



## POLİ(BÜTİL AKRİLAT-KO-METİL METAKRİLAT)/MONTMORİLLONİT SENTEZİ VE YOL ÇİZGİ BOYA BAĞLAYICISI OLARAK KULLANIMI

\*Alican VATANSEVER<sup>1</sup>, Tülay İNAN<sup>2</sup>, Hacer DOĞAN<sup>1</sup>, Ahmet SİRKECİOĞLU<sup>3</sup>, Nuran KÖKER<sup>4</sup>

<sup>1</sup>TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, KOCAELİ, [alican.vatansever@tubitak.gov.tr](mailto:alican.vatansever@tubitak.gov.tr)

<sup>2</sup>SAUDİ ARAMCO, SAUDİ ARABİA, [tulayinan2012@gmail.com](mailto:tulayinan2012@gmail.com)

<sup>3</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, [asirkeci@itu.edu.tr](mailto:asirkeci@itu.edu.tr)

<sup>4</sup>Karayolları Genel Müdürlüğü, Ankara, [nkoker@kgm.gov.tr](mailto:nkoker@kgm.gov.tr)

Geliş Tarihi: 12.05.2015

Kabul Tarihi: 15.06.2015

### ÖZ

Bu çalışmada, su bazlı kaplama malzemelerinde bağlayıcı olarak kullanılan poli(bütül akrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerinin emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen kopolimerin film özelliklerini geliştirmek amacıyla Na-montmorillonit kullanılarak nanokompozit elde edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile camsı geçiş sıcaklığı, termal gravimetrik analiz (TGA) ile ısıl kararlılık belirlenmiştir. Bu analizler kopolimerin ısıl özelliklerinin geliştiğini göstermiştir. Ayrıca gerçekleştirilen mekanik test ile mekanik dayanımın da arttığı görülmüştür. Elde edilen katkısız ve montmorillonit katkılı kopolimerlerin bağlayıcı olarak kullanıldığı su bazlı yol çizgi boya üretilmiştir. Üretilen yol çizgi boya Karayolları Genel Müdürlüğü'nün istediği standartlarda olduğu örtme, yüzey kuruma, dip kuruma, aşınma direnci ve kromatiklik koordinatları gibi boya testleri ile belirlenmiştir. Montmorillonit, kopolimerin film özelliklerini geliştirmiştir. Ancak katkısız kopolimerli bağlayıcı ile montmorillonit bazlı nanokompozit bağlayıcının kullanıldığı boya özellikleri arasında önemli bir fark görülmemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** poli(bütül akrilat-ko-metil metakrilat), nanokompozit, yol çizgi boyası, emülsiyon polimerizasyonu.

## SYNTHESIS OF POLY(BUTYL ACRYLATE-CO-METHYL METHACRYLATE)/NANOCOMPOSITES AND ITS USE IN ROAD MARKING PAINT

### ABSTRACT

In this study, poly (butyl acrylate-co-methyl methacrylate) copolymer which has been used as binders in water-based coating materials is intended to be synthesized by emulsion polymerization. In order to improve the film properties of the resulting copolymer, polymer-nanocomposites were obtained via Na-montmorillonite. By using Differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA), glass transition temperature and thermal stability was determined, respectively. DSC and TGA showed the improvement in thermal properties. It has also been found out through mechanical test that the mechanical strength of the pure latex increased. Water based road marking paints were produced by using pure latex and Na-montmorillonite reinforced copolymer. Produced road marking paint was in the limits of the General Directorate of Highways standards according to the dye tests of hiding power solid

dry time, no pick up time, abrasion resistance and chromaticity coordinates. Montmorillonite enhanced copolymer film properties. However, no distinction was observed between the properties of pristine copolymer containing paint and nanocomposite copolymer containing paint.

**Keywords:** *Poly(Butyl acrylate-co-methyl meth acrylate), nanocomposite, road marking paint, emulsion polymerization.*

## 1. GİRİŞ

Günümüzde bir prosesin veya malzemenin çevresel etkileri yirmi yıl öncesine kıyasla daha büyük bir titizlikle incelenmektedir. Çevresel kaygıların artması kaplama sanayiini de farklı arayışlara götürmektedir. Bu sebeple, solvent bazlı kaplamalar yerini su bazlı kaplamalara bırakmaya başlamıştır [1]. Su bazlı kaplamaların büyük çoğunluğu (lateks boya) lateks dispersiyondur [2]. Genel olarak boya ve kaplama malzemeleri dört ana bileşenden meydana gelmektedir; bağlayıcılar, pigmentler/dolgu maddeleri, çözücüler (solvent) ve diğer katkı maddeleri. Bu bileşenler içerisinde en yüksek oranda kullanılan ve ekonomik açıdan en önemli olanı bağlayıcılardır [3].

Bağlayıcılar, boyanın yüzeye yapışmasını sağlayan ve film oluşturma özelliği sayesinde diğer girdileri bir arada tutan ana bileşendir. Bağlayıcılar temel olarak kurduğunda boyanın filmini meydana getiren polimer yapısında kimyasal reçinelerdir [4]. Boyanın kuruma, sertlik, esneklik, fiziksel ve kimyasal direnç gibi önemli özellikleri büyük ölçüde bağlayıcı tarafından belirlenmektedir. Su bazlı bağlayıcı olarak akrilik emülsiyonlar, suda çözünürlüğünün az olması, toksitesinin düşük olması, çevreyi kirletmemesi, hava/kir dayanımının yüksek olması ve düşük üretim maliyetine sahip olması sebebiyle tercih edilmektedir [5]. Çok bileşenli polimer nano parçalar, homopolimerlere kıyasla daha yüksek performanslı film oluşturmaktadır. Bu sebeple, birçok çalışmada kopolimer bağlayıcılar sentezlenmektedir [6]. Su bazlı bağlayıcı sentez çalışmalarının önemli bir kısmında bütül akrilat (BA) ve metil metakrilat (MMA) kopolimeri sentezlenmiştir. Yumuşak bir monomer olan BA ile sert bir monomer olan MMA karışımı film özelliklerinin optimum noktada olmasını sağlamaktadır [7-9].

Poli(BA-ko-MMA) kopolimeri, emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Yarı sürekli bir proses, yüksek katı madde miktarı elde edilebildiği için sanayi uygulamalarında tercih edilmektedir. Yarı sürekli proses iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada az miktarda BA ve MMA ile çekirdek emülsiyon polimerizasyonu oluşturulmakta, ikinci aşamada ise ön monomer emülsiyonu hazırlanıp yavaş bir şekilde çekirdek emülsiyon polimerizasyonunun olduğu reaktöre beslenmektedir. Farklı ihtiyaçları karşılayabilecek özelliklerde bağlayıcılar elde edebilmek için değişik Tg ve molekül ağırlığına sahip kopolimer sentez çalışmaları yapılmıştır [10-14].

Toyota firmasının doksanlı yılların başında montmorillonit esaslı polimer nanokompozitler üzerine yayınladığı makaleler ile montmorillonit birçok polimer sentezinde kullanılmaya başlanmıştır. Montmorillonit esaslı bu yeni kompozitler, polimerin ısıl ve mekanik özelliklerinin yanında su ve gaz geçirgenliğini de geliştirmektedir [15-20]. Akrilik esaslı polimer ve kopolimerlerin de montmorillonit katkı sentezleri literatürde mevcuttur [21-28]. Emülsiyon polimerizasyon yönteminin kullanıldığı bu çalışmalar kesikli proses ile gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple, katı madde miktarları Na-montmorillonitin viskozlaştırıcı özelliğinden dolayı % 25'i geçmemektedir ancak ticari uygulamalar için katı madde oranının en az % 45

olması gerekmektedir. Diaconu ve arkadaşları yarı sürekli proses ile katı madde miktarı % 45 olan Poli(BA-ko-MMA)/montmorillonit nanokompozitleri sentezlemeyi başarmıştır [29-31].

Ülkemizde su bazlı boya bağlayıcısının resmi bir üreticisi bulunmamaktadır. Bu çalışmada, su bazlı yol çizgi boyası üretiminde kullanılmak üzere yarı sürekli sistemde emülsiyon polimerizasyonu ile Poli(BA-ko-MMA) kopolimeri sentezlenmiştir. Yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile Na-montmorillonit esaslı polimer nanokompozit de sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kopolimerlerin film özellikleri incelenmiş ve her iki tip kopolimerin bağlayıcı olarak kullanıldığı su bazlı yol çizgi boya üretilmiştir. Üretilen yol çizgi boya boyalarının, Karayolları Genel Müdürlüğü'nün istediği standartlar uygun olduğu görülmüştür. Türkiye Cumhuriyeti'nin yıllık yol çizgi boyası ihtiyacı 15.000-20.000 ton mertebesindedir. Bu bağlamda, sadece yol çizgi boyası açısından bakıldığında bile su bazlı bağlayıcının ülkemizde sentezlenmesinin önemli bir ithalat kaleminin oluşturduğu ekonomik yükü azaltacağı öngörülmektedir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada, ham Na-montmorillonit (bentonit) Reşadiye bölgesinden temin edilmiştir. Ham malzemenin kation değişirme kapasitesi (KDK) 70 mek/100g'dır. Ham montmorillonit, yaş prosesle zenginleştirilip KDK değeri 120 mek/100g'a yükseltilmiştir. KDK, metilen mavisi yöntemine göre hesaplanmıştır. BA, MMA ve metakrilik asit (MAA) temin edilip (Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. MAA, emülsiyon stabilizasyonunu sağlamak amacıyla az miktarda kullanılmıştır. 1-Dodecanethiol (C12-SH, Merck) bağlayıcı üretiminde zincir transfer ajanı olarak kullanılmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan potasyum persülfat (KPS), tampon madde olarak kullanılan sodyum karbonat ve yüzey aktif madde olarak kullanılan sodyum lauril sülfat (SLS) gibi diğer saf kimyasallar Aldrich firması tarafından temin edilmiştir. Boya üretiminde kullanılan katkıları endüstriden temin edilmiştir.

### 2.2. Analizler ve Karakterizasyon

#### 2.2.1 X ışınları kırınımı (XRD) analizi

Ham Reşadiye bentonitinin, zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitinin, poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin ve poli(BA-ko-MMA)/montmorillonit nanokompozitinin kimyasal içeriklerini, mineral yapılarını ve bazal açıklıklarını belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Analizler, SHIMADZU XRD-6000 cihazı ile Cu X-Isını tüpü kullanılarak gerçekleştirilmiştir ( $\lambda = 0.154$  nm). Cihaz, kırınım açısı  $2\theta$ ,  $2-40^\circ$  arasında ve tarama hızı  $0.02^\circ/s$  olacak şekilde ayarlanmıştır.

#### 2.2.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Elde edilen katkısız polimerin ve montmorillonit esaslı nanokompozitin morfolojisi TEM (Jem 2100 HR-TEM) ile belirlenmiştir. Özellikle montmorillonitin polimer içerisindeki dağılımının tipini (interkale veya eksfoliyasyon) görebilme açısından TEM çok kritiktir.

### 2.2.3 NMR spektroskopisi

Sentezlenen polimer filmleri kloroformda çözülmüş ve son ürünlerin monomer bileşimleri, Bruker 500 MHz NMR spektrometresi ile belirlenmiştir.

### 2.2.4 Jel geçirim kromatografisi (GPC)

Elde edilen polimer filmler tetrahidrofuranda (THF) çözülmüş ve polimerlerin molekül ağırlıkları Agilent 1100 marka GPC ile belirlenmiştir.

### 2.2.5 Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) analizi

Katkısız poli(BA-ko-MMA) ve nanokompozit filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ), Perkin Elmer Jade DSC cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analiz,  $N_2$  ortamında,  $10\text{ }^\circ\text{C/dak.}$  ısıtma hızında ve  $-40-200\text{ }^\circ\text{C}$  arasında gerçekleştirilmiştir.

### 2.2.6 Termo gravimetrik analiz (TGA)

Katkısız poli(BA-ko-MMA) ve nanokompozit filmlerin termal dayanıklılıkları, Perkin Elmer Pyris1 TGA cihazı ile  $N_2$  ortamında,  $10\text{ }^\circ\text{C/dak.}$  ısıtma hızında ve  $20-900\text{ }^\circ\text{C}$  arasında gerçekleştirilmiştir.

### 2.2.7 Mekanik Testler

Katkısız poli(BA-ko-MMA) ve nanokompozit filmlerin mekanik testleri Zwick Z250 marka cihaz ile  $500\text{ mm/dak.}$  esneme kuvveti ile gerçekleştirilmiştir. Çekme dayanımı, kopma uzaması ve elastik modül değerleri ölçülmüştür.

### 2.2.8 Boya Testleri

Beyaz boyaların kontrast oranı (örtme gücü), ISO 2814 "Boyalar ve cilalar - Aynı tip ve renk boyaların kontrast oranı (örtme gücü) karşılaştırılması" testine uygun olarak yapılmıştır. Beyaz boyalar için örtme en az % 95 olmalıdır. Örtme gücü ölçümü, Colorflex EZ cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Yüzey kuruma testi şu şekilde yapılmıştır; ASTM D711 standardında belirtilen silindirik biçimli lastik tekerli alet, TS 4320 EN ISO 1514'e standardına göre hazırlanmış cam test paneline,  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve  $\%50\text{RH} \pm 5\text{ RH}$  de  $350\text{ }\mu\text{m} \pm 25\text{ }\mu\text{m}$  yaş film kalacak şekilde boya çekilmiştir. Yüzey kuruma tespiti için süre tutulmaya başlanmıştır. Cihaz, 15 dakika süre içerisinde belirli periyotlarda boya çekilen numune üzerine rampasından serbest inmeye tabi tutulmuştur. Lastik üzerine yapışma olmadığı zaman tespit edilerek kayıt edilmiştir. Bu süre en fazla 15 dakika olmalıdır.

Dip kuruma testi ise TS 4320 EN ISO 1514'e standardına göre hazırlanmış cam test paneline  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve  $\%50\text{RH} \pm 5\text{ RH}$  de  $350\text{ }\mu\text{m} \pm 25\text{ }\mu\text{m}$  yaş boya filmi kalacak şekilde çekilen numuneye, TS EN 29117 standardında tanımlanan metodun uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sheen marka cihaz ile oluşturulan boya yüzeyinde deformasyon, döngü izi, yüzey pürüzlülüğü ve boya filminde incelleme

durumunun gözlenmediği zaman tespit edilerek kayıt edilmiştir. Bu süre en az 30 dakika, en fazla 45 dakika olmalıdır.

Aşınma dayanımı test metodu şu şekildedir; numune boya, TS 4320 EN ISO 1514'e standardına göre hazırlanan cam test panellere TS 4321 standardında verilen metotlardan birisi ile yaş film kalınlığı  $150 \mu\text{m} \pm 25 \mu\text{m}$  olacak şekilde uygulanmıştır. Test paneli, 24 saat  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve  $\%50\text{RH} \pm 5 \text{RH}$  de bekletildikten sonra 3 saat  $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  sıcaklıkta etüvde tutulmuştur. Test paneli, etüvden çıkardıktan sonra oda sıcaklığına düşene kadar beklenmiş ve deneye tabi tutulmuştur. Kullanılan kum; içinde en az  $\% 90$  silis bulunan deniz kumu,  $0.710 \text{ mm}$ . elekten geçip  $0.600 \text{ mm}$ . elek üzerinde kalan gradasyona sahiptir. Huni; 5 litre kum kapasiteli, alt açıklığı  $20 \text{ mm}$ . çapında olan, açılıp kapanan sürgülü kapağı bulunan, iç çapı  $20 \text{ mm}$ , uzunluğu  $900 \text{ mm}$ . olan bir boru ile birleşen hunidir. Sürgülü kapak kapatılmıştır. 5 litrelik kum huniye doldurulmuştur. Kumun borudan sürekli bir şekilde akması ve boyalı yüzeye çarpması için kapak tam ve hızlı bir şekilde açılmıştır. Böylece 5 litre kumun her kullanılışından sonra deney paneli üzerindeki boya göz ile muayene edilmiştir. Deney sonunda kumun döküldüğü yerde  $4 \text{ mm}$ 'lik açılmanın gözlemlendiği an dökülen kumun litre olarak miktarı ve yapılan deney sayısı tespit edilmiştir. İstenilen kum miktarı 100 litreden az olmamalıdır.

Yol işaretleme boyasının gündüz görülebilirliği, (parlaklık faktörü)  $\beta$  ile tanımlanır. Renk, EN 1436'ya uygun olarak CIE standart sisteminin x,y kromatiklik koordinatları ile tanımlanır. Verilen köşe noktaları vasıtasıyla x,y renk diyagramlarındaki belirli bölgelerle sınırlıdır (Çizelge-3 ve Çizelge 4) [32]. Ölçüm Colorflex EZ cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 1.** Beyaz renk için parlaklık faktörü sınıfları

Sınıf	Parlaklık faktörü
LF5	$\geq 0.75$
LF6	$\geq 0.80$
LF7	$\geq 0.85$

**Çizelge 2.** Beyaz yol işaretleme ürünleri için kromatiklik koordinatları

Köşe noktaları	1	2	3	4
x	0.355	0.305	0.285	0.335
y	0.355	0.305	0.325	0.375

## 2.3. Metot

### 2.3.1 Na-montmorillonitin zenginleştirilmesi

Bentonitin (Na-montmorilloit) kopolimer katkı maddesi olarak kullanılması için içerdiği kuvars, feldspat, demir oksitler ve kalsiyum karbonat gibi safsızlıklardan arındırılması gerekmektedir. Zenginleştirme işlemi için sodyum bentonitin suda şişme ve dağılma özelliğinden yararlanılmıştır. 6 L ceketli cam reaktöre 5700 gr saf su ilave edilmiş ve suyun sıcaklığı  $50^\circ\text{C}$ 'ye getirilmiştir. Sıcaklık  $50^\circ\text{C}$ 'ye ulaşıncaya 300 g bentonit numunesi 30 dakika süreyle reaktöre beslenmiştir. Besleme tamamlandıktan sonra  $\% 5$  bentonit içeren süspansiyon 40 dakika süreyle  $800 \text{ d/d}$  hızında  $50^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda bentonit, süspansiyon içinde tam olarak dağılmış koloidal bir yapı oluşturup nano boyutlara yaklaşmaktadır.

Süspansiyon, 37 µm'lik bir elekten geçirilerek içindeki kuvars, feldspat, demir oksitler ve kalsiyum karbonat gibi safsızlıklardan ayrılmaktadır. Saflaştırılmış koloidal bentonit süspansiyonu ise elek altına geçmektedir. Dispersiyon ile gerçekleştirilen zenginleştirme sonucunda katı oranı % 3,3'e düşmüştür. Daha saf bir Na-montmorillonit elde etmek için süspansiyon Eppendorf marka Centrifuge 5810 cihazında, 3000 d/d hızında, 5 dakika süreyle santrifüjlenmektedir. Santrifüj sonunda dibe çöken üründe daha önceki aşamada 37µm üstünde kalan safsızlıklar ve Ca-bentonit bulunmaktadır. Santrifüj işlemi sonucunda süspansiyon katı oranı % 2.5'e düşmüştür. % 2.5 Na-montmorillonit içeren süspansiyon direkt olarak polimer nanokompozit sentezinde kullanılmıştır.

### 2.3.2 Poli(BA-ko-MMA) ve Poli(BA-ko-MMA)/montmorillonit nanokompozit sentezi

Tüm sentez çalışmaları, azot ortamında ceketli ve geri soğutuculu 1 L'lik bir cam reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, çapa karıştırıcı kullanılmış olup karıştırıcı hızı 200 d/d olarak ayarlanmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılmak için önceden KPS çözeltisi ve ön emülsiyon hazırlanmıştır. KPS çözeltisi, 0.42 g KPS'nin 4 g su içerisinde çözülmesi ile elde edilmiştir. Ön emülsiyon ise 72 g su, 2.65 g SLS, 82.5 g BA, 202.5 g MMA, 3.76 g MAA ve 4.32 g C12-SH erlen içerisinde karıştırılması ile hazırlanmıştır.

Emülsiyon polimerizasyonu iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşama, kesikli olup çekirdek polimer oluşturma aşamasıdır. Bu aşamada 165 g su, 0.65 g SLS ve 0.45 g sodyum karbonat reaktöre içerisine eklenip karıştırılmakta ve karışımın sıcaklığı 80°C'ye ulaşana kadar ısıtılmaktadır. Sıcaklık istenilen değere ulaşıncaya 9 g ön monomer emülsiyonu reaktör içerisine eklenmekte ve 30 dakika boyunca karıştırılmaktadır. İkinci aşamada, geri kalan ön emülsiyon (358.95 g) ve KPS çözeltisi (4.42 g) 3 saat süre ile yavaş bir şekilde reaktör içerisine beslenmiştir. Besleme tamamlandıktan sonra 80 °C'de 30 dakika süre ile karıştırma devam etmiştir. Sonuç olarak % 52 katı maddeye sahip poli(BA-ko-MMA) emülsiyonu sentezlenmiştir.

Poli(BA-ko-MMA)/montmorillonit nanokompoziti de aynı şekilde hazırlanmıştır. Farklı olarak birinci aşamadaki ve ön emülsiyondaki su yerine aynı miktarda % 2.5 lik Na-montmorillonit süspansiyonu kullanılmıştır. Ayrıca, ön emülsiyon hazırlanırken 73 g BA ve 183 g MMA ise kullanılmıştır. Çizelge 3'te katı madde miktarı ile birlikte deney özeti verilmektedir.

**Çizelge 3.** Deney özeti

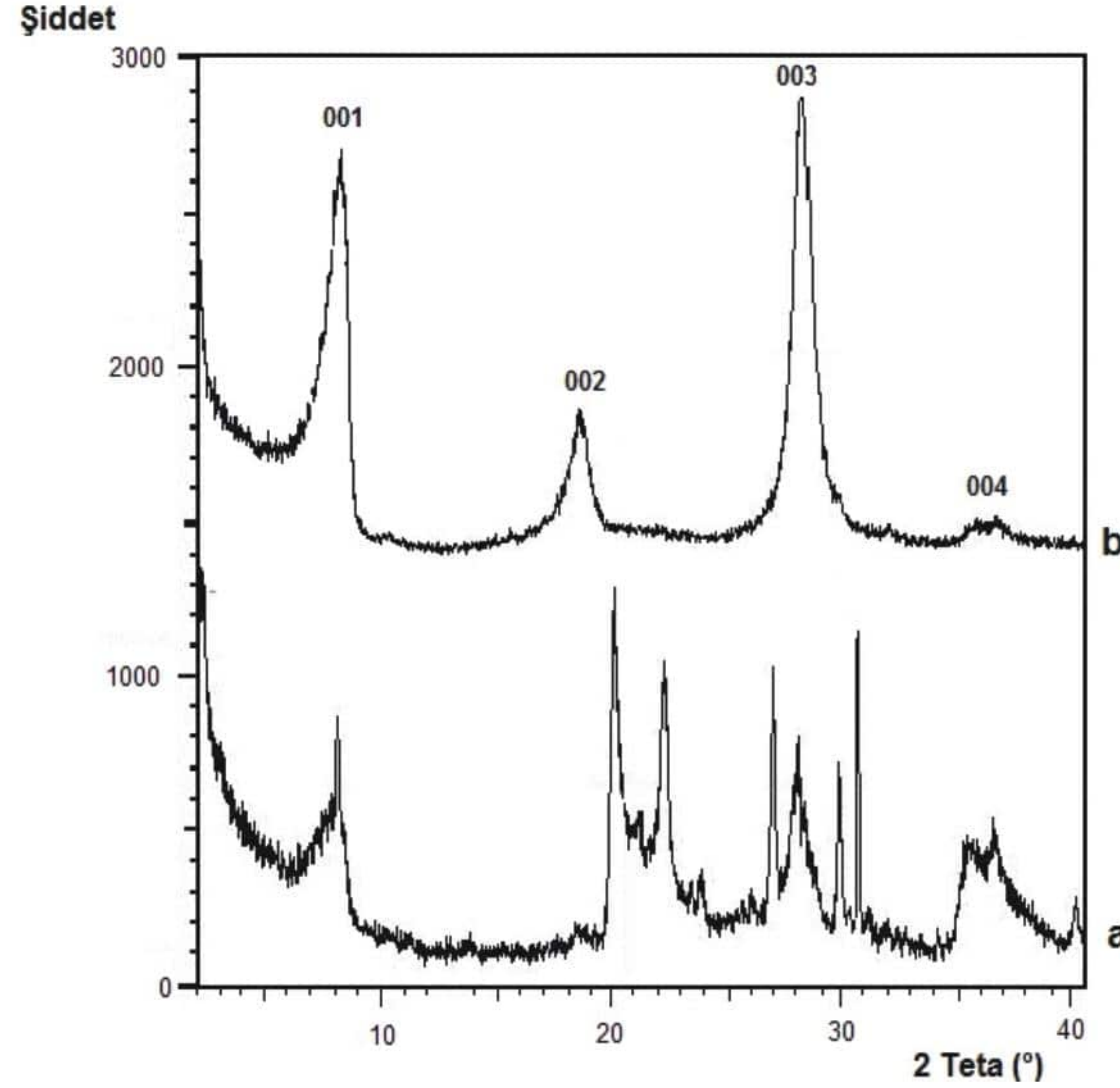
Poli(BA-ko-MMA), katı madde %52			Nanokompozit, katı madde % 47		
katkılar (g)	ilk aşama	ikinci aşama	katkılar (g)	ilk aşama	ikinci aşama
su	165		Na-mont. süspansiyonu	165	
SLS	0.65		SLS	0.65	
Sodyum karbonat	0.45		Sodyum karbonat	0.45	
KPS	0.45		KPS	0.45	
Monomer ön emülsiyon	9	358.95	Monomer ön emülsiyon	9	329.95
<i>Su</i>	72		<i>Su</i>	72	
<i>SLS</i>	2.65		<i>SLS</i>	2.65	
<i>BA</i>	82.5		<i>BA</i>	82.5	
<i>MMA</i>	202.5		<i>MMA</i>	202.5	
<i>MAA</i>	3.8		<i>MAA</i>	3.8	
<i>C12-SH</i>	4.5		<i>C12-SH</i>	4.5	

### 3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4’te ham bentonitin, her iki aşamadaki atığın ve zenginleştirilmiş son ürün olan Na-montmorillonitin XRD’ye göre belirlenen kimyasal içeriği verilmektedir. Ham ve zenginleştirilmiş numunenin Şekil 1’de verilen XRD desenine bakıldığında 8°, 20°, 29° ve 36° de bentonitin karakteristik pikleri görülmektedir. 21-27° arasındaki ve 37° deki kuvars pikleri ile 22° deki feldspat piki zenginleştirilmiş bentonitin yani Na-montmorillonitin XRD deseninde görülmemektedir (b). Bu durum, safsızlaştırma işleminin istenildiği şekilde olduğunun kanıtıdır.

**Çizelge 4.** XRD sonuçlarına göre ham bentonitin, safsızlıkların ve zenginleştirilmiş numunenin kimyasal içerikleri

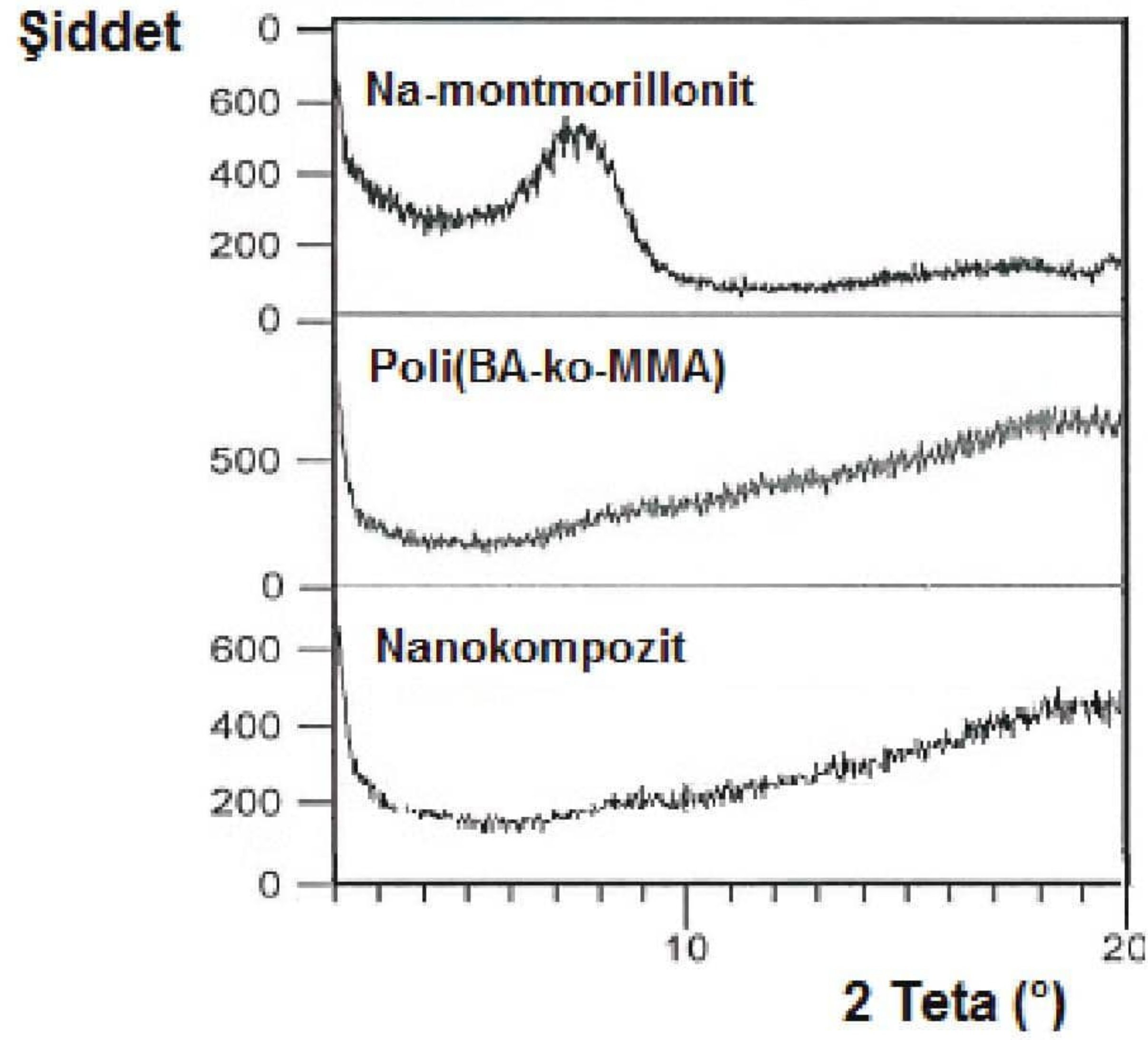
Ham bentonit	Elek üstünde kalan atık	Santrifüj atığı	Zenginleştirilmiş Na-montmorillonit
Montmorillonit $Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$	Feldispat	Kuvars	Montmorillonit $Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$
Montmorillonit $Ca_{0.2}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	Kalsit	Kristobalit	Kristobalit
Kristobalit	İllit	Montmorillonit $Ca_{0.2}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	
Kuvars	Kuvars	Kalsit	
Kalsit	Talk	Feldispat	
Magnetit		Magnetit	



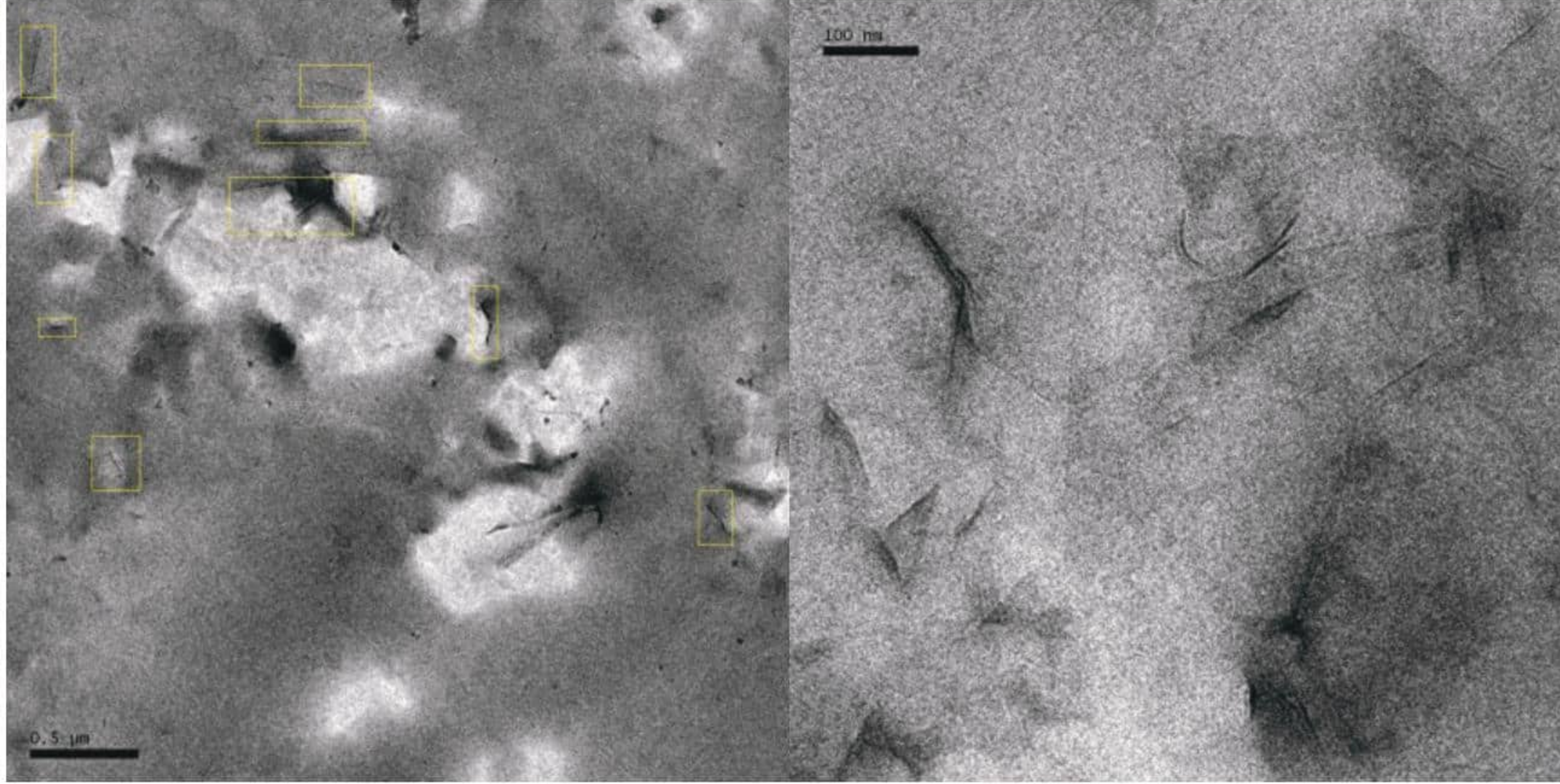
Şekil 1. Bentonitin XRD desenleri a) ham, b) zenginleştirme sonrası.

Zenginleştirilmiş montmorillonit, katkısız poli(BA-ko-MMA) ve montmorillonit esaslı nanokompozitin XRD desenleri Şekil 2’de gösterilmektedir. Na-montmorillonit  $2\theta = 7.8^\circ$  de bazal açıklığın 1.15 nm olduğunu gösteren bir pik vermektedir. Poli(BA-ko-MMA)/montmorillonit nanokompozitinde bu karakteristik montmorillonit pikinin kaybolmuş olması montmorillonit topaklanmasının olmadığını ve en azından polimer içerisinde kısmen eksfoliye olmuş montmorillonitin kanıtıdır. Literatür incelendiğinde eksfoliye yapıda % 47’lik katı maddeye sahip ve % 2.5 Na-montmorillonit katkılı polimer/montmorillonit nanokompozit elde etmenin başarı olduğu görülmektedir. Şekil 3’te verilen TEM resimleri de incelendiğinde tek tek ayrılmış montmorillonit plakaları yani eksfoliye yapı rahatça görülmektedir. Eksfoliye olmuş montmorillonitin, interkaleye göre polimerin özelliklerinin geliştirilmesinde daha etkili olduğu birçok çalışmada ortaya koyulmuştur [33-36].





Şekil 2. Montmorillonitin, saf polimerin ve nanokompozitin XRD desenleri.

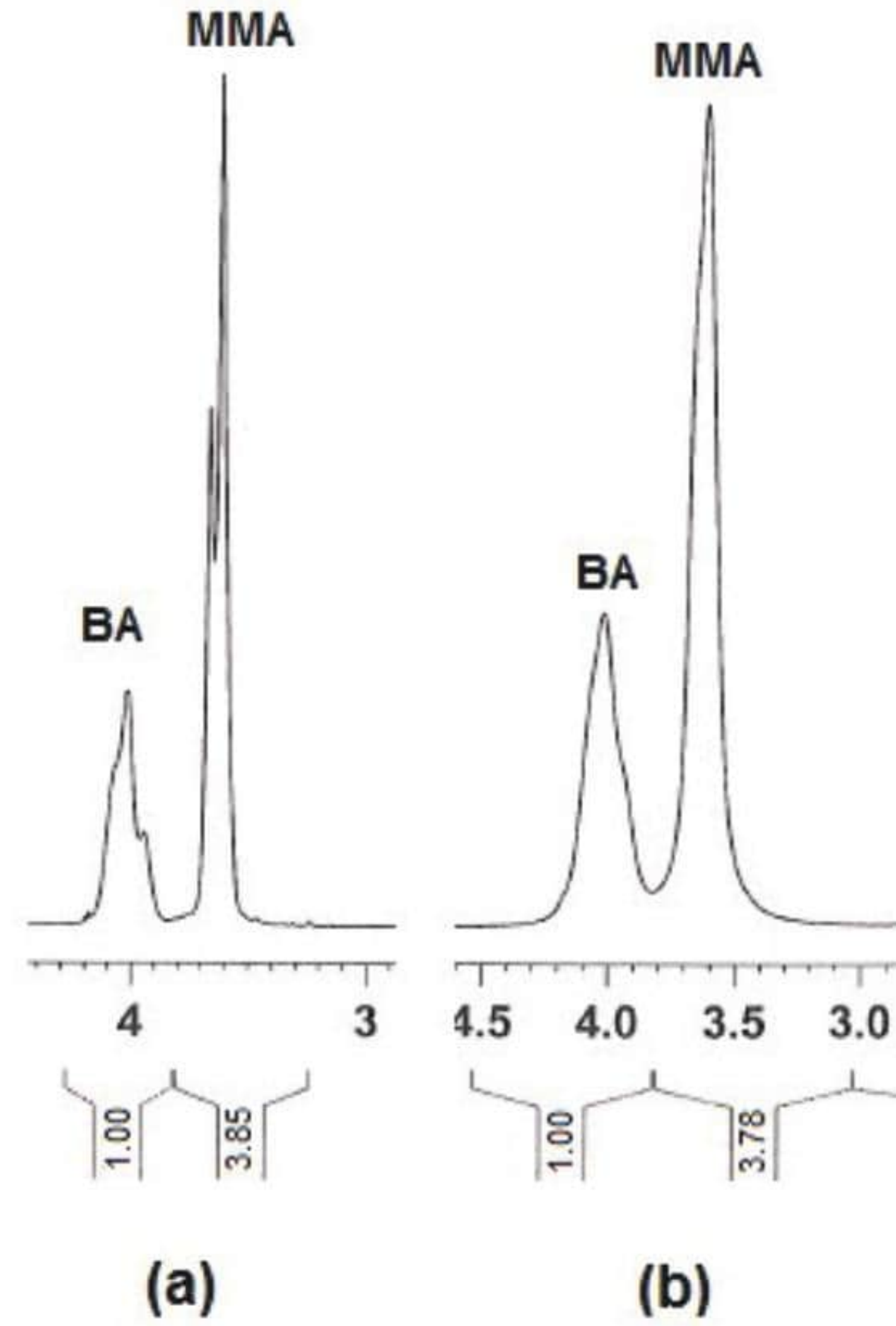


Şekil 3. Nanokompozitin TEM resimleri, farklı büyütme oranlarında (sol: 500 nm, sağ: 100 nm)

Sentezlenen saf kopolimerin ve nanokompozitin molekül ağırlıkları ( $M_n \sim 18000$ ) birbirine yakındır. Şekil 4'teki NMR grafiğine göre monomerlerin polimerdeki oranı aşağıdaki formülle hesaplanır. Formüldeki "A" ifadesi piklerin alanlarını simgelenmektedir.

$$F_{MMA} = A(MMA) \times 2 / (A(MMA) \times 2 + A(BA) \times 3)$$

Yukarıdaki formüle göre saf kopolimerdeki ve nanokompozit içindeki BA ve MMA oranları da birbirine yakındır. ( $F_{MMA} = 0.73$ ;  $F_{BA} = 0.27$ ). Bu durum montmorillonitin polimerin molekül ağırlığını ya da monomer oranlarını değiştirmedini göstermektedir. Kısacası, montmorillonit ilavesi reaksiyonda herhangi bir farklılığa yol açmamaktadır.



Şekil 4. Poli(BA-ko-MMA) kopolimerinin (a) ve nanokompozitin (b) NMR spektrumları.

Numunelerin Tg değerleri ve termal dayanıklılıkları Çizelge 4’te verilmektedir. Saf kopolimer ile karşılaştırıldığında Tg değerinin arttığı görülmektedir. TGA’ya göre belirlenen kızdırma kayıpları incelendiğinde ısıl bozunma sıcaklıklarının montmorillonit katkısı ile arttığı anlaşılmaktadır. DSC ve TGA sonuçları eksfoliye olmuş montmorillonitin beklenildiği gibi kopolimerin termal özelliklerini geliştirdiğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4. Numunelerin ısıl özellikleri

Numune	Tg (°C)	Td (°C)	
		10 wt % kızdırma kaybı	50 wt % kızdırma kaybı
Poli (BA-ko-MMA)	9.21	369.7	398.6
Nanokompozit	12.51	384.1	418.4

Mekanik testlerde 3 temel özellik incelenmiştir (Çizelge 5). Bunlar; (i) çekme gerilimi; bir malzemeyi koparmak için gerekli kuvvet, (ii) elastik modül; bir malzemenin deformasyona karşı verdiği elastik cevabın ölçümü, (iii) kopma uzaması, bir malzemenin koptuğunda andaki gerilimi/uzamasıdır [37]. Kopolimer parçacıkları ile montmorillonit arasındaki yüzey etkileşimi hareketliliğin (mobility) azalmasına sebep olmakta, bu şekilde mekanik özellikler gelişmektedir [38]. Mekanik test, montmorillonit katkısının çekme gerilimini arttırdığını ortaya koymaktadır. Nanokompozitin çekme gerilimi saf kopolimerin yaklaşık % 175’dir. Ancak kopma uzaması nanokompozitte azalmıştır. Bu durum, hidrofilik Na-montmorillonit ile hidrofobik polimer arasındaki etkileşimin zayıf olmasından kaynaklanmış olabilir [39]. Elastik modül, kopma geriliminin kopma uzamasına oranı olduğundan elastik modül Na-montmorillonit katkısı ile artmıştır. Sonuç olarak Na-montmorillonit katkısının kopolimer filme daha sert bir yapı kazandırdığı anlaşılmaktadır.

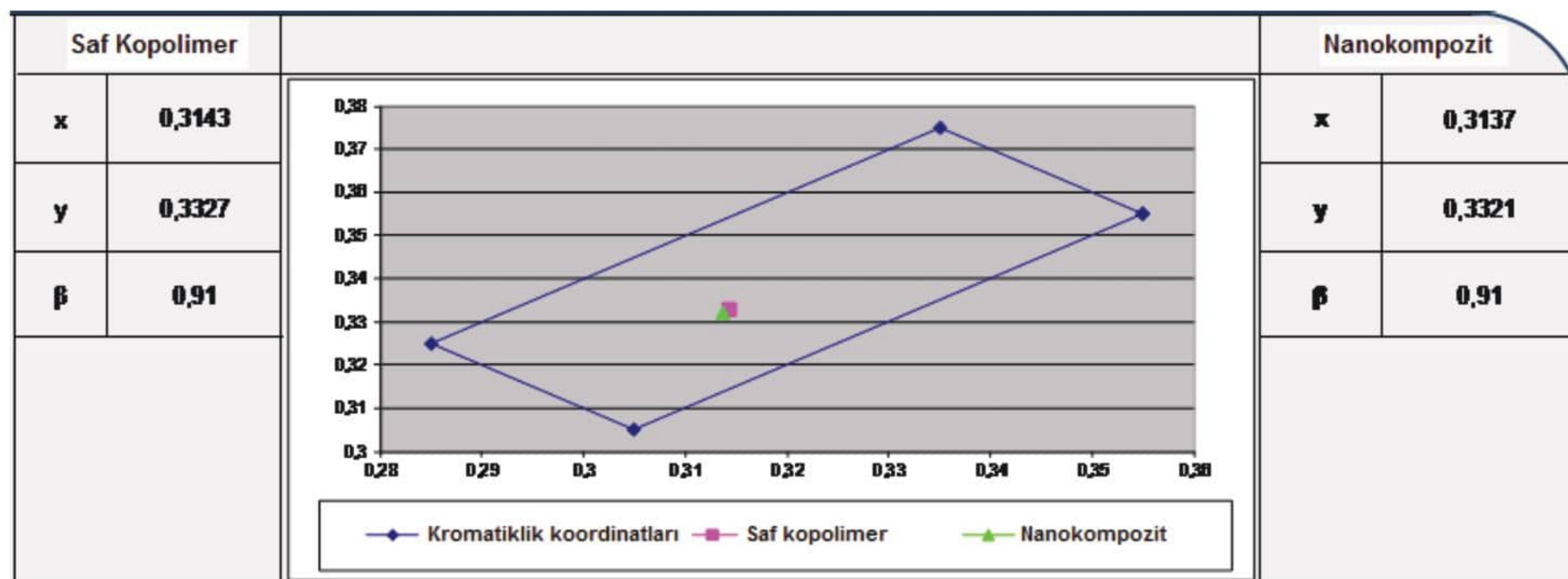
**Çizelge 5.** Numunelerin mekanik özellikleri.

Örnek	Çekme Gerilimi (MPa)	Elastik Modül (MPa)	Kopma uzaması (%)
Poli (BA-ko-MMA)	4.0±0.2	50±10	280±20
Nanokompozit	7.1±0.3	400±30	180±15

Çizelge 6’da verilen boya test sonuçlarına göre, üretilen boyaların istenilen değerlerde olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5’te verilen kromatiklik koordinatları incelendiğinde yol çizgi boyalarının istenilen aralıkta olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, sentezlenen bağlayıcıların yol çizgi boyası üretiminde kullanılabilirliğini göstermektedir. Yapılan çalışmada, boya performansını belirleyen en etkin değerlerin ölçüldüğü testler yapılmıştır ve üretilen boyalar, Karayolları Genel Müdürlüğü’nün standartlar doğrultusunda oluşturduğu limitler içerisinde yer almaktadır. Ancak saf kopolimer bağlayıcı ile montmorillonit esaslı nanokompozit bağlayıcının kullanıldığı boyalar arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Montmorillonit, polimer filmlerin özelliklerini geliştirirken boya özelliklerine bir katkı sağlayamamıştır. Bunun en önemli sebebi montmorillonitin kopolimere en fazla % 2.5 oranında katılabilmesidir. % 2.5’in üzerinde montmorillonit, ortam viskozitesini boya yapmayı engelleyecek şekilde arttırmaktadır.

**Çizelge 6.** Boya testleri.

Boya Testleri	Saf Bağlayıcı	Montmorillonit katkılı bağlayıcı	Limit değerleri
Örtme gücü (%)	96	96	> 96
Yüzey kuruma (dak.)	11	12	9 - 15
Dip kuruma (dak.)	32	38	30 - 45
Aşınma direnci (lt)	225	225	> 100



**Şekil 5.** Kromatiklik koordinatları.

## SONUÇLAR

Yapılan deneyler ve analizler sonucunda elde edilen bulgular genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Yarı sürekli proses ve emülsiyon polimerizasyonu ile % 52 katı madde içerikli poli(BA-ko-MMA) emülsiyonu sentezlenmiştir.
2. % 47 katı madde içerikli ve % 2.5 Na-montmorillonit içeren poli(BA-ko-MMA)/montmorillonit nanokompoziti yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu içerikte katı madde ve montmorillonit, literatürde paylaşılan çalışmalarla kıyaslandığında ilgi çekici düzeydedir.
3. Sentezlenen nanokompozitte montmorillonitin eksfoliye olduğu belirlenmiştir. Montmorillonit katkısının kopolimer filmin ısı ve mekanik özelliklerini açıkça iyileştirdiği görülmüştür.
4. Sentezlenen bağlayıcılar ile yol çizgi boyası üretilmiş olup yapılan boya testleri elde edilen yol çizgi boyasının Karayolları Genel Müdürlüğü'nce belirlenen standartlarda olduğunu göstermiştir.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmadaki boya testlerinin yapılmasında katkılarından dolayı Betek Boya yetkililerine, AR-GE Müdürü Nilgün TÜZÜNOĞLU ve çalışma arkadaşlarına, Karayolları Genel Müdürlüğü yetkilileri ile Fizik Laboratuvar Şefi Nuran KÖKER ve çalışma arkadaşlarına teşekkür ederler. Ayrıca, polimer film analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Zekayi KORLU ve Nevin BEKİR'e, makalenin düzenlenmesinde sağladığı katkıdan dolayı Bayram ANDAK'a da teşekkür ederler.

## KAYNAKLAR

- [1] Y. Liu, Je. C. Haley, K. Deng, W. Lau, M. A. Winnik, "Effect of polymer composition on polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) Latex Films", *Macromolecules*, 40, 6422-6431, (2007).
- [2] K. Walker, "Additives for water-based coatings", D. R. Karsa, Royal Chemical Society, London, 198, (1990).
- [3] B. Muller, U. Poth, "Coatings formulation", Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover, (2006).
- [4] A. M. Berendsen, "Marine painting manual", Graham & Trotman, London, 109, (1989).

- [5] C. Liu, Y. Fu, J. Zheng, “Synthesis and properties of acrylic emulsion with core-shell structure in antifouling paints”, *Adv. Mat. Res.*, 79-82, 537-540, (2009).
- [6] M. Soleimani, S. Khan, D. Mendenhall, W. Lau, M. A. Winnik, “Effect of molecular weight distribution on polymer diffusion during film formation of two-component high-/low-molecular weight latex particles”, *Polymer*, 53, 2652–2663, (2012).
- [7] M. F. Garcia, R. C. Rodriguez, E. L. Madruga, “Glass transition temperatures of butyl acrylate–methyl methacrylate copolymers”, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 37, 2512–2520, (1999).
- [8] Z. Buhin, S. L. Blagojevic, M. Leskovac, “In situ emulsion polymerization and characterization of poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate)/silica nanosystems”, *Polym. Eng. Sci.*, 53(11), 2292–2298, (2013).
- [9] J. C. Haley, Y. Liu, M. A. Winnik, W. Lau, “The onset of polymer diffusion in a drying acrylate latex: how water initially retards coalescence but ultimately enhances diffusion”, *J. Coat. Technol. Res.*, 5 (2) 157–168, (2008).
- [10] W. F. Schroeder, Y. Liu, J. P. Tomba, M. Soleimani, W. Lau, M. A. Winnik, “Effect of a coalescing aid on the earliest stages of polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films”, *Polymer*, 52, 3984-3993, (2011).
- [11] M. Soleimani, J. C. Haley, W. Lau, M. A. Winnik, “Effect of hydroplasticization on polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) and poly(2-hylhexyl acrylate-co-tert-butyl methacrylate) latex films”, *Macromolecules*, 43, 975–985, (2010).
- [12] Y. Liu, J. C. Haley, K. Deng, W. Lau, M. A. Winnik, “Effect of polymer composition on polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films”, *Macromolecules*, 40, 6422-6431 (2007).
- [13] Y. Liu, W. F. Schroeder, J. C. Haley, W. Lau, M. A. Winnik, “Effect of branching on polymer diffusion in branched poly(butyl methacrylate) latex films”, *Macromolecules*, 41, 9104-9111 (2008).
- [14] W. F. Schroeder, Y. Liu, J. P. Tomba, M. Soleimani, W. Lau, M. A. Winnik, “Influence of ethylene glycol and propylene glycol on polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) Latex Films”, *J. Phys. Chem. B*, 114, 3085–3094 (2010).
- [15] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, “Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31, 983-987, (1993).
- [16] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito “Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31(10), 2493–2498, (1993).
- [17] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, “One-pot synthesis of nylon 6–clay hybrid” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31(7), 1755–1758, (1993).
- [18] Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Usuki, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurachi, O. Kamigaito, “Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid”, *J. Mater. Res.*, 8 (5), 1185, (1993).
- [19] Y. Kojima, K. Fukumori, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, “Gas permeabilities in rubber-clay hybrid”, *J. Mater. Sci. Lett.*, 12(12), 889-890, (1993).

- [20] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi O. Kamigaito, “Synthesis of nylon 6-clay hybrid”, *J. Mater. Res.*, 8(5), 1179 – 1184, (1993).
- [21] Y. S. Choi, M. H. Choi, K. H. Wang, S. O. Kim, Y. K. Kim, I. J. Chung, “Synthesis of exfoliated PMMA/Na-MMT nanocomposites via soap-free emulsion polymerization”, *Macromolecules*, 34, 8978-8985, (2001).
- [22] Y. S. Choi, K. H. Wang, M. Xu, I. J. Chung, “Synthesis of exfoliated polyacrylonitrile/na–mmt nanocomposites via emulsion polymerization” *Chem. Mater.*, 14, 2936-2939, (2002).
- [23] Y. K. Kim, Y. S. Choi, K. H. Wang, I. J. Chung, “Synthesis of exfoliated ps/na–mmt nanocomposites via emulsion polymerization” *Chem. Mater.*, 14, 4990-4995, (2002).
- [24] D. C. Lee, L. W. Jang, “Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1117-1122, (1996).
- [25] M. H. Noh, D. C. Lee, “Comparison of characteristics of SAN–MMT nanocomposites prepared by emulsion and solution polymerization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 2811-2819, (1999).
- [26] M. H. Noh, L. W. Jang, D. C. Lee, “Intercalation of styrene–acrylonitrile copolymer in layered silicate by emulsion polymerization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 179-188, (1999).
- [27] M. H. Noh, D. C. Lee, “Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization”, *Polym. Bull.*, 42(5), 619-626, (1999).
- [28] L. W. Jang, C. M. Kang, D. C. Lee, “new hybrid nanocomposite prepared by emulsion copolymerization of ABS in the presence of clayé, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 39, 719-727, (2001).
- [29] G. Diaconu, M. Paulis, J. R. Leiza, “High solids content waterborne acrylic/montmorillonite nanocomposites by miniemulsion polymerization”, *Macromol. React. Eng.*, 2, 80-89, (2008).
- [30] G. Diaconu, M. Paulis, J. R. Leiza, “Towards the synthesis of high solids content waterborne poly/methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/montmorillonite nanocomposites”, *Polymer*, 49, 2444-2454, (2008).
- [31] G. Diaconu, M. Micusik, A. Bonnefond, M. Paulis, J. R. Leiza, “Macroinitiator and macromonomer modified montmorillonite for the synthesis of acrylic/Mt nanocomposite latexes”, *Macromolecules*, 42, 3316-3325, (2009).
- [32] N. Köker, H. Şen, “Karayolları fizik k laboratuvarı şefliği laboratuvar el kitabı”, Teknik Araştırma Dairesi Başkanlığı Malzeme Laboratuvarı Şubesi Müdürlüğü, ANKARA, (2010).
- [33] P. Meneghetti, S. Qutubuddin, “Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanocomposites via emulsion polymerization using a zwitterionic surfactant” *Langmuir*, 20, 3424-3430, (2004).
- [34] J. M. Asua, “Miniemulsion polymerization”, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1283-1346, (2002).
- [35] L. Houillot, J. Nicola, M. Save, B. Charleux, “Miniemulsion Polymerization of Styrene Using a pH-Responsive Cationic Diblock Macromonomer and Its Nonreactive Diblock Copolymer Counterpart as Stabilizers”, *Langmuir*, 21, 6726-6733, (2005).
- [36] D. Mouran, J. Reimers, F. J. Schork, “Miniemulsion polymerization of methyl methacrylate with dodecyl mercaptan as cosurfactant”, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, 34, 1073-1081, (1996).

- [37] B. Z. Jang, “Advanced Polymer Composites: Principles and Applications”, ASM International, Materials Park, OH, (1994).
- [38] A. Samakande, R. D. Sanderson, P. C. Hartmann, “Rheological properties of RAFT-mediated poly(styrene-co-butyl acrylate)–clay nanocomposites [P(S-co-BA)-PCNs]: Emphasis on the effect of structural parameters on thermo-mechanical and melt flow behaviors”, *Polymer*, 50, 42–49, (2009).
- [39] J. P. Zhang, A. Q. Wang, “Synergistic effects of Na<sup>+</sup>-montmorillonite and multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of chitosan film”, *Express Polym. Lett.*, 3, 302-308, (2009).

