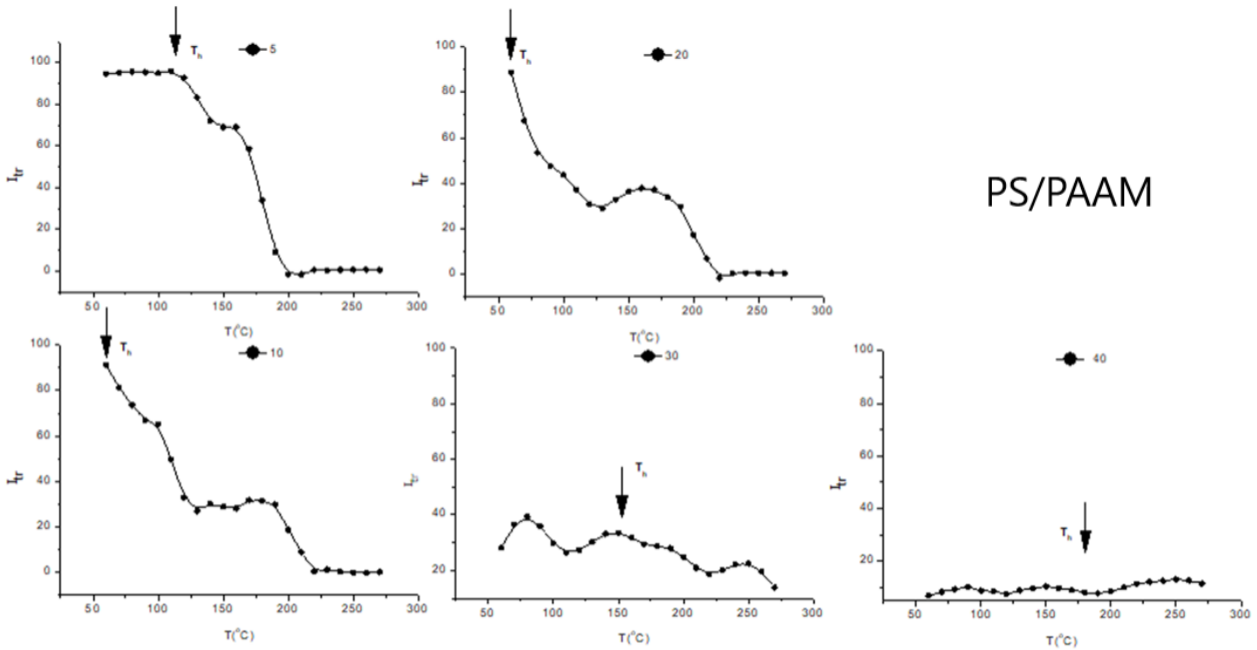
Şekil 1: (a) saf PS (b) saf PAAM ve (c) 5 PS -% 95 Alg kompozit filmlerinin SEM görüntüsü.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

PS/Alg ve PS/PAAM kompozit filmler için ışık geçirgenliği I_{tr} 'nin 800 nm'de sıcaklığa bağımlı değişimi sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'te sunulmuştur.



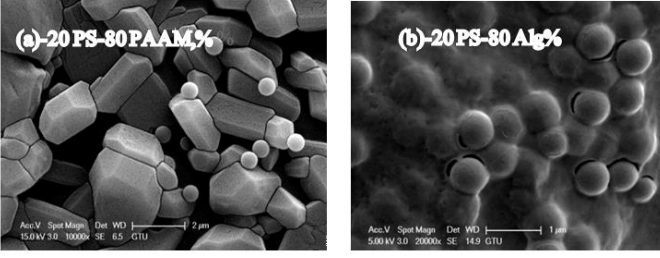
Şekil 2: PS/Alg kompozit filmlerinin I_{tr} nin $T (^{\circ}C)$ ' ye bağlı değişim grafiği. 5 ila 40 arasındaki sayılar, PS (ağırlık,%) anlamına gelmektedir.



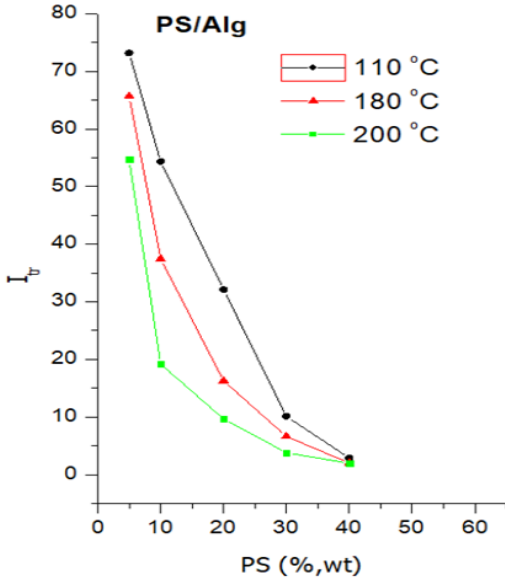
Şekil 3: PS/PAAM kompozit filmlerinin I_{tr} nin $T (^{\circ}C)$ ' ye bağlı değişim grafiği. 5 ila 40 arasındaki sayılar, PS (ağırlık,%) anlamına gelmektedir.

Şekil 2'de I_{tr} , belirli bir başlangıç sıcaklığından (film oluşumu için minimum sıcaklık) sonra artar ve tavlama sıcaklığının artmasıyla daha sonra maksimuma (T_h kaynama sıcaklığı) ulaşır. Bu kritik sıcaklıktan sonra I_{tr} tekrar düşmeye başlar. Şekilden anlaşılacağı gibi: (i) kompozit filmdeki PS miktarı artırıldığında, tüm filmlerde I_{tr} 'de bir azalma görülmüştür. Bu durum, filmdeki boşlukların saçıcı merkez noktaları gibi davranmasına dayandırılarak açıklanmaktadır. Düşük PS katkılı filmlerde faz ayrışımının olduğu lokalize kümelenmeler oluşmuştur (bkz. Şekil 2 ve Şekil 3). PS parçıkları Alginate tarafından tutularak boşluklar içinde rahat hareket etmeleri engellenmektedir. Belirli bir miktar konsantrasyona kadar, bu boşluklar ışığın filmde geçtiği yerdeki saçılma

merkezlerinin sayısını artırır[20-23]. Sıcaklıkların başlangıcında I_{tr} , 5,10 ve 20 PS (ağırlıkça%) konsantrasyonları için yüksektir ve hemen hemen sabittir. Daha sonra artan sıcaklıkla birlikte azalmaya başlar. 5,10 ve 20 PS (ağırlıkça%) için yüksek I_{tr} 'nin nedeni PAAM parçacıklarının boyutuna bağlanabilir. PAAM parçacıklarının boyutu, Şekil 1 (a) 'da görüldüğü gibi geçen ışığın dalga boyundan daha büyüktür. Bu durum, geçen ışık için kompozit filmin neredeyse homojen bir alana dönüşmesine neden olur. Şekil 6'dan görülebileceği gibi, film IR ısıtmaya maruz bırakıldığında, PAAM parçacıklarının şekli değişir ve parçacıklar küçülmeye başlar. Bu azalma daha fazla boşluk yaratır ve bu boşluklardan ışık saçılır, bu da 5, 10 ve 20 PS (ağırlık,%) filmler için I_{tr} 'de azalma ile sonuçlanır.

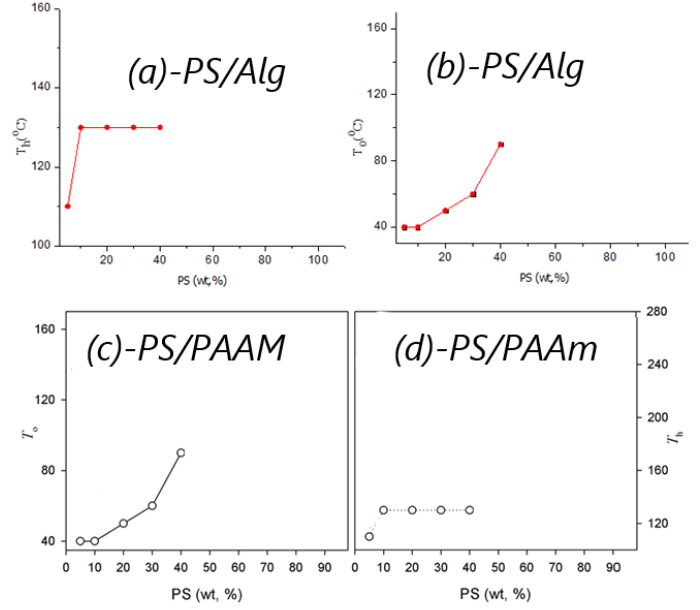


Şekil 4: (a)PAAM içinde (b) Alg içinde %20 PS katkıli filmlerin SEM görüntüsü.



Şekil 5: I_{tr} nin %PS ye göre 110, 180 ve 180 °C deki değişim grafiği

PS miktarına göre I_{tr} değişimleri Şekil 5'te sunulmuştur. I_{tr}, 110, 180 ve 200 °C'de tüm kompozitler için azalmaktadır. Bu sıcaklıklarda hareket eden PS parçacıkları, matriste yeni ve daha büyük boşluklar oluşturan yeni kümeler oluşturur. Parçacıkların bu şekilde yer değiştirmesinin bir sonucu olarak, I_{tr} azalır. Daha yüksek sıcaklıklarda (belirli bir sıcaklığa kadar), PS yüzdesinin artmasıyla I_{tr} artmaktadır (Şekil 2). Burada, PS miktarı arttığında, PS parçacıkları matriste boşlukları doldurur ve oluşan az boşluklu yapı da yüksek I_{tr} nin olmasına neden olur. Şekil 6'da, minimum film oluşum sıcaklığı; T_o [24] kaynaşma sıcaklığı T_h değerleri kompozit filmler için de belirlendi. Bu kritik T_o sıcaklığının altında, lateks opak formdadır ve bu sıcaklığın üzerindeki filmler daha fazla ısıtmayla homojen hale gelmeye başlar [25]. T_h [18], kompozit filmlerin kaynaşma sıcaklığını tanımlamak için kullanılır. Boşluk kapanmasından sonra, interdiffusion işlemi T_h değerlerinin üzerinde başlar ve burada kütle merkezleri ara yüzeyi boyunca dönüşüm için yeterli kinetik enerji kazanarak yer değiştirirler. Şekil 6 (a ve b) 'dan görüldüğü gibi, PS miktarının eklenmesiyle T_o ve T_h değerleri de artar. Bu, T_o'nın yüksek T_g'ye sahip PS miktarından etkilendiğini göstermektedir. Düşük katkıli 5 ve 10 PS (% wt) filmler için, T_o çok fazla değişmez ve bu PS miktarının üzerinde, T_o artar.



Şekil 6: (a) PS/Alg kompozit filmleri için Kaynaşma sıcaklığı T_h nin (b) Minimum film oluşum sıcaklığı T_o un PS ye göre (c) Minimum film oluşum sıcaklığı T_o un (d) PS/PAAM kompozit filmleri için Kaynaşma sıcaklığı T_h nin PS ye göre değişim grafiği.

Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Boşluk kapanması ve interdifüzyon süreçleri için aşağıdaki denklemler kullanılmıştır [18]

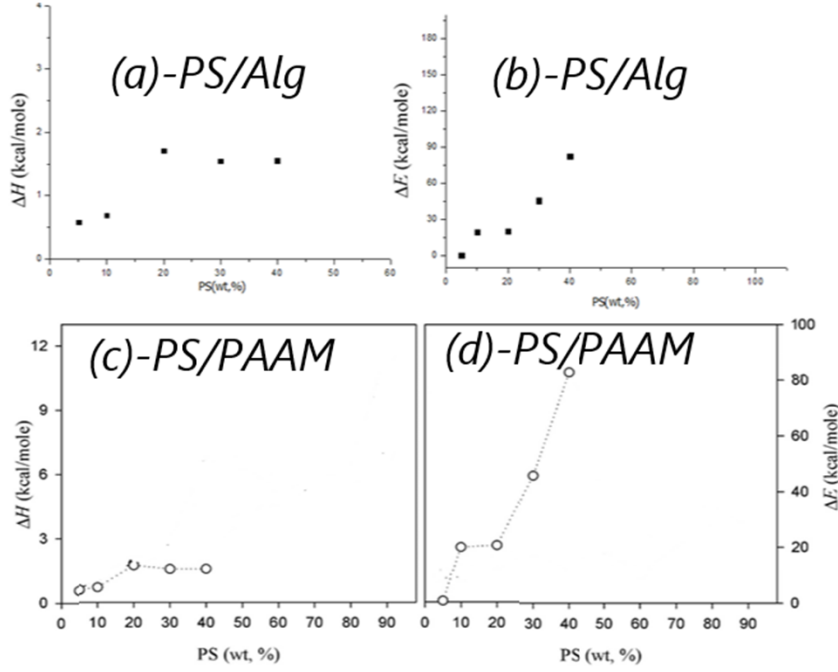
$$I_{tr}(T) = S(t) \exp\left(-\frac{3\Delta H}{kT}\right) \quad (1)$$

$$I_{tr}(T) / I_{tr}(\infty) = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_b T}\right) \quad (2)$$

S(t)=(yt/2AC)³, k Boltzmann's sabitidir. ΔH, boşluk kapama ΔE, interdifüzyon enerjileridir. I_{tr}, 800 nm deki ışık geçirgenliğidir. Bu denklemler kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjilerinin grafiği şekil 7 de sunulmuştur. I_{tr}'deki artış boşluk kapatma işlemi ile açıklanmaktadır, ΔH aktivasyon enerjileri T_o ve T_h arasındaki bölgeye denklem 1 uygulanarak bulunmuştur. Bu değerler Şekil 7 (a) ve Şekil 7 (c) 'de görülmektedir. Film oluşumu için gerekli kuvvetparçacık boyutunun [26] tersine bağlıdır. Düşük sıcaklıkların etkili olan boşluk doldurma işlemi sırasında yüksek aljinat miktarının olduğu kompozitler için viskoz akışın aktivasyon enerjisi daha azdır.

Düşük PS lateks miktarı için, ΔH değerleri daha küçüktür çünkü Alg ve PAAM, PS parçacıklarından daha düşük T_g'ye ve daha büyük yüzey alanına sahiptir. ΔH, PS'nin yüksek T_g'si nedeniyle artar. Şekil 7 (b) 'de, kompozit filme PS lateksinin eklenmesi ile ΔE'nin arttığı, yani film oluşumu için fazla enerji ile gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Bu nokta, PS parçacıklarının T_g'si ile ilgilidir. PS lateks ilavesi ile polimer zincirlerinin hareketi için gerekli enerji artacaktır. Tek bir zincir, polimer-polimer ara yüzündeki difüzyonun üstesinden gelmek için viskoz akış süreci ile elde edilenden daha fazla enerjiye

ihtiyaç duyduğundan, interdiffüzyon enerjileri boşluk kapatma aktivasyon enerjilerinden çok daha büyüktür.



Şekil 7: PS/Alg için Boşluk kapanması (ΔH) ve interdiffusion (ΔE) enerjileri (a ve b) ve PS/PAAM kompozitleri için (c ve d) ile PS (ağırlıkça%) değişim grafikleri

4. Sonuç

Bu çalışmada, infrared ısıtma altında PS/Alg ve PS/PAAM kompozit matrisinden film oluşumunu izlemek için basit ve kullanışlı bir yöntem olan UV-Visible tekniği ile görünür bölgede geçen ışık şiddetinin izlenmesi suretiyle spektroskopik bir teknik uygulanmıştır. Sonuçlar, film oluşum sürecinin düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğini gösterdi. Kompozit filmlerin aktivasyon enerjileri, her iki kompozit sistem için benzer davranış ve sonuçlar gösterdi. Bu sonuç, Alg ve PAAM parçacıklarının düşük T_g sine dayandırılabilir. Her iki kompozit sistem için interdiffüzyon enerjilerinin boşluk kapatma enerjilerinden daha yüksek olduğu bulundu. Bu, matristeki karşılaşılan potansiyel engelinin üstesinden gelmek için tek bir zincirin tüm viskoz akıştan daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyması oldukça anlaşılır bir durum olarak değerlendirildi.

Kaynakça

- Mabbett I. Elvins J. Gowenlock C. Jones P. Worsley D. (2013) Effects of highly absorbing pigments on near infrared cured polyester/melamine coil coatings Progress in Organic Coatings 76(9) 1184-1190.
- Jeong H.E., Kwak M.K., and Suh K.Y. (2010). Stretchable, adhesion-tunable dry adhesive by surface wrinkling, Langmuir, (26), 2223-2226.
- Pekcan O. and Arda E. (1999). Void closure and interdiffusion in latex film formation by photon transmission and fluorescence methods, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects., (153), 537-549.
- Fyrillas M., Georgiou G., Vlassopoulos D., and Hatzikiriakos S. (1999). Polymer Engineering & Science., 39.

- Sperry P.R., Snyder B.S., O'Dowd M.L., and Lesko P.M. (1994). Role of Water in Particle Deformation and Compaction in Latex Film Formation, Langmuir, (10), 2619-2628.
- Winnik Mitchell A. (2002). Interdiffusion and crosslinking in thermoset latex films A Phenomenological Theory of Sintering, Journal of Coatings Technology., (74), 49-63.
- Yoo J.N., Sperling L.H., Glinka C.J., and Klein A. (1991). Characterization of film formation from polystyrene latex particles via SANS. 2. High molecular weight, Macromolecules Macromolecules, (24), 2868-2876.
- Pekcan O. (1994). Interdiffusion of polymer chains during latex coating Polymer for Advanced Technologies, 5(9), 479-484.
- Eckersley S.T., and Rudin A. (1994). Drying behavior of acrylic latexes Progress in Organic Coatings, (23), 387-402.
- Cannon L.A., and Pethrick R.A. (1999). Effect of the Glass-Transition Temperature on Film Formation in 2-Ethylhexyl Acrylate/Methyl Methacrylate Emulsion Copolymers Macromolecules, (32), 7617-7629.
- Ugur S. (2006). Fluorescence Study of Film Formation From Hard/ Soft Latex Blends, e-polymers, no-037.
- Pekcan O., Winnik M.A., and Croucher M.D. (1990). Fluorescence studies of coalescence and film formation in poly (methyl methacrylate) nonaqueous dispersion particles Macromolecules, (23), 2673-2678.
- Ugur S., and Pekcan O. (2005). Time evolution of film formation from polystyrene particles: A percolation approach, Colloid and Polymer Science., (284), 309-316.
- Keddie J.L., (1997). Film formation of latex Macromolecules, (21), 101-170.
- Arda E., Bulmus V., Piskin E., and Pekcan O. (1999). , Molecular weight effect on latex film formation from

- polystyrene particles: a photon transmission study, *Journal of Colloid Interface Science*, (213), 160-168.
16. Arda E., and Pekcan O. (2001). Time and temperature dependence of void closure, healing and interdiffusion during latex film formation *Polymer*, (42), 7419-7428.
 17. Arda E., Ozer F., Piskin E., and Pekcan O. (2001). Film formation from nanosized copolymeric latex particles: a photon transmission study, *Journal of Colloid Interface Science.*, (233), 271-279.
 18. Pekcan O., and Arda E. (2000). Packing effect on latex film formation: A photon transmission study *Polymer International*, 49(7), 678 - 684.
 19. Voyutskii S.S., (1963) *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, (Polymer Reviews Vol. 4) Interscience, New York.
 20. Voyutskii S.S., Starkh B.W., (1954) *Physical Chemistry of Film Formation from High Polymer Dispersions*, Moscow.
 21. Yang Y., and Gupta M.C. Dudley KL, Lawrence RW. (2005). Novel Carbon Nanotube–Polystyrene Foam Composites for Electromagnetic Interference Shielding, *Nano Letters*, (5), 2131-2134.
 22. Afzal A., Kausar A., and Siddiq M. (2016). Perspectives of Polystyrene Composite with Fullerene, Carbon Black, Graphene, and Carbon Nanotube: A Review *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (55), 1988-2011.
 23. Thakur V.K., Thakur M.K., Raghavan P., and Kessler M.R. (2014). Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2), 1072-1092.
 24. Yargi O, Ugur S, Pekcan O. (2014). Polymer/Carbon Nanotube Composite Film Formation: A Fluorescence Study, *Polymer Composites*, 35(5), 817-826.
 25. Tepehan F., Sunay S., Uğur Ş. and Pekcan O (2007). Film formation from TiO₂-polystyrene latex composite: a fluorescence study, *Composite Interfaces*, 14(3), 243-260.
 26. Ugur S, Salman O.U., Tepehan G., Tepehan F., Pekcan O. (2005). Fluorescence Study on Al₂O₃-Polystyrene Latex Composite Film Formation, *Polymer Composites*, 26(3), 352-360.