

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ EMÜLGATÖRLER KULLANILARAK VİNİL
ASETAT-ko-BÜTİL AKRİLAT EMÜLSİYON
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, KOLOİDAL VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Ayça KAHRAMAN

**FBE, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Ayfer SARAÇ

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1 GİRİŞ	1
2 POLİMERİZASYON	3
2.1 Polimerizasyon Reaksiyonları	4
2.1.1 Zincir (katılma) polimerizasyonu	4
2.1.1.1 Radikal zincir (katılma) kopolimerizasyonu	4
2.1.1.2 İyonik zincir (katılma) polimerizasyonu	6
2.1.2 Kondenzasyon polimerizasyonu	7
2.2 Polimerizasyon Prosesleri	8
2.2.1 Kütle polimerizasyonu	8
2.2.2 Çözelti polimerizasyonu	9
2.2.3 Süspansiyon polimerizasyonu	10
2.2.4 Emülsiyon polimerizasyonu	10
3 EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	12
3.1 Genel Bilgi	12
3.2 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri	14
3.2.1 Klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu	14
3.2.2 Ters (Inverse) emülsiyon polimerizasyonu	18
3.3 Kopolimerizasyon	18
3.3.1 Kopolimerizasyon mekanizması ve eşitlikleri	19
3.4 Başlatıcılar	22
3.5 Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler)	25
3.5.1 Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün rolü	27
3.6 Monomerler	31
3.7 Koruyucu Kolloidler	33
3.8 Reaksiyon Ortamı	34
4 VİNİL ASETAT VE BUTİL AKRİLAT'IN EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU	35
4.1 Vinil Asetat Monomeri	35
4.1.1 Vinil Asetatın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanım alanları	36
4.2 Bütil Akriyat Monomeri	36
4.2.1 Bütil akrilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanım alanları	36
4.3 Vinil Asetat ve Butil Akriyat Emülsiyon Kopolimerizasyonu	38

4.3.1	Genel bilgi	38
4.3.2	Çeşitli başlatıcılar varlığında emülsiyon kopolimerizasyonu.....	41
4.3.3	Çeşitli emülgatörler varlığında emülsiyon kopolimerizasyonu.....	42
4.3.4	Çekirdek kabuk modeli.....	46
5	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
5.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	48
5.2	Kullanılan Cihazlar	49
5.3	Deney Düzenegi.....	51
5.4	DeneySEL Yöntem.....	51
5.4.1	Latekslerin sentezi	51
5.4.2	Latekslerin karakterizasyonu	53
5.4.2.1	Latekslerin katı madde miktarlarının belirlenmesi	53
5.4.2.2	Dönüşümün belirlenmesi	53
5.4.2.3	Latekslerin viskozitelerinin belirlenmesi.....	53
5.4.2.4	Latekslerin partikül boyutlarının belirlenmesi.....	54
5.4.2.5	Latekslerin yüzey geriliminin belirlenmesi	54
6	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
6.1	Emülgatör Türü ve Konsantrasyonunun Katı Madde Miktarı ve Dönüşüme Etkisi.....	55
6.2	Başlatıcı, Emülgatör Türü ve Konsantrasyonunun Viskoziteye Etkisi	57
6.3	Emülgatör Türü ve Konsantrasyonunun Tane Boyutuna Etkisi	59
6.4	Emülgatör Türü ve Konsantrasyonunun Camsı Geçiş Sıcaklığına Etkisi	61
7	SONUÇLAR.....	65
	KAYNAKLAR.....	66
	ÖZGEÇMİŞ.....	69

SİMGE LİSTESİ

r_{VAc}	Vinil asetat reaktivlik oranı
r_{BuA}	Bütil akrilat reaktivlik oranı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_e	Kristalin erime sıcaklığı
I	Başlatıcı
$R \bullet$	Radikal
M	Monomer
k	Reaksiyon hız Sabiti
R	Reaksiyon hızı
f	Başlatıcının etkinlik kesri

KISALTMA LİSTESİ

VAc	Vinil asetat monomeri
BuA	Bütil akrilat monomeri
Amol	N-metilol akrilamid
HLB	Hidrofil liyofil dengesi
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
CSTR	Sürekli karıştırmalı tank reaktör
PVC	Poli(vinil klorür)
APS	Amonyum persülfat
SBC	Sodyum bikarbonat
NP 30	30 mol etoksilatlı nonilfenol
SELES	Sodyum lauril eter sülfat
NaOH	Sodyum hidroksid
HI	Heterojenlik indisi
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
CSTR	Sürekli karıştırmalı tank reaktörü

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1 Emülsiyon polimerizasyonu ile lateks üretimi [7]	12
Şekil 3.2 Latekslerden film elde edilmesi. [3].....	13
Şekil 3.3 Emülsiyon polimerizasyonu [3]	14
Şekil 3.5 Kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi [1]	16
Şekil 3.6 Emülgatörün genel görünümü [6]	26
Şekil 3.7 Misellerin yönlendiği [8]	28
Şekil 3.8 Hidrofil-liyofil dengesine göre moleküler hareket [5]	30
Şekil 3.9 Koruyucu kolloid kullanılmaksızın ve koruyucu kolloidle kararlı hale getirilmiş lateks molekülleri [4].....	33
Şekil 4.1 Vinil Asetat	35
Şekil 4.2 Bütil akrilat.....	36
Şekil 4.3 Değişik tipteki emülgatörlerin şematik gösterilmesi.....	43
Şekil 4.4 Sık kullanılan noniyonik emülgatörler	44
Şekil 4.5 Sık kullanılan anyonik emülgatörler	44
Şekil 4.6 Sık kullanılan katyonik emülgatörler	45
Şekil 4.7 Sık kullanılan amfoterik emülgatörler	45
Şekil 5.1 Alkil eter sülfat	48
Şekil 5.2 Cam reaktör [4]	49
Şekil 5.3 Brookfield viskozimetresi	49
Şekil 5.4 du Nouy Gerilimölçer.....	50
Şekil 5.5 Diferansiyel taramalı kalorimetre.....	50
Şekil 5.6 Emülsiyon polimerizasyon deney düzeneği	51
Şekil 6.1 Farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde toplam emülgatör % si - % dönüşüm değişimi	56
Şekil 6.2 Sabit emülsiyon oranlarında farklı emülsiyon karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör cinsi - % dönüşüm değişimi	56
Şekil 6.3 Farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde toplam emülgatör % si – Brookfield viskozite değişimi.....	58
Şekil 6.4 Sabit emülsiyon oranında farklı emülsiyon karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör cinsi – Brookfield viskozitesi değişimi	58
Şekil 6.5 Farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde toplam emülgatör % si – tanecik boyutu değişimi	60
Şekil 6.6 Sabit emülsiyon oranında farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör cinsi – tane boyutu değişimi.....	60
Şekil 6.7 Sabit emülsiyon oranında farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör yüzdesi – camsı geçiş sıcaklığı değişimi.....	62
Şekil 6.8 Sabit emülgatör oranında farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör cinsi – camsı geçiş sıcaklığı değişimi.....	62
Şekil 6.9 Sabit emülsiyon oranında farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör yüzdesi – yüzey gerilimi değişimi.....	64
Şekil 6.10 Sabit emülgatör oranında farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör cinsi – yüzey gerilimi değişimi	64

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları	23
Çizelge 3.2 Emülgatörlerin sudaki çözünürlükleri ve HLB skalası (Saraç, 1999).....	29
Çizelge 3.3 Monomerlere göre tercih edilen emülgatörler ve başlatıcılar	32
Çizelge 4.1 VAc'ın fiziksel özellikleri.....	36
Çizelge 4.2 BuA'ın fiziksel özellikleri.....	37
Çizelge 5.1 85/15 monomer oranında hazırlanan VAc-ko-BuA'ın emülsiyon polimerizasyonu için örnek reçete.....	52

ÖNSÖZ

Hayatta insanlara verilebilecek en güzel hediye yapmayı istediklerini yapabilme fırsatını vermek olduğunu düşünüyorum ve çok büyük keyif alarak yaptığım Yüksek Lisans Tez çalışmam sırasında kıymetli fikir ve önerileri ile beni yönlendiren, yardım eden ve her aşamada beni destekleyen Tez Danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayfer SARAÇ'a,

Yüksek Lisans eğitimime yaptıkları değerli katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım'a ve Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'nın tüm saygıdeğer Öğretim Üyelerine,

Çalışmam süresince ihtiyacım olduğunda hiçbir yardımdan kaçınmayan, Fizikokimya Laboratuvarında Yüksek Lisans ve Doktora çalışmalarımı sürdüren tüm arkadaşlarıma ve sevgili kuzenim Gökçe DADALI'ya,

Beni yetiştiren sevgili annem Ahsen CİMCOZ ve babam Mete CİMCOZ başta olmak üzere yaşamım boyunca her attığım adımda beni destekleyen kardeşim, babaannem ve benim için çok özel olan büyük aileme,

Varlıkları mutluluğumun nedeni olan sevgili eşim Güray ve canım oğlum *Deniz KAHRAMAN*'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayça KAHRAMAN

ÖZET

Poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat) lateksleri yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi ile sentezlendi. Kopolimerizasyonlar; sabit 85:15 vinil asetat/bütül akrilat monomer oranında, koruyucu kolloid olarak N-metilol akrilamid (Amol), anyonik emülgatör olarak sodyum lauril sülfat eter ve noniyonik emülgatör olarak 30 mol etoksilatlanmış nonil fenolün farklı yüzde bileşimleri ve her bir yüzde bileşim için değişen emülgatör konsantrasyonlarında amonyum persülfat başlatıcısı kullanılarak 70⁰Cde yapıldı. Kopolimer lateksler; katı madde miktarı ve dönüşüm yüzdeleri gravimetrik, orijinal viskoziteleri Brookfield viskozimetresi, ortalama tane boyutları Zetasizer, yüzey gerilimleri du Nouy tensiyometresi ve camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlenerek karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Vinil asetat, bütül akrilat, anyonik emülgatör, N-metilol akrilamid, kopolimer lateks

ABSTRACT

Poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) latexes were synthesized by applying semi-batch emulsion polymerization. Copolymerizations were carried out keeping constant monomer ratio as 85:15 for vinyl acetate/butyl acrylate, in the presence of N-methylol acrylamide as protective colloid, ammonium persulfate as thermal initiator at 70⁰C, sodium lauryl ether sulfate as anionic emulsifier and 30 mole etoxylated nonyl phenol as nonionic emulsifier, which were used in different percentage into total emulsifier, and in each percentage various concentrations. The copolymer latexes were characterized total solid content and conversion by gravimetric analyses, original latex viscosities by Brookfield viscometer, average particle sizes of copolymer latexes by Zetasizer, surface tension by du Nouy tensiometer, and glass transition temperatures by differential scanning calorimeter.

Keywords: Vinyl acetat, butyl acrylate, anionic emulsifier, N-methylol acrylamide, copolymer latex.

1 GİRİŞ

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi sentetik polimer ve kopolimerlerin endüstriyel amaçlı üretimi için uzun yıllardan beri kullanılan önemli bir prosestir. Ancak reaksiyon mekanizmasının tüm ayrıntıları tam olarak açıklanamamıştır. Bunun nedeni, emülsiyon sisteminde yer alan maddelerin fazlalığı, çeşitli fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistem içinde yer almasıdır. (El-Aasser vd., 1981; Lovel ve El-Aasser 1997)

Bu yöntem su ortamında gerçekleştiği, ekonomik ve güvenilir olduğu ve doğrudan kullanılacak yüksek molekül ağırlıklı mükemmel ürünlerin hızlı, kolay kontrol edilebilen polimerizasyon reaksiyonlarıyla üretimini sağladığı için diğer polimerizasyon yöntemlerine göre pek çok üstünlükler taşır.

Emülsiyon polimerlerinin endüstriyel ölçekteki ilk üretimim 1925–1930 yılları arasında gerçekleşmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile butadien ve izopren gibi konjuge dienler, vinil asetat, vinil klorür, çeşitli akrilatlar, metakrilatların polimerizasyonu ve bu monomerlerin farklı kopolimerleri üretilmektedir (Eliseeva vd., 1981; Erbil, 2000).

Vinil asetat esaslı emülsiyon kopolimerleri yapıştırıcı, iç ve dış cephe boyaları, halı tabanı yapıştırıcıları, kâğıt kaplama yapıştırıcıları ve diğer birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Poli(vinil asetat) emülsiyonları; genel olarak su, emülgatör, koruyucu kolloid ve diğer katkı maddelerinden oluşan, % 40–55 katı polimer içeren ve polimer taneciklerinin sudaki kararlı kolloidal dağılımından oluşan süt görümlü sıvılardır. 1925'lerden bu yana vinil asetatın çeşitli uygulamalardaki (boya, kaplama, yapıştırma v.b.) özelliklerini iyileştirmek için dibütil maleat gibi maleat esterleri, bütil akrilat ve etil akrilat gibi akrilat esterleri, versatik asit esterleri ve etilen ile kopolimerleri geliştirilmiştir (El-Aasser ve VanderHoff, 1981).

Son yıllarda vinil asetat-bütil akrilat kopolimerizasyonlarında; polimerizasyonun kararlılığını sağlamak ve artırmak, lateks filmlerin mekanik dayanımı ve su direncini arttırarak fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek amacıyla bu polimerizasyon sistemi için klasik olan koruyucu kolloid poli(vinil alkol) yerine yeni bir koruyucu kolloid olan N-metilol akrilamid (Amol) kullanıldı (Bonardi, 1999; Volfova, 2001; Cernakova, 2002; Saraç ve Yıldırım 2003; Saraç, 2004; Saraç ve Yıldırım , 2006; Saraç vd., 2006; Berber vd., yayına gönderildi, Kahraman ve Saraç yayına gönderildi)

Vinil asetat ile bütil akrilatın en çok tercih edilen kopolimer çifti olarak seçilmesinin nedeni bu iki monomerin reaktiflik oranlarının, sudaki çözünürlüklerinin ve camsı geçiş

sıcaklıklarının büyük farklılıklar göstermesidir. Monomer özelliklerindeki bu büyük farklılıkların yanı sıra, değişik komonomer bileşimleri ile de geniş bir alanda moleküler ve morfolojik özelliklere sahip lateksler elde edilebilmektedir (Lazaridis, 2001).

Vinil asetat-ko-bütül akrilat latekslerinde partikül kararlılığı özellikle noniyonik yada noniyonik+anyonik emülgatörler kullanılarak sağlanır. Kopolimer latekslerin özellikleri kopolimer bileşimine, polimer morfolojisine ve polimer taneciklerinin koloidal karakteristiklerine bağlıdır (Bonardi, 1999; Volfova, 2001; Volfova, 2002; Saraç ve Yıldırım , 2003; Saraç , 2004; Saraç ve Yıldırım, 2006; Saraç vd., 2006; Berber vd., yayına gönderildi; Kahraman ve Saraç , yayına gönderildi).

Bu tez çalışmasında; vinil asetat-bütül akrilat kopolimer lateksleri polimerizasyon reçetesinde toplam emülgatör miktarı sabit tutularak değişen emülgatör yüzdeleri ve her bir emülgatör yüzde bileşimi sabit tutularak değişen emülgatör konsantrasyonlarında sentezlendi. Emülgatör türü ve konsantrasyonunun değiştirilmesi ile elde edilen farklı karakterdeki vinil asetat-ko-bütül akrilat latekslerinin fizikokimyasal ve koloidal özellikleri üzerine emülgatör türü ve konsantrasyonunun etkileri incelendi. Bu amaçla yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi ile 12 adet lateks üretildi. Proses süresi, koruyucu kolloid cinsi ve miktarı, monomer oranları ve başlatıcı miktarı sabit tutuldu. Sentezlenen vinil asetat-bütül akrilat kopolimer lateksleri ve kopolimer lateks filmlerin fizikokimyasal ve koloidal özellikleri; Brookfield viskozimetresi, Zetasizer, du Nouy halka tensiyometresi, diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlendi. Karakterizasyonlar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda; değişik emülgatör konsantrasyonlarında ve farklı emülgatör kombinasyonları kullanılarak elde edilen latekslerin son ürün özellikleri üzerindeki bu parametrelerin etkileri karşılaştırmalı olarak ortaya konuldu.

2 POLİMERİZASYON

Polimerler en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Çok sayıda tekrarlanan “mer” veya “monomer” adı verilen basit birimlerden oluşur.

Polimerler amaca uygun olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılır:

- Molekül ağırlığına göre (oligomer, polimer);
- Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, sentetik)
- Kimyasal bileşimlerine göre (organik, anorganik)
- Monomer yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- Oluşan polimer zincir yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı)
- Sentez yöntemine göre (kondenzasyon, katılma)
- İşleme şekillerine veya ısı ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre (termoset, termoplastik)
- Fiziksel durumlarına göre (amorf, kristalin, yarı kristalin)
- Kullanım yerine göre (plastik, kauçuk, fiber, kaplama, yapıştırıcı vb.)

Düşük molekül ağırlıklı polimerler, “oligomer” olarak tanımlanır ve molekül ağırlıkları 500–600 dolayındadır. Bu noktada kesin bir görüş olmasa da; molekül ağırlığı 10.000 ile 20.000 arasında olanlar düşük molekül ağırlıklı polimerler, 20.000 ve üzerinde olanlar yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak kabul edilirler.

Polimerlerin yapısı, monomer biriminin çeşitliliğine göre de farklılık gösterir. En basit polimer türü, aynı monomerden oluşan “homopolimer”lerdir. Homopolimer doğrusal, dallanmış ya da üç boyutlu yapıda olabilir. İki ya da daha fazla monomerden meydana gelen polimerler ise “kopolimer” olarak adlandırılırlar. Kopolimerler, kendisini oluşturan monomer birimlerinin dizilişine göre; seçenekli (alternatif), blok, rast gele (random) veya graft (aşı) kopolimer biçiminde olabilirler (Baysal, 1981; Allcock, 1990).

2.1 Polimerizasyon Reaksiyonları

Polimer sentezi Carothers'in sınıflandırmasına göre; zincir (katılma) polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir (Baysal,1994).

2.1.1 Zincir (katılma) polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirine katılarak makro molekül zincirini oluştururlar. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör ya da başlatıcı adı verilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanmasıyla oluşur. Zincir polimerizasyonunda, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Oluşan serbest radikal, bir vinil monomerlerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır ve bu süre sonunda yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 g mol⁻¹) ulaşılır. Sonuçta iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi reaksiyon ortamında çok az ama çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Reaksiyonun ilerlemesi ile monomer –polimer dönüşümü artar ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

2.1.1.1 Radikal zincir (katılma) kopolimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerizasyon başlıca üç basamakta gerçekleşir.

Başlama Basamağı

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür.

Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir:



Burada I ve R• sırasıyla başlatıcı ve radikal; M ve RM• : sırasıyla monomer ve zincir başlatıcı monomer radikali; k_i ve k_p : sırasıyla başlama ve çoğalma hız sabitleridir.

Coğalma Basamağı

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri hızla büyür.



Verilen seri reaksiyonlarda kararlı hal koşulu yaklaşımına göre her basamakta “ k_p ” eşit kabul edilebilir.

Sonlanma Basamağı

Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma “birleşmeyle” veya “orantısız” olabilir.

Birleşmeyle sonlanma:



Orantısız sonlanma:



Sonlanma basamağı; ortamın durumuna göre monomere çözücüye ve başlatıcıya zincir transferleri ile sonlanma basamaklarını da içerir. (Baysal, 1981)

Radikal polimerizasyonunda reaksiyon kinetiğinin ifadesi için genellikle aşağıdaki bağıntı kullanılmaktadır.

$$R_p = -d[M]/dt = k_p (f.k_i/k_t)^{0.5} [M] [I] \quad (2.8)$$

Burada, R_p polimer oluşum hızını, $[M]$ ve $[I]$ sırası ile monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarını, f başlatıcının etkinlik kesrini, k_i , k_p ve k_t sırasıyla başlama, çoğalma ve sonlanma hız sabitlerini, t zaman'ı göstermektedir.

Denklem 2.8'deki hız sabitleri daha basit bir gösteriş için tek bir hız terimi, k içinde toplanır ve başlatıcı konsantrasyonunun zamanla çok fazla değişmediği varsayılırsa ifadenin integrasyonu ile aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\ln ([M]_0/[M]) = k.[I]^{0.5}.t \quad (2.9)$$

Bu ifadede, $[M]_0$ monomerin başlangıçtaki konsantrasyonudur.

Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla polimerleşme yavaşlatılabilir, hatta durdurulabilir. Polimerleşmeyi tamamen önleyen maddelere “inhibitör” denir. Özellikle monomerlerin taşınması ve depolanması sırasında polimerleşmeyi önleyen önemli inhibitörler hidrokinon ve difenil amindir (Pişkin, 1987).

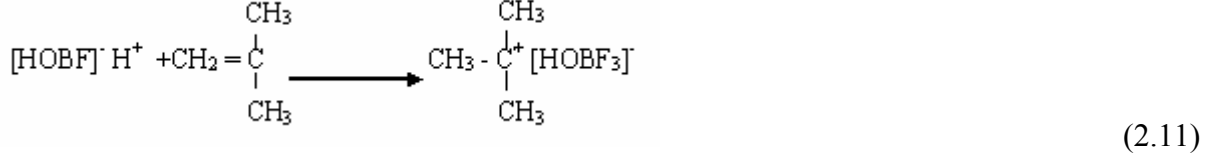
Polimer üretimine başlanmadan önce inhibitörlerin distilasyon, ekstraksiyon, vb. gibi yöntemlerle ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Oksijen de birçok serbest radikal polimerizasyonunda radikal söndürücü (inhibitör) olarak rol alır.

2.1.1.2 İyonik zincir (katılma) polimerizasyonu

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyonuna göre son derece hızlıdır. Reaksiyon hızlarının kontrol edilebilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için 0°C 'in altında çok düşük sıcaklıklarda çalışılır.

İyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler kullanılır. Katyonik polimerizasyonda halojenli asitler (perklorik asit, vb.). Lewis asitleri ve diğer geliştirilmiş özel katyonik başlatıcılar kullanılır. Katyonik polimerizasyonda, katalizör monomere katılarak karbonyum iyonuna dönüşür ve bu da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar.





Katalizör İzobütilen Karbonyum İyonu

Anyonik polimerizasyonu başlatmak üzere bazik katalizörler kullanılır. Bunlar genellikle kuvvetli bazik metaller (Na, K, vb.), metal alkiller (butil lityum, vb.), metal amidler, metal alkoksitler, hidroksitleri, siyanürleri, vb. dir.

İyonik polimerizasyon da serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları üzerinden yürür. Elektron transferi ile gerçekleşen anyonik polimerizasyonlarında sonlanma gözlenmez. Bu tür polimerizasyonlarda canlı polimerler elde edilir.

İyonik polimerizasyonunun serbest radikal polimerizasyonundan farkı polimerizasyon reaksiyonlarının serbest radikaller yerine karbonyum veya karbanyon iyonları üzerinden yürümesidir.

2.1.2 Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, benzer ya da farklı yapıdaki en az iki fonksiyonlu gruba sahip monomerlerin reaksiyona girerek genellikle su gibi küçük bir molekülün ortamdan ayrılmasıyla elde edilirler. Burada en önemli koşul monomerlerin iki ya da daha fazla fonksiyonel grup içermesidir. OH^- , COOH^- , NH_2^- vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla genellikle H_2O , NH_3 , CO_2 , N_2 vb. gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve Naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılmasıyla yürüyen kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

Polikondenzasyon reaksiyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da adlandırılır. Çünkü bu tür polimerizasyonda önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerlerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır.

Polikondenzasyon reaksiyonlarının başka bir özelliği de reaksiyonlarının geri dönüşümlü (reversible) olmasıdır. Reaksiyon ürünlerinin ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer uçlarına kayar ve böylece ürünün molekül ağırlığı arttırılır.

2.2 Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimerlerin elde edilmesi için kullanılan polimerizasyon tekniklerine “polimerizasyon prosesleri” denir ve endüstriyel üretimde genellikle dört teknik kullanılır:

- 1) Kütle Polimerizasyonu
- 2) Çözelti Polimerizasyonu
- 3) Süspansiyon Polimerizasyonu
- 4) Emülsiyon Polimerizasyonu

2.2.1 Kütle polimerizasyonu

Kütle (blok) polimerizasyonunda monomer, uygun bir başlatıcı ile belirli bir sıcaklık ve basınçta doğrudan doğruya polimerleştirilir. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyona uğratılan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleştirilir. Prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin elde edilebilmesidir. Oluşan ürün; kendi monomerinde çözünebilir, üretim sonunda ayırma ve saflaştırma gibi ek işlem gerektirmeden doğrudan kullanılabilir. Diğer polimerizasyon yöntemlerine göre daha az makine ve teçhizat gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir prosestir.

Kütle polimerizasyonunda katalizör seçimi polimerizasyonun yapılması istenilen sıcaklık bölgesine uygun olmalıdır. Potasyum persülfat 40–80°C; benzoil peroksit 60–90°C; asetil peroksit 40–50°C; kümin hidroperoksit 50–100°C; di-t-butil peroksit 80–150°C; 2,2-azobisizobutironitril 30–100°C; t-butil perbenzoat 90–100°C aralıkları için uygundur.

Basamaklı polimerizasyonlarda oldukça kolay olan ve büyük güçlük göstermeyen kütle polimerleşmesi, vinil monomerlerinde büyük güçlükler gösterir. Tepkime ortamının viskozitesi pek yüksek değilse kendiliğinden karışma, ısı transferi ve gaz çıkışı gibi olaylar olur. Vinil monomerlerinde polimerizasyon oldukça ekzotermik olduğundan kütle polimerizasyonu da güç olur. Tepkimenin başlarında bile viskozitede büyük artışlar olduğundan ısı transferi güçleşir, bunun sonucunda hız artar, ani patlamalar olur.

Kütle polimerleşmesinin endüstriyel açıdan bazı kolaylıkları vardır. Hazırlanan polimer erimiş halde doğrudan kullanıma alınmak üzere işlenebilir. Örneğin bir poliesterin erimiş polimerinden lif çekimine girmesi, metil metakrilatın veya uygun bir monomer-polimer karışımının doğrudan bir kalıp içinde polimerleştirilerek kullanılması (plastik diş yapımı) gibi uygulamalarda, kütle polimerizasyonu uygulanır (Akovalı, 1984).

Endüstriyel bakımdan kütle polimerizasyonu kesikli (kalıp içinde, batch) ve sürekli polimerizasyon olmak üzere iki şekilde yürütülebilir.

İyonik kütle polimerizasyonlarında başlama reaksiyonlarının aktiveleşme enerjisi küçüktür (4–10 kcal/mol). Polimerizasyon hızı sıcaklığa fazla bağlı değildir. Birçok durumda, iyonik polimerizasyonlar -50°C 'nin altında bile patlamaya yol açacak biçimde hızlı ilerler.

2.2.2 Çözelti polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyon, kütle prosesinde ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Polimerizasyon uygun bir çözücü ya da seyreltici içinde, gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir.

Bu tür prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca, bu yöntemde ölü polimerlere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve jelleşme önlenmektedir. Ancak, çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir. Ayrıca, çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır. Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) üretimi homojen fazlı çözelti polimerizasyonuna örnek olarak verilebilir. Başlatıcı olarak oksijen ilave edilmiş etilen, yüksek basınç (2000–3000 atm) ve sıcaklıkta (200°C) bir boru reaktörde (yaklaşık 5 mm çapında 20–25 m boyunda) polimerleştirilmektedir. Burada, etilenin dönüşüm oranı %10–20 civarında tutulur, dolayısıyla dönüşmeyen etilen seyreltici görevi görür. Böylece, hem ısı transferi kolaylaşır hem de molekül ağırlığı kontrol edilebilir. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) üretimi heterojen fazlı çözelti polimerizasyonuna örnektir. Burada HDPE üretimi sabit yataklı bir kolonda yürütülmektedir. Kolon, katalizör (başlatıcı) ile doldurulmuştur. Etilen kolondan bir inert seyreltici (izooktan) ile birlikte geçirilir. Dönüşüm yüksektir. Seyrelticinin büyük bir kısmı geri döndürülerek tekrar kullanılır. Günümüzde, sabit yatak yerine akışkan yatak kullanılan bu tür prosesler doğrusal polietilen üretiminde yaygın olarak uygulanmaktadır.

Poliakrilonitril (PAN), Polivinilasetat (PVAc), Poliakrilikasit (PAA) ve Polivinilpirolidon (PVP) üretimleri, sulu çözeltilerde yürütülen çözelti polimerizasyonuna tipik örneklerdir. Örneğin, PAN eldesi için akrilonitril suda çözülür, persülfat gibi suda çözünen başlatıcılar ilave edilir, karışım yaklaşık 80°C 'ye ısıtılır, oluşan polimer çöker ve işlem sonunda kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılır.

2.2.3 Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu polimetilmetakrilat, polivinilklorür, polistiren ve stiren – akrilonitril kopolimerleri ve iyon değiştirme reçineleri gibi ticari polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir heterojen polimerizasyon tekniğidir. Düzgün küresel tanecik oluşturması nedeniyle teknik, “boncuk” ya da “inci polimerizasyonu” olarak da adlandırılır (Arshady, 1993; Mark, 1985). Bu teknikte monomer veya monomerler sürekli karıştırma ile suda asılı damlalar halinde bulunur, böylelikle birbiri ile karışmayan iki ayrı faz oluşu; monomer fazı ve sürekli fa. Sürekli faz olarak genellikle su kullanılır. Ancak suda çözünen monomerler için, monomerin çözünmediği bir organik madde seçilir ve bu durumda teknik, ters faz süspansiyon polimerizasyonu adını alır. Polimerizasyon süresince ortam sürekli karıştırılarak süspansiyonun devamlılığı sağlanır. Ayrıca damlaların kararlılığını korumak için süspansiyon kararlı kılıcılar kullanılır. Sistem parametrelerinin ayarlanması ile tane boyutu 100–500 µm aralığında olan mikrokürelerin sentezi mümkün olmaktadır (Grulke, 1989).

Bu yöntemin avantajları; düşük ortam viskozitesi, sıcaklık kontrolünün iyi yapılabilmesi daha homojen bir moleköl ağırlılığı dağılımı elde edilebilmesidir. Süspansiyon polimerizasyonunda reaksiyon alanı küçük damlalara bölündüğünden polimerizasyon ısısı daha kolay uzaklaştırılabilir (Elias, 1977). Dağıtma ortamının su olması dolayısıyla teknik, su soğutmalı kütle polimerizasyonu gibi düşünülebilir. Ayrıca suyun ucuz olması yanında yanma, patlama ve toksik etkisinin olmaması süspansiyon polimerizasyonun endüstriyel olarak kullanımını yaygınlaştırır. Ancak sürekli karıştırma gerekmesi, süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren yardımcı işlemler içermesi, veriminin düşük olması, ürün yüzeyine adsorbe olan kararlı kılıcı maddelerin ürünü kirletmesi, tane boyu dağılımının dar olmaması ve homojen kopolimer kompozisyonunun elde edilmesinin zor olması bu yöntemin dezavantajıdır.

2.2.4 Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu mikron altı kürelerin üretiminde kullanılan bir heterojen polimerizasyon tekniğidir. Bu teknikle üretilen kolloidal tanecikler genellikle “lateks” olarak adlandırılırlar. Emülsiyon polimerizasyonunda 0.05–5 µm boyutlarında, süspansiyon polimerizasyon ürününe göre daha küçük partiküller elde edilir.

Emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon yüzey aktif maddelerin varlığında oluşturulan miseller içerisinde yürür. Bu nedenle polimerizasyon kinetiği süspansiyon polimerizasyonununkinden farklıdır (Namura, 1993; Stöver, 1996).

Emülgatörler anyonik, katyonik, non-iyonik, amfoterik veya polimerik yapıda olabilir. Oluşan miseller sürekli fazda (genellikle su) eş boyutlu olarak dağıtılır. Reaksiyon ortamındaki aynı yüklü emülgatörlerin birbirlerini itmeleri, lateksin kararlılığını sağlar. Emülsiyon polimerizasyonunda, suda çözünen iyonik başlatıcılar kullanılır.

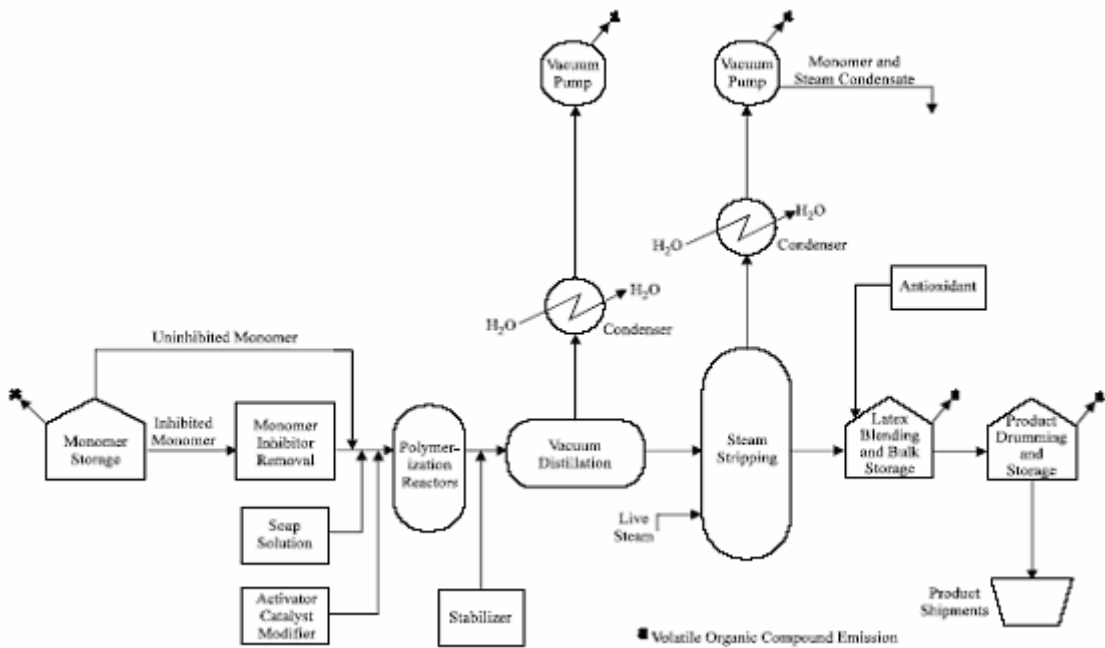
Polimerizasyon üç aşamadan oluşur. Birincisi “çekirdeklenme” adı verilen basamaktır ve misel oluşumu bu basamakta gerçekleşir. Monomer bu damlaların dışındadır. Çekirdeklenme sulu fazda başlar. Burada oluşan radikaller polaritenin azalmasından ötürü misel yapısı içine girerler. İkinci aşamada monomer molekülleri sulu fazdan misel içine difüzenirler ve polimerizasyon başlar. Bu basamağın hızı oldukça yavaştır. Son basamakta, misel yapısı içinde bütün monomerler tamamıyla kullanıldığında uzun zincirli radikaller birleşerek polimerizasyonun sonlanmasını sağlarlar. Tüm miseller aynı boyda olduğu için elde edilen mikroküreler de eş boyutludur. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunda tane boyu dağılımı çok dardır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra zincirlerin içindeki emülgatörleri uzaklaştırmanın yolu iyon değiştiricileri kullanmaktır.

Emülsiyon polimerizasyonunda, gözeneksiz, sıkı (compact) yapıda polimer oluşur. Elde edilen küreler ise 1 µm den küçüktür. Ancak “şişirilmiş emülsiyon polimerizasyonu” adı verilen teknikle 1–50 µm boyutunda monodispers, gözenekli veya gözeneksiz yapıda küre sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Yöntemin temeli, genellikle emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış bir çekirdek lateksin (seed latex) düşük molekül ağırlıklı bir ajan ile şişirilmesine dayanır. Bu organik ajanın çözünürlük parametresi çekirdek lateksinkine çok yakın olmalıdır. Dikkat edilmesi gereken en önemli unsurlardan biri organik ajan ile partikülün şişirilmesi sırasında monodispersitenin korunmasıdır. Şişme işlemi, sulu emülsiyon ortamında yürür. Organik ajan zincirleri açar. Burada partiküller artık kararlı katı yapıda değildir. Bu yapıya monomer ve başlatıcı ilave edilir. Başlatıcının monomerde çözünür yapıda olması gerekir. Böylece polimerizasyon tekrar başlar ve katı polimer elde edilir. Şişirilmiş emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajları, polimerizasyon süresinin daha uzun olması, kullanılan şişirme maddelerinin ürünü kirletmesi, buna bağlı olarak özellikle biyolojik uygulamalarda toksin etki riskinin ortaya çıkması ve işlemin pahalı olmasıdır. (Dunn, 1982)

3 EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

3.1 Genel Bilgi

Emülsiyon polimerizasyonu, suda çözünmeyen bir monomerin su içinde emülsiyon halinde dağıtılarak polimerleştirilmesidir. Emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili ilk patent 1909 yılında Bayer firması tarafından Almanya’da alınmıştır. Endüstriyel boyuttaki üretim 1940’lı yıllarda stiren-butadien kauçuğu (SBR) üretimi ile önem kazanmıştır. Günümüzde SBR kauçuğu yanı sıra, poliakrilat ve metakrilatlar, polivinilasetat, polivinilklorür gibi çeşitli radikal polimerizasyon ürünleri bu prosesle üretilen polimerlere örnektir.(Şekil 3.1)



Şekil 3.1 Emülsiyon polimerizasyonu ile lateks üretimi [7]

Emülsiyon polimerizasyonu zincir radikal polimerizasyonu için eşsiz bir örnektir. Emülsiyon formundaki monomerlerin polimerizasyonunu içerir. Proses süspansiyon polimerizasyonuna benzer ancak reaksiyon karakterleri ve mekanizmasında bir miktar farklılık gösterir. Emülsiyon polimerizasyonunun süspansiyon polimerizasyonundan farkı polimerizasyonun oluşundaki parçacıkların küçük boyutu ve tipi, kullanılan başlatıcının çeşidi ve molekül ağırlığının polimer parametrelerine bağlıdır.

Emülsiyon prosesinin, emülsiyon yapıcı (emülgatör) olarak reaksiyon ortamına katılan maddenin yarattığı sakınca dışında, diğer polimerizasyon proseslerine göre belirgin bazı üstünlükleri vardır. Emülsiyon polimerizasyonun yığın, çözelti ve süspansiyon proseslerine göre önemli avantajları şunlardır:

Diğer proseslerin hemen hepsinde, genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin (ortalama molekül ağırlığının) azaldığı bilinmektedir.

Oysa emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlığına çıkılabilmektedir.

Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük (0–80°C) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.

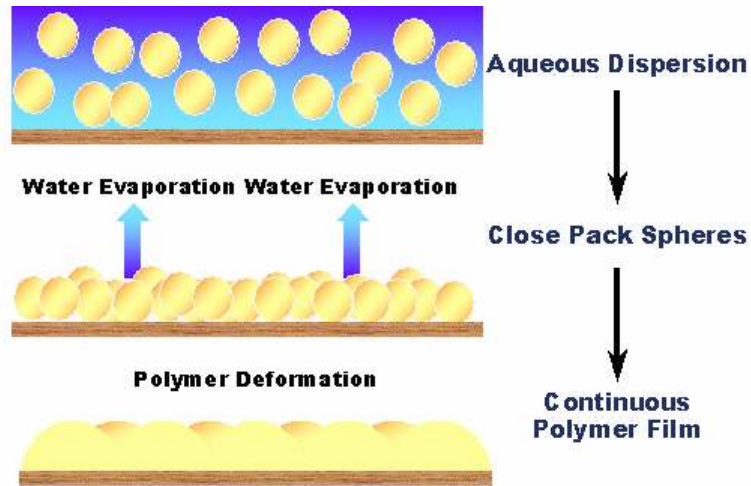
Diğer yöntemlere göre ortamın viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi (pompalanması) oldukça kolaydır.

Sürekli üretim kolaydır.

Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkânı sağlar.

Birçok uygulamada ürün, sentetik lateks olup, doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk, vb. gibi bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.

Bu polimerizasyon prosesinin dezavantajları da vardır. Bu proseste, diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla kirlenme fazladır. Ayrıca, katı ürün isteniyorsa, emülsiyondan ürünün eldesi için uygulanacak ilave ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri (Şekil 3.2) prosesin maliyetini arttırır.



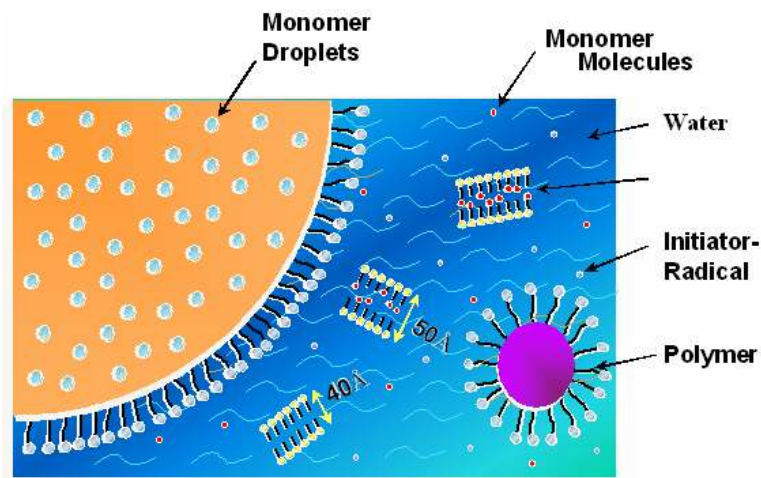
Şekil 3.2 Latekslerden film elde edilmesi. [3]

3.2 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri

Emülsiyon polimerizasyonu gerek reaksiyon ortamı ve gerekse reaksiyon kinetiği açısından başlıca üç şekilde olabilir; klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu, ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu ve emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu.

3.2.1 Klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu

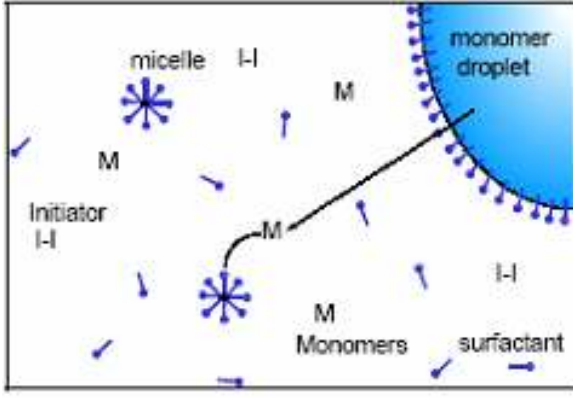
Klasik emülsiyon polimerizasyonu sisteminde; sürekli faz olarak su, suyun içinde monomer veya monomer karışımı, emülgatör ve stabilizatör, başlatıcı ve daha az önemli olarak da zincir transfer ajanı, tampon ve bazen de çekirdek bir lateks bulunur.(Şekil 3.3)



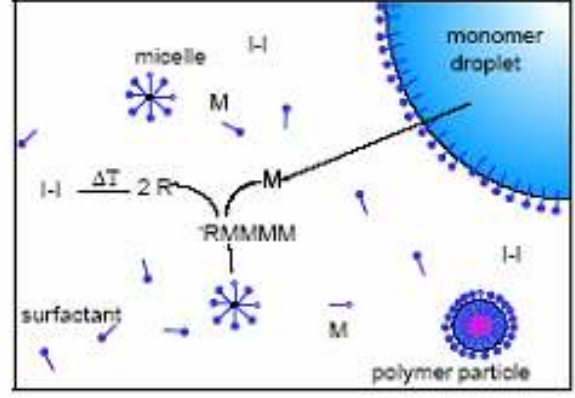
Şekil 3.3 Emülsiyon polimerizasyonu [3]

Tamponlar emülsiyon polimerizasyonunda pH'ı, su ve partikül fazı arasındaki hidrokinon gibi çeşitli safsızlıklardan bir kısmını etkileyebilir. Sonuçta partikül boyutunu, molekül ağırlığını ve polimerizasyon hızını etkiler.

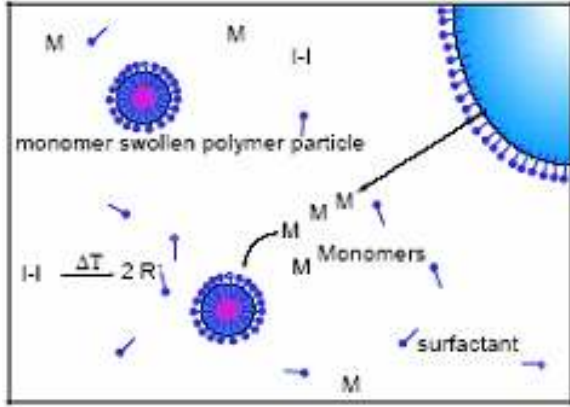
İdeal bir emülsiyon polimerizasyonu için reaksiyon aşamaları Şekil 3.4'de gösterilmiştir. 50-100 µm'den büyük partiküller özel tekniklerle üretilebilir (Enc. Poly.Sci.Eng. 1986).



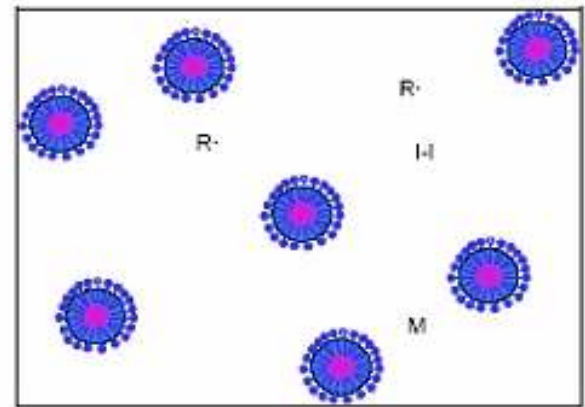
a. Polimerizasyon başlamadan önce



b. Başlamadan kısa bir süre sonra Polimerizasyonun 1. aşaması



c. Monomer Damlalarının Oluşup Misellerin Kaybolduğu Aşama



d. Monomer Damlalarının Kaybolduğu aşama.



Şekil 3.4 Emülsiyon Polimerizasyonu'nun Aşamaları [4]

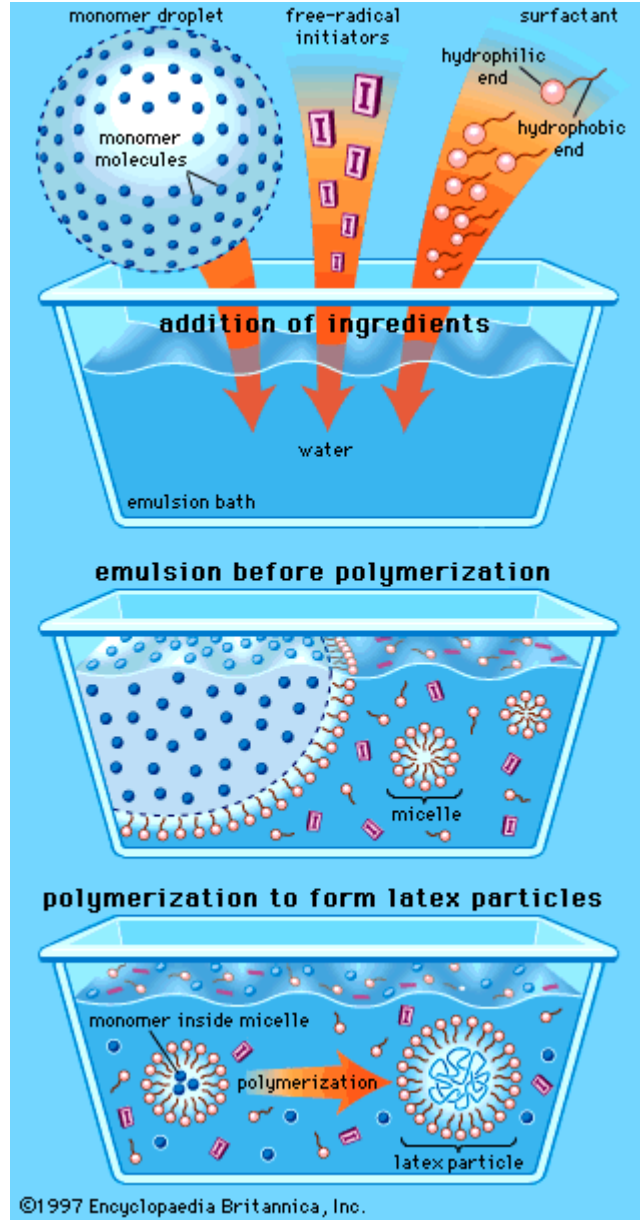
Son latekslerin özelliklerini etkileyen en önemli faktör emülsiyon prosesinin tipidir. Emülsiyon polimerizasyonunda üç tip proses uygulanabilir:

Bütün maddelerin proseslerinin yapıldığı reaktöre eklendiği ve karışımın karıştırılarak polimerizasyon sıcaklığına ısıtıldığı **kesikli proses** (Şekil 3.5)

İçinde düzenli olarak ya da önceden emülsiyonlaştırılmış monomerlerin (bazen başlatıcı ve emülgatörün) sürekli olarak ya da artarak polimerizasyon sıcaklığında reaksiyon karışımına

eklendiği *yarı-kesikli* veya *yarı-sürekli proses*,

Bütün maddelerin polimerizasyon sisteminin bir kısmına sürekli olarak eklendiği ve kısmen ya da tamamen dönüşümü tamamlanmış lateksin başka bir kısmından sürekli olarak alındığı *sürekli proses*.



Şekil 3.5 Kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi [1]

Polimerizasyon sistemi; sürekli karıştırılmalı tank reaktör (CSTR), bir seri CSTR, loop ya da boru reaktör sistemlerinden herhangi biri ya da kombinasyonundan oluşabilir . Ancak boru reaktörler son yıllarda geliştirilmiş ve bu reaktör için ayrıntılı çalışmalar devam etmektedir (VanderHoff, 1985; Warson, 1983; Geddes, 1983; Enc.Poly.Sci.Eng. 1986; Bataille, 1989; Geddes, 1989; Poehlein, 1993; Abad, 1994).

Daha önce de bahsedildiği gibi emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı *misel* denilen küçük koloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Her misel taneciği 50–100 emülsiyon yapıcı madde molekülünden oluşur. Misellerin boyu 0.1–0.3 μ arası, çapları ise yaklaşık iki emülgatör molekülü uzunluğundadır. Miseli oluşturan bu moleküller, hidrokarbon kuyrukları miselin içine iyonik uçları ise suya doğru dönmek üzere düzenlenmişlerdir.

Emülsiyon sisteminde polimerizasyon misellerin içinde ilerler. Miseller organik monomer molekülleri ile suda çözünen başlatıcıdan üretilen radikallerin buluşma yeridir. Sistem içerisinde dağılmış olan monomer damlacıklarının yüzeyinde absorblanmış olan emülgatör molekülleri ise stabilizatör etkisi yaparak, emülsiyonun bozulmasını önler. Büyüklükleri karıştırmanın hızına bağlı olan monomer damlacıklarının çapı ise genellikle 1 mikrondan ($10\ 000\ \text{Å}^0$) büyüktür.

Başlatıcı genellikle uygun bir ısıtıcı sistem ile serbest radikallere parçalanır. Oluşan radikaller monomer molekülleri ile sulu fazda, dimer ve trimer yapısında yeni radikaller meydana getirmek üzere reaksiyona girer. Bu yolla oluşan yeni radikallerin miseller içine difüzyon ile miseller aktifleşmiş olur ve polimerizasyon reaksiyonu başlar. Bu durumda sistemde üç çeşit tanecik bulunur;

1- Monomer damlacıkları

2- Aktifleşmemiş miseller

3-Polimerleşmenin sürdürüldüğü aktif miseller

Miseller içinde polimerizasyon başladığında, sulu fazda çözülmüş monomer molekülleri misellere akın eder. Sulu fazdaki monomer konsantrasyonunu çözünürlük düzeyinde tutabilmek için monomer molekülleri, damlacıklardan ayrılıp sulu faza geçer. Polimer ve monomer içeren aktifleşmiş miseller büyürken, çözeltideki emülgatör moleküllerini yüzeylerinde adsorblarlar. Çözeltideki emülgatör konsantrasyonu kısa sürede kritik misel konsantrasyonunun altına düşer. Emülsiyon yapıcı madde konsantrasyonu bu konsantrasyon değerinin altına düşerse aktifleşmemiş miseller kararsız hale geçerler ve sulu fazda dağılırlar.

İncelenen polimerizasyon sistemine bağlı olmak üzere, dönüşüm % 2–15 ilerlediğinde, aktif misellerin başlangıçtaki misellere göre çok fazla büyüdüğü görülür. Bu tanecikler misel olmaktan çıkarak birer polimer taneciği oluştururlar. Gerçekte bu tanecikler monomer ile şişmiş bulunan polimer tanecikleridir. Bunun sebebi polimerin oluşturduğu ortamda daha çok monomer molekülünün rahatça barınabilmesidir.

Polimerizasyonun ileri aşamalarında serbest radikallerin saldırısına uğramayan bütün miseller

dağılır ve sistemdeki emülsiyon yapıcı maddenin tümü polimer taneciklerinin ve monomer damlacıklarının yüzeyinde adsorblanmış olur. Polimerizasyon polimer taneciklerinin içerisinde homojen bir biçimde sürdürülür. Monomer damlacıklarından difüzyon yolu ile sulu faza geçen monomer molekülleri polimer taneciklerini sürekli olarak besler, böylelikle tanecikler içinde monomer konsantrasyonu sabit kalır. Polimerizasyon süresince polimer taneciklerinin sayıları da sabit kalır. Polimer tanecikleri büyürken monomer damlacıkları da küçülür. Polimerleşme % 50–80 ilerlediğinde monomer damlacıkları tükenir. Monomer moleküllerinin tümü, bu aşamada, polimer taneciklerinin içine girmiş haldedir.

Sonlanma reaksiyonları ile polimer tanecikleri içinde zincir reaksiyonu sona erer. Genellikle monomerlerin tümü zincir reaksiyonuna katılır ve % 100 polimerleşmeye erişilir. Polimerizasyon sonunda, tanecik çapı 500–2000 Å arasında olan bir polimer emülsiyon sistemi oluşur.

3.2.2 Ters (Inverse) emülsiyon polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu bir yağ-su (oil-in-water) emülgatör kullanarak sürekli bir su ortamı içinde suda karışmayan bir monomerin emülsiyonlaştırılması ile ve suda polimer partiküllerinin kolloidal dağılmasını sağlama için yağda veya suda çözünen bir başlatıcı kullanılarak polimerleştirilmeden oluşur.

Ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu bir su-yağ (water-in-oil) emülgatör kullanılarak sürekli bir yağ ortamında (organik çözücüler), genellikle sulu çözelti içinde, bir suda karışabilir monomerin emülsiyonlaştırılması ve yağ içinde suda şişen polimer partiküllerinin kolloidal dağılımını elde etmek için bir yağda çözünen bir başlatıcı kullanarak polimerleştirilmesi olayıdır. Ters emülsiyon polimerizasyonunun amaçlarından biri lateksin inversiyonu ile suda şişen polimer partiküllerinin sulu faza hızla transfer edilmesidir (VanderHoff, 1985)

3.3 Kopolimerizasyon

İki farklı monomerin kimyasal bağlarla bağlanması olayına “kopolimerizasyon”, elde edilen ürüne de “kopolimer” denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde veya bir tek kopolimer molekülünün değişik karışımlarında farklı monomer birimlerinin birbirine göre hep aynı oranda olması gerekli değildir.

Basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlerin çoğunda iki farklı monomer kullanılmaktadır. Dolayısıyla polimerler kopolimer yapısındadır. Zincir reaksiyonları ile

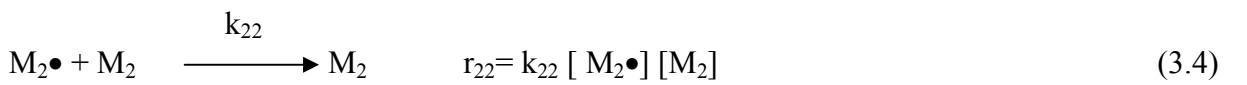
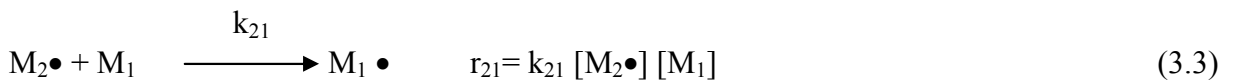
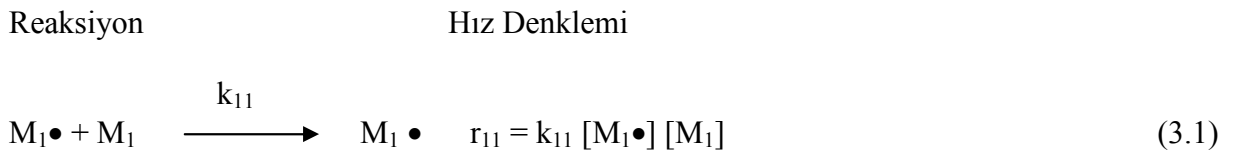
ilerleyen polimerizasyonlarda ise sadece bir monomerin reaksiyona girmesi ile polimer elde edilebilir. Zincir reaksiyonları iki farklı monomerin birleşmesi ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

Endüstride kopolimerizasyon reaksiyonları ile istenilen özellikte polimerik madde elde edilebilmektedir. Herhangi bir polimer sert, kırılğan ve düşük darbe dirençli ise bu polimerin monomeri ile uygun başka bir monomer kopolimerizasyona uğratılarak daha dayanıklı ve istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kopolimer meydana getirilebilir. Örneğin Stiren sert bir malzemedir, eğer stiren butadien ile bir kopolimerleşme reaksiyonuna sokulursa elde edilen ürünün elastikiyeti artmış olacaktır. Bu şekilde nihai ürünün son özellikleri istenilen duruma getirilmektedir.

Kopolimerlerin bir başka üstünlüğü de kopolimeri oluşturan bileşenlerden birinin miktarını azaltmak veya arttırmak ile istenilen mekanik ve termal özelliğe sahip olan plastiklerin elde edilmesidir (Baysal,1994). Örneğin; etilen-propilen kopolimerinde ikinci bileşenin miktarının değiştirilmesi ile plastik özelliklerden elastomer özelliklerine geçen polimer elde etmek mümkündür.

3.3.1 Kopolimerizasyon mekanizması ve eşitlikleri

Kopolimerizasyona uğrayacak olan monomerlerin M_1 ve M_2 olduğunu varsayarsak, bir katalizör yardımıyla polimerizasyon başlar ve reaksiyon süresince büyümekte olan iki tür radikal söz konusu olur: $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$. Dört tip büyüme reaksiyonu olabilir:



k: büyüme reaksiyonlarının hız sabitleri (k_{11} ve k_{22} kendi kendine büyüme için hız sabitleri, k_{12} ve k_{21} karşılıklı büyüme için hız sabitleridir.)

Kararlı halde radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları birbirine eşittir. Bu kurala “kararlı hal koşulu (steady-state)” denmektedir.

$$r_{21} = r_{12} \quad (3.5)$$

$$k_{21} [M_2\bullet] [M_1] = k_{12} [M_1\bullet] [M_2] \quad (3.6)$$

M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için,

$$- d[M_1] / dt = k_{11} [M_1\bullet] [M_1] + k_{21} [M_2\bullet] [M_1] \quad (3.7)$$

$$- d[M_2] / dt = k_{12} [M_1\bullet] [M_2] + k_{22} [M_2\bullet] [M_2] \quad (3.8)$$

Bu iki denklem taraf tarafa bölünürse,

$$d[M_1] / d[M_2] = \{k_{11} [M_1\bullet] [M_1] + k_{21} [M_2\bullet] [M_1]\} / \{k_{12} [M_1\bullet] [M_2] + k_{22} [M_2\bullet] [M_2]\} \quad (3.9)$$

Kararlı hal koşulu denkleminde,

$$[M_2\bullet] = \frac{(k_{12} / k_{21}) [M_1\bullet] [M_2]}{[M_1]} \quad (3.10)$$

ve

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad (3.11)$$

$$r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (3.12)$$

r_1 ve r_2 parametreleri **1. ve 2. monomerin reaktivlik oranlarını** göstermektedir.

Monomer reaktivlik oranlarını tanımlayan ve k parametreleri verilen bir radikalin kendi monomerini reaksiyona sokma hızı sabitinin diğer monomeri katma hızı sabitine oranını göstermektedir.

Şu halde ana denklem aşağıdaki durumu almaktadır;

$$d[M_1] / d[M_2] = \{[M_1] [M_2]\} \{r_1[M_1]+[M_2]\} / \{r_2[M_2]+[M_1]\} \quad (3.13)$$

- $r_1 > 1$ ise, $M_1\bullet$ tercihen M_1 monomerine katılır.
- $r_1 < 1$ ise, $M_1\bullet$, M_1 yerine M_2 monomerine katılmayı tercih eder. r_1 değerinin sıfır olması M_1 monomerinin homopolimerizasyonu gerçekleştiremeyeceğini belirtmektedir.
- $r_1 \times r_2 = 1$ ise, büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikal türleri iki monomerden herhangi birini veya diğerini reaksiyona sokmak için aynı ilgiyi gösterir. Bu yüzden M_1 ve M_2 monomerleri zincire rast gele olarak dizilirler. Bu duruma “ideal kopolimerizasyon” denmektedir. Ne yazık ki $(r_1 \times r_2)$ genelde birden küçüktür.
- $r_1 = r_2 = 0$ durumundaysa büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikali kendisi dışındaki monomeri reaksiyona sokmak eğilimindedir. Bu nedenle kopolimerizasyon zincirinde M_1 ve M_2 monomerleri seçenekli olarak yerleşir.
- $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise blok kopolimerizasyon meydana gelir.

Terpolimerler için bu durumlar daha karmaşıktır.

Eğer kopolimerizasyonun tamamen kontrol altında olması isteniyorsa, r_1 ve r_2 değerlerinin bilinmesi gerekir. Çünkü bu faktörler kopolimerin bileşimini kontrol etmektedir.

Komonomer besleme bileşimine karşı anlık kopolimer bileşimi grafikte çizilerek, deneme yanılma yöntemi ile r_1 ve r_2 bulunabilir. Bu amaçla; Fineman ve Ross çeşitli çalışmalardan sonra şu metodu önermişlerdir: eğer f_1 ve f_2 beslemedeki M_1 ve M_2 monomerlerinin kesirleri olarak ve F_1 ve F_2 ‘yi belirli bir zamanda kopolimerdeki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirleri olarak tanımlarsak, tanımlama şu şekli alır:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]} \quad (3.14)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]} \quad (3.15)$$

Ayrıca,

$$f = f_1 / f_2 \text{ ve } F = F_1 / F_2 \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.14, 3.15 ve 3.16 'in birleştirilmesi ile $f(1-F)/F = r_2 - (f^2/F)r_1$ eşitliği bulunur. Bu yolla deneysel incelemeler sonucu reaktivite oranları bulunabilir veya reaktivite oranları bilinen monomerlerin oluşturduğu kopolimerin yapısındaki monomerlerin mol kesirleri hesaplanabilir.

Monomer-radikal reaksiyonları rezonans, sterik ve polarlık etkilerine bağlıdır ve çok karmaşıktır. Bununla birlikte, daha kopolimerleşmemiş komonomer çiftleri için monomer reaktivite oranlarının bilinmesi arzu edilmektedir. Alfrey ve Price bu amaç için **Q-e parametrelerini** geliştirmişlerdir (Erbil, 2000). $M_1\bullet$ radikali – M_2 monomeri için aşağıdaki hız sabiti denklemi yazılmıştır,

$$k_{12} = P_1 Q_2 e^{-(e_1 \cdot e_2)} \quad (3.17)$$

P_1 : radikalin genel reaktivite ölçümü

Q_2 : monomerin genel reaktivite ölçümü

e_1 : radikalin polarlığı

e_2 : monomerin polarlığı

P ve Q değerleri monomer ve radikaldeki rezonans yapılarını tanımlamaktadır (Erbil, 2000). Aynı e değeri hem monomere hem de radikale uygulanırsa; k_{11} , k_{22} ve k_{21} için eşitlik 3.16 kullanılabilir. Bu durumda ilgili eşitlikler aşağıdaki reaktivite oranlarını elde etmek için birleştirilebilir.

$$r_1 = Q_1 / Q_2 e^{[-e_1(e_1 - e_2)]} \quad (3.18)$$

$$r_2 = Q_2 / Q_1 e^{[-e_2(e_2 - e_1)]} \quad (3.19)$$

Q-e parametreleri monomer reaktivitelerinin hesaplanması adına yarı deneysel bir yöntemdir. Bu metodun uygulanması ile monomer reaktivitesi genel olarak rezonans yapısını açıklayan Q parametresine ve polarlık faktörünü tanımlayan e faktörüne ayrılır.

3.4 Başlatıcılar

Monomer ya da çözücüdeki çözünürlüklerine ve polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna veya maddenin yarı ömrüne (dekompozisyonu) bağlı olarak seçilir. Dolayısıyla başlatıcı türü ve konsantrasyonu polimerizasyon hızını, başka bir ifadeyle

polimerleşme derecesini etkiler. Genellikle, başlatıcı konsantrasyonunun artması ile polimerleşme hızı artar, ortalama molekül ağırlığı düşer. Polimerizasyonda çoğunlukla monomerin % 0,1–1'i kadar başlatıcı kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar potasyum ya da amonyum persülfat, hidrojen peroksit ve 2,2-azobis(2-amido-propan) dihidroklorid gibi suda çözünen başlatıcılardır. Süksinik asid peroksit ve t-bütül hidroperoksit gibi suda kısmen çözünen peroksitler ve 4–4 azobis(4-siyanopentanoik asit) gibi azobileşikleride kullanılır. Demir iyonlu persülfatlar gibi redoks sistemleride sıklıkla kullanılır. Redoks sistemler 50 °C nin altındaki sıcaklıklarda uygun başlatıcı oranlarındaki verimlerde avantajlıdır. Diğer kullanışlı redoks sistemleri kumen hidroperoksit ya da demirsülfat ile bisülfat iyonlu hidrojen peroksitlerdir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar Çizelge 3.1 (Lissant, 1974)'de toplu olarak verilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözünen, serbest radikal üretici başlatıcılardan peroksit ve persülfatlar en çok tercih edilenlerdendir.

Çizelge 3.1 Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları

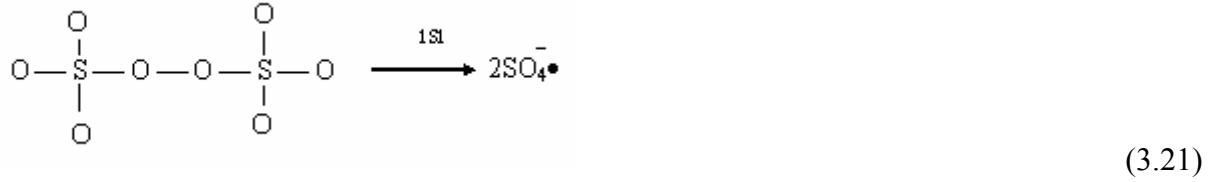
Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	40 – 60
Amonyum persülfat	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	40 – 70
Potasyum persülfat	K ₂ S ₂ O ₈	40 – 70
Azoizobutironitril	(CH ₃) ₂ CNN ₂ CN(CH ₃) ₂	50 – 70
Kumen hidroperoksit	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ COOH	50 – 120
t-Bütül hidroperoksit	(CH ₃) ₃ COOH	60 – 80

Polimerizasyonun başlaması için gerekli olan serbest radikalın üretimi için iki yol vardır:

- 1) Başlatıcının termal olarak parçalanması
- 2) Bir redoks sisteminde serbest radikal oluşması.

Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikalleri verebilir. Peroksidisülfat tuzları da bu amaçla kullanılır. Bu kararsız bileşiklerin parçalanmasında, serbest radikal üretimini arttırmak için emülsiyon sisteminin sıcaklığını

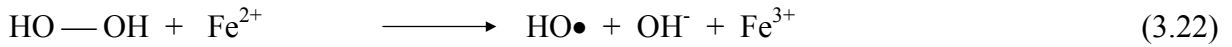
yükseltmek gerekir.



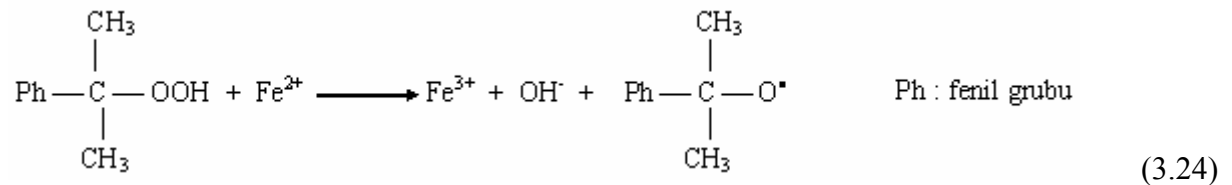
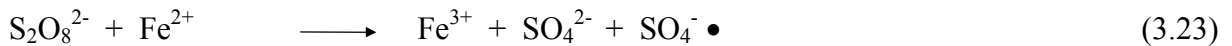
Bununla birlikte ikinci bir parçalanma reaksiyonu meydana gelebilir. Bunların büyük bir kısmı polimerleşebilen monomerlerin varlığıyla engellenmiştir.

Peroksit bileşikleri kuvvetli yükseltgen maddelerdir ve indirgen maddeler yanında parçalanmaları arttırılabilir. Bu tür redoks sistemlerinin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılması ile emülsiyon uygulamalarında önemli gelişmeler sağlanmıştır.

Serbest radikal bir elektron transferi ile



Emülsiyon polimerizasyonunda en sık kullanılan redoks sistemleri, persülfat - demir (II), kumen hidroperoksit - demir II çözeltileridir.



Persülfatların belirli bir sıcaklıktaki bozunma hızları, aktivatör gibi davranan belirli indirgen maddeler ya da az miktarda çok değerlikli metal tuzlarının eklenmesiyle arttırılabilir. Redoks sistemlerinin ilk indirgeme bileşikleri düşük sülfüroksiasit tuzlarıdır. Bunlara örnek olarak sodyum bisülfid (NaHSO_3) ya da sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), sodyum sülfoksilat ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gösterilebilir. Ferrosülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) veya ferro amonyum sülfat

(Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O) gibi demir tuzları en yaygın kullanılan aktifleştiricilerdir. Bu bileşiklerin varlığında persülfat anyonlarının dissosiasyonu için gereken aktivasyon enerjisi 140 kJ/mol'den 50 kJ/mol'e duser. Bu termal olarak aktifleştirilmiş ayırma sistemlerinin başlatıcıları ile kimyasal olarak aktifleştirilmiş redoks sistemlerinin başlatıcıları arasında belirgin bir farkı göstermektedir.

Başlatıcı türlerin yapıları ile ilgili bilgiler polimer ürünlerinin son gruplarının analizi ile belirlenebilir. Kimyasal metodlar ve iz element araştırmaları, persülfatların ayrılması sonucu oluşan radikallerin son gruplarında sülfonatların da bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca sülfatlı ayırma prosesleri ile üretilen polimerler üzerinde yapılan kalometrik çalışmalarda, sülfat ve hidroksil son gruplarının her ikisinin de varlığı görülmüştür. Hidroksil gruplarının varlığı sülfat radikalleri ve su arasında ikinci bir reaksiyonun hidroksil radikalleri üretebileceği ve hatta polimerizasyonu başlatabileceğini gösterir.

Redoks başlatıcıların persülfat ve indirgeme bileşenleri ayrı ayrı sülfat ve sülfonat son grupları oluştururlar. Son grupların yapısı, polimer emülsiyonlarının kararlılığı, suya karşı duyarlılığı ve koroziyfliği üzerinde etkilidir.

3.5 Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler)

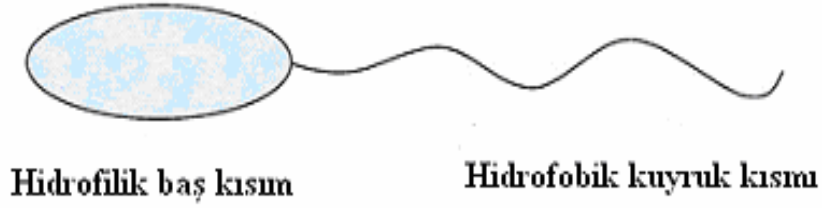
Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün seçimi, polimerizasyonu etkilediği için büyük önem taşır. Emülgatör, öncelikle monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyon oluşmasını sağlamalıdır. Daha sonra, oluşan polimer taneleriyle (monomer-polimer karışımı) kararlı bir emülsiyon oluşturmalıdır. Bunun dışında, başlatıcının bozunma (parçalanma) reaksiyonunu dolayısıyla polimerizasyonun başlama ve ilerleme reaksiyonunu ters yönde etkilememelidir. Emülgatör, polimerizasyon sonunda diğer katkı maddeleriyle birlikte lateks içinde kalacağından, ürünün özelliklerini bozmamalıdır.

Eğer hidrofobik segmentler çok genişse surfaktan suda çözülmez, bununla beraber küçük hidrofobik yapılarda yüzey aktif madde çözülür ama hidrofobik blok ile sulu faz arasındaki temas, su-su temasından aktiflik olarak daha az uygundur. Moleküler çözeltilere alternatif çözeltilerde sistem serbest enerjisini düşürür.

Genellikle, emülgatör miktarı son lateks partikülünün ortalama boyutu üzerinde etkilidir. Emülgatörün büyük bir miktarı küçük polimer partikülleri üretir. Partikül boyutunu azaltmak ve lateks vizkozitesini arttırmak için emülgatörlerin miktarını arttırmak gereklidir. Ağırlıkça % 0.05–2.00 konsantrasyonlu anyonik ve non-iyonik emülgatörler vinil asetatın emülsiyon

polimerizasyonu için uygundur ve bu konsantrasyonlar, monomerin ağırlıkça % 0.1- 4.0 olduğu bileşimler için kullanılır (Erbil, 2000).

Bir emülgatörün adsorpsiyonu; sistemdeki ara yüzeylerin bir veya birçoğunun stabilizasyonu ve/veya sistemin ikili gerilimlerinin bir veya birçoğunun azalması için yol gösterir. Emülgatör molekülü uzun zincirli bir bileşiğin küçük yağ-çözünür bir “baş” ve büyük su-çözünür bir “kuyruk” kısmını içerir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Emülgatörün genel görünümü [6]

Emülgatörlerin altı temel karakteristiğe sahip olmaları gerekir:

- 1) Çözünürlük: Emülgatör, sistemin en azından bir fazında çözünmelidir.
- 2) Amfipatik (Amphipathic) yapı: Emülgatör molekülleri birbirine zıt çözünme eğilimi gösteren gruplardan oluşur.
- 3) Ara yüzeyde yerleşme: Emülgatör molekülleri ya da iyonları ara yüzeyde yönlenmiş tabakalar oluştururlar.
- 4) Ara yüzeyde adsorpsiyon: Ara yüzeydeki bir emülgatörün denge konsantrasyonu, ana çözeltildeki konsantrasyondan daha büyüktür. Dolayısıyla artan konsantrasyonlarında yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler.
- 5) Misel oluşumu: Emülgatörlerin ana çözeltildeki konsantrasyonunu her bir çözücü-çözünen sisteminin temel karakteristiği olan limit değeri aştığında, misel olarak adlandırılan molekül ya da iyon kümelerini oluşturur.
- 6) Isıtma, emülsiyonlaştırma, çözünürleştirme, dağıtma gibi fonksiyonel özellikleri göstermelidir (Kirk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969).

Emülgatörler, elektrik yüklerine göre dört ana gruba ayrılırlar:

1- Anyonik Emülgatörler

Karboksilli asit ve tuzları

Sülfonik asit ve tuzları

Sülfirik asit esterleri ve tuzları

Fosfat esterleri ve tuzları

2-Non-iyonik Emülgatörler

Polioksietilen katkıları: Etoksillenmiş alkil fenoller

Etoksillenmiş alifatik alkoller

Etoksillenmiş gliserin esterler

Etoksillenmiş poliol esterleri

Etoksillenmiş yağ asitleri

Yağ asit amidleri

Alkilen oksit blok kopolimerleri

3-Katyonik Emülgatörler

Alifatik mono, di ve poli aminler

Amin oksitler ve süstitüe aminler

Kuarternar amonyum tuzları

4-Amfoterik Emülgatörler

Aynı molekül üzerinde; amino ve karboksil grupları

amino ve sülfirik ester grupları

amino ve alkan sülfonik asit

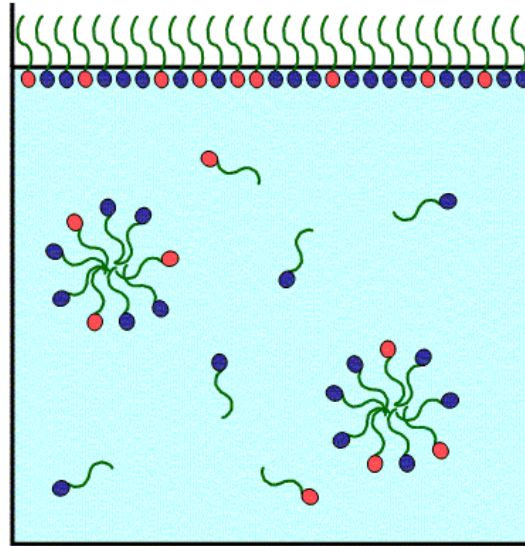
amino ve aromatik sülfonik asit (Atıcı, 1991)

3.5.1 Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün rolü

Emülgatörler, emülsiyon polimerizasyon reçetelerine kararlı emülsiyon oluşturmak üzere ilave edilirler. Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonunda ikinci görevi, polimerizasyonun

yürüyeceği miselleri oluşturmaktır. Emülgatörler sulu ortamda, ancak belli bir konsantrasyonun üzerinde bulduklarında misel oluştururlar. Bu konsantrasyona “*kritik misel konsantrasyonu*” (CMC) denir. Birçok emülsiyon polimerizasyonunda bu değerin altında polimerizasyonun oluşmadığı gözlenmiştir.

Emülsiyon polimerizasyonunda, emülgatörler monomer ve su fazı arasındaki yüzey gerilimini azaltıcı etki yaparlar. Bu azaltılmış yüzeyler arası gerilim iç fazdaki kohezyonu azaltır. Monomer ve daha sonra oluşacak polimer partiküllerin kararlı emülsiyonu sağlamak üzere kullanılan emülgatörler, yüzey aktif maddelerdir ve moleküllerin bir tarafı hidrofilik, diğer tarafı hidrofobiktir. Bu moleküller sulu ortamda, hidrofobik uçları monomer tarafına, hidrofilik uçları dış tarafa (su tarafına) olmak üzere yönlendirilir (Şekil 3.7). Böylece, monomer-su arasındaki yüzeye yerleşen bu ajanlar, damlacıkların birbiriyle birleşmesini engelleyerek monomerin su fazında dağılmasını sağlar ve kararlı emülsiyon oluştururlar.



Şekil 3.7 Misellerin yönlendirilmesi [8]

CMC’nda, örneğin anyonik emülgatör miselinin dış tabakasında kuvvetli negatif yük vardır, ancak hemen yakın çevresi ise katyon tabakası ile çevrilidir. Kümelmiş miseller iyonik aktivite göstermezler ve oluşturdukları çözeltinin yüzey gerilimine etki etmezler. Emülsiyon polimerizasyonunda miselin rolü; monomerin çözünmesini ve polimerizasyonun ilk kademesinde misel kümelerinin oluşmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla monomeri çözmek üzere monomer ya da monomer karışımını emülsiyon eden reaktifin seçimi en önemli noktadır. CMC’na ulaşıldığında, ulaşılmaz misel oluşumu başlar ve monomerin çözünürlüğü artar.

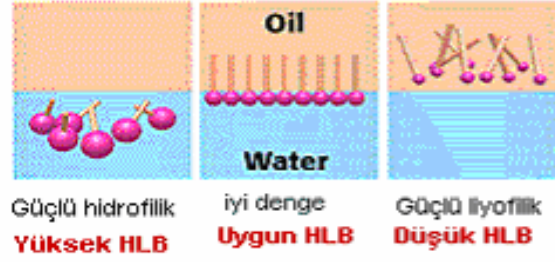
Sulu fazda çözünmüş monomerin artan miktarı su/monomer fazının yüzey gerilimini düşürür (K. Kamogawa, M. Matsumoto, T. Kobayashi, T. Sakai, H. Sakai, M. Abe, Langmuir 1999). Polimer parçacık yüzeyindeki emülgatörün relativ ilgisi monomer(monomer/polimer)/su arayüzey gerilimi ile orantılıdır. Düşük yüzey gerilim düşük polimer parçacık yüzeyindeki emülgatörün relativ ilgisi şeklindedir.

Sıcaklık, çözücüler, elektrolitler ve çözümlenleştiriciler miselin özelliklerine etki eder. Bunlardan bazıları faz değişimleri, viskozite etkileri ve jel oluşumudur. Emülgatörlerin veya sabunların misel oluşumu meydana getirdiği konsantrasyon, bu maddelerin polaritesine ve molekülün polar ve non-polar kısımları arasındaki dengeye (hidrofil-liyofil dengesi) (HLB) bağlıdır (Şekil 3.8). HLB skalası emülgatörlerin sudaki çözünürlüklerini karakterize eden parametredir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 Emülgatörlerin sudaki çözünürlükleri ve HLB skalası (Saraç,1999)

Sudaki çözünürlük	HLB değeri	Uygulama
Dağılmaz	0 2 4	Yağda-su (water in oil) emülsiyonları için emülgatör
Zayıf dağılır Kararsız sütsü dağıtım Kararlı sütsü dağıtım	6 8 10 12	Islatıcılar Deterjanlar Suda-yağ (Oil in water) emülsiyonları için emülgatör
Berrak çözelti	14 16 18	Emülsiyonlar

HLB, özellikle non-iyonik emülgatör kullanıldığında belirlenen dağıtıcı faz için uygun bir emülgatör sistemi seçiminde yararlıdır.



Şekil 3.8 Hidrofil-liyofil dengesine göre moleküler hareket [5]

Ayrıca bir seri emülsiyonda katı madde içeriği sabit tutulursa, aynı miktar monomer daha fazla sayıda polimer partikülüne dağılacığından, bu durum partikül sayısında bir azalma ile sonuçlanır. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün zincir uzunluğu ile partikül büyüklüğü arasında da bir ilişki vardır.

Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün etkisi iki başlık altında özetlenebilir:

1) Miseller içindeki çözünürlük nedeni ile su fazına daha çok monomerin çekilmesi sağlanır. Çözünmeyen monomerin kararlı küçük damlacıklar içinde emülsiyon halinde kalması sağlanır.

2) Reaksiyon süresince meydana gelen polimer taneleri (lateks) emülgatör ile kaplanarak, polimerizasyon boyunca ve polimerizasyondan sonra pıhtılaşmadan kalır. Yani lateks partikülleri emülgatör ile polimerizasyon sonrası çökmeye karşı korunmuş olur. (Enc.Polym.Sci.Tech.1966).

Emülsiyon polimerizasyonunda genelde non iyonik ve anyonik-non iyonik emülgatörler tercih edilmektedir. Bu emülgatörlerin kullanımındaki en önemli amaç dispersitenin düşürülmesidir. Anyonik emülgatörler reaksiyonu hızlandırıcı etkiye sahiptir ve bu etki emülgatörün hidrofobik kısmının uzunluğu ile artar. Ayrıca anyonik emülgatörlerin lateks partiküllerin sayısını arttırdığı bulunmuştur. Bu etkiler emülgatör ile sulu fazda büyüyen ve negatif olarak yüklenen oligomerik vinil asetat radikalleri arasındaki iyonik etkiden kaynaklanmaktadır. Noniyonik emülgatörler polimere kararlılık ve donma-erime kararlılığı ve elektrolitlere karşı direnç verir (Erbil, 2000). Noniyonik-anyonik emülgatörlerin kullanılmasının sebebi iki tür emülgatörün ihtiyaç duyulan özelliklerinin tek bir emülgatör karışımında toplamak ve bu emülgatörlerin nihai ürünün (lateks) özellikleri üzerine olan olumlu etkilerini arttırmak olabilir.

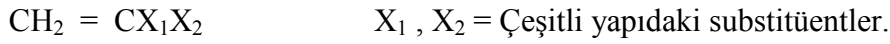
Kolloidal dispersiyonların kararlılığı iki temel mekanizma ile açıklanır: elektrostatik ve sterik (R.Zimhel ,1999) van der Waals-London çekme güçleri kolloidal parçacıklar arasında sürekli

etkilidir. Bu kuvvetler temel kararlılık için gereklidir. Ortaya çıkan elektrostatik ve sterik karşı güçler çekme güçlerinden daha ağır basar. Elektrostatik kararlılık etkileşimli parçacıklarda aynı çift tabaka elektrik yükleri arasında karşı güçleri şart koşar (Derjaguin ve Landau, 1941; Verwey ve Overbeek,1948). Sterik kararlılık hidrofilik molekül ya da zincir parçacı yüzeyinde absorblandığında ya da bağlandığında önem kazanır (Evans ve Napper, 1973) Birbiri ile etkileşen iki parçacığın katmanları örtüştüğünde bu makromoleküllerin (zincirlerin) konsantrasyonu serbest enerjisi artar. İyi çözücü molekülleri üst üste örtüşen katmanların arasına girer ve parçacıkları ayırır. Bu olağandışılık artan osmotik basınçla ilişkilidir.

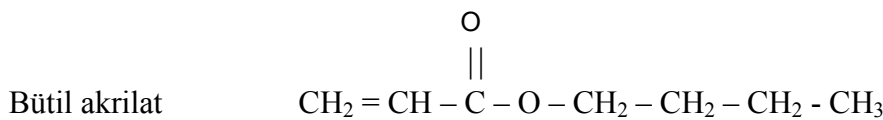
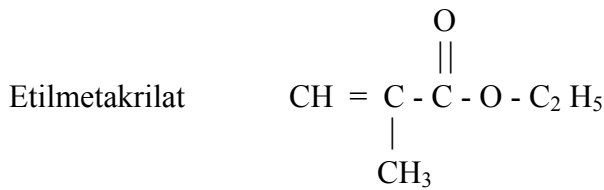
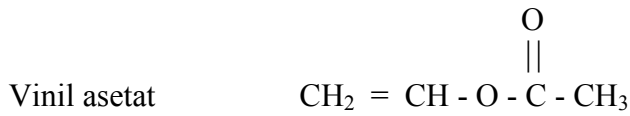
Sterik olarak stabilize olan monomer damlalarının ölçüsü emülgatör konsantrasyonu ile değişir (Weiss vd., 2000).

3.6 Monomerler

Serbest radikal mekanizması ile polimerleşme yeteneğine sahip monomerler, emülsiyon polimerizasyonu için uygun olarak tanımlanırlar. Bu amaçla monomerin doymamış, çifte bağ içeren bir yapıda olması istenir.



Örnek;



Ancak tüm vinil monomerlerin de emülsiyon sistemi içerisinde bir serbest radikal başlatıcısı ile polimerleşmesi söz konusu değildir. Göreceli olarak elektronegatif davranan veya etilen molekülüne direkt olarak elektron çekici özellikte bir substitüent bağlı olan monomerler serbest radikal mekanizması ile kolayca polimerleşirken, polar olmayan, elektropozitif veya yapısında elektron verici grupları bulunduran monomerler katyonik başlatıcılar ile daha iyi polimerize olurlar. Çizelge 3.3’de emülsiyon sistemi içerisinde polimerize olabilen bazı monomerlerin listesi verilmiştir.

α - metilstiren, isopropilen asetat ve allil asetat gibi bazı monomerler emülsiyon polimerizasyon prosesi ile başarılı bir biçimde polimerleşemezler. Bunun sebebi, bu monomerlerin zincir transferlerini engelleyerek polimerizasyon reaksiyonlarında geciktirici olarak hareket etmeleridir. Büyüyen bir serbest radikal zincirinin bir monomer molekülü ile reaksiyona girerek sonlanmaya uğraması buna örnek olarak gösterilebilir.

Monomerin sudaki çözünürlüğü veya su ile reaktivitesi de emülsiyon sistemi içerisinde polimerize edilebilirliği açısından önemli bir karakteristiktir. Genellikle suda çözünebilir monomerler emülsiyon mekanizmasıyla iyi polimerleşemezler. Bunun sebebi suda çokça çözünebilir monomerlerin emülsiyon sisteminde misellerin içi yerine daha çok sulu fazda polimerleşmeyi tercih etmesidir.

Çizelge 3.3 Monomerlere göre tercih edilen emülgatörler ve başlatıcılar

MONOMER	EMÜLGATÖR TİPİ (TERCİH EDİLEN)	BAŞLATICI SİSTEM (TERCİH EDİLEN)
Akrilonitril	A	HP, OP, PS
Butadien	ys,	RS, PS
Alkilakrilatlar	A	OP, PS
Alkilmetakrilatlar	a, n	PS
Stiren	aas, ys, , k	HP, OP, PS, RS
Vinil asetat	as, aas, kk, n	HP, OP, PS

a : anyonik emülgatörler

aas : alkilarensülfonatlar

as : alkil sülfat veya sülfonatlar

k : katyonik emülgatörler

kk : koruyucu kolloidler

ys : yağ asidi sabunları

HP : Hidrojen peroksit

OP : Organik peroksit

PS : Peroksidisülfatlar

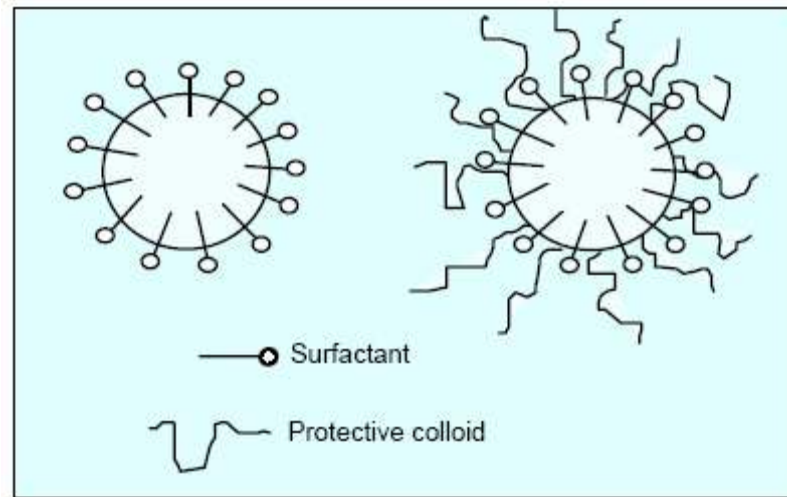
RS : Redoks sistemleri

n : nonyonik emülgatörler

3.7 Koruyucu Kolloidler

Emülsiyon polimerizasyonunda koruyucu kolloidler genelde emülsiyon partiküllerinin stabilizasyonu için kullanılır. Önceleri; organik kökenli koruyucu kolloidlerden gum arabik jelatin, sodyum aljinat ve kazein gibi doğal yüksek molekül ağırlıklı bileşikler kullanılıyordu. Fakat günümüzde; poli(vinil alkol) (PVOH) ve türevleri, poliakrilik asit, stiren maleik anhidrit kopolimerleri, metil selüloz, hidrosimetilselüloz ve karboksimetil selüloz gibi sentetik ya da yarı-sentetik polimerler koruyucu kolloid olarak kullanılmaktadır. (Enc.Polym.Sci.Tech. 1966; Lissant, 1974).

Bir koruyucu kolloid emülsiyona eklenirse, partiküller sistemin viskozite artışı veya adsorpsiyonuyla stabilize edilir (Şekil 3.9). Koruyucu kolloidler genellikle vinil asetat (VAc) gibi hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılır ve polimerizasyon sırasında graftlaşır. Graftlaşmış bir koruyucu kolloidle üretilen bir emülsiyon polimeri; su dayanıklılığı, film oluşturma yeteneği ve film geriliminde graftlaşmamış bir koruyucu kolloid içeren emülsiyon polimerlerinden daha üstün özelliklere sahiptir (Lissant, 1974). Bu nedenle emülsiyonun özellikleri üzerinde koruyucu kolloidler ve emülgatörlerin seçimi önemli rol oynar.



Şekil 3.9 Koruyucu kolloid kullanılmaksızın ve koruyucu kolloidle kararlı hale getirilmiş lateks molekülleri [4]

VAc'nin persülfatla başlatılmış emülsiyon polimerizasyonunda genellikle latekslerin stabilize edilmesi için bir koruyucu kolloide (PVOH, hidrosietilselüloz (HEC), poli(akrilik asit) vb.) ihtiyaç vardır (Barnett, 1989).

3.8 Reaksiyon Ortamı

Emülsiyon polimerizasyonunda su, emülsiyon sisteminin oluşturulmasında dağıtıcı ortam olarak görev alır. Sistem içerisinde yüzey aktif madde molekülleri sulu fazda dağılırken, yine sistemin önemli bileşenlerinden olan başlatıcı da sulu fazda çözünür. Ayrıca su, proseste ısı transferini kolaylaştırır ve sistemin kolayca denetlenebilmesini sağlar.

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan suyun kalitesi önemlidir. Doğal sularda bulunan çok değerlikli metal iyonlarının, polimerizasyon reaksiyonları üzerinde oldukça kuvvetli geciktirme-önleme etkisi vardır. Bu da polimer emülsiyonlarında veya bunlardan üretilen ürünlerde topaklanmaya neden olabilir. Aşırı miktarda tek değerlikli iyonlar da misel oluşumunu ve polimer tanecikleri üzerinde stabilize edici yüzey aktif madde moleküllerinin adsorbsiyonunu olumsuz yönde etkileyebilir. Bu sebeplerden dolayı emülsiyon polimerlerinin üretiminde deiyonize suyun kullanılması tavsiye edilir.

4.1.1 Vinil Asetatın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanım alanları

Vinil Asetat monomeri polivinil asetat, polivinil alkol, polivinil asetat, etilen vinil asetat kopolimerler ve etilen vinil alkolünde içinde bulunduğu çok geniş bir polimer yelpazesinin kimyasal yapısında yer alır. Bu polimerler genellikle plastikler, filmler, laminasyon yapıştırıcıları, elastomerler, mürekkepler, su bazlı emülsiyon boya ları, kağıt kaplamaları, güvenlik camları, akrilik fiberler, yapı malzemeleri ve yapışkanların üretiminde kullanılır.

Çizelge 4.1 VAc'ın fiziksel özellikleri

Özellik	Kirk-Othmer 1970	Enc.Polym.Sci. 1971	Ullmann's 1993
Kaynama Noktası (°C)	72.7	72.7	72-73
Erime Noktası (°C)	-100,-93	-92.8	-
Spesifik Yoğunluk (20/20)	0.9338	0.9342	-
Kınlma İndisi (n _p)	1.3952	1.3953	-
Viskozite (20°C de, cP)	0.42	0.43	-
Çözünürlük (20°C de, suda,%ağ)	2.0-2.4	2.3	-
(50°C de, suda,%ağ)	2.1-2.5	2.1	-
Buhar Basıncı (20°C de)	-	92 mmHg	12kPa
Yüzey gerilimi (dyne/cm)	-	25.5 (20°C)	-
T _g (homopolimer için, 0°C)	-	29-31	33
Polimerizasyon Isısı (kcal/mol)	21.3	21+ 0.5	21.28
İnhibitör İçeriği (ppm)	-	-	3-20

4.2 Bütil Akrilat Monomeri

Molekül formülü C₇H₁₂O₂, molekül ağırlığı 128,17 g/mol dür.



Şekil 4.2 Bütil akrilat

4.2.1 Bütil akrilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanım alanları

Yoğunluğu 0,89 g/cm³, erime noktası -64°C, kaynama noktası 145°C, refraktif indeksi 1.417–1.419, parlama noktası 39°C, suda çözünürlüğü 1.4 g/L (20°C), polimerizasyon ısısı 504 kJ/kg olan saydam bir sıvıdır.

BuA, toksik potansiyele sahiptir. Çalışma odalarının havalandırılması özellikle önem arz eden

bir konudur. Sekiz saatlik zamandaki ortalama ağırlığa bağlı olarak önerilen endüstriyel hijyen muamelesi limiti 5 ppm'dir. Çok küçük miktarlarda bütül akrilatın ağız yoluyla vücuda karışması bile zararlı etkilere neden olur ve bu madde deri üzerinde tahriş edici etkiye sahiptir. Bu yüzden deri ile temas etmesinden kaçınılmalıdır.

BuA monomeri homopolimer ve kopolimer üretmek için kullanılmaktadır. BuA kopolimerizasyona girebilen monomerler akrilik asit ve bunların tuzları, amidleri, esterleri, metakrilat, akrilonitril, maleat, vinil asetat, bütadien, doymamış poliesterler, vinil klorür ve kuruyan yağlardır. BuA ayrıca reaksiyonlarda birçok organik ve anorganik bileşiklerle katılma reaksiyonu vermektedir.

BuA blok polimerizasyon, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi klasik tekniklerle polimerleşebilir. Kural olarak, polimerizasyondan önce inhibitörün uzaklaştırılması gerekli değildir. Eğer gerekirse, fazla miktarda katalizör kullanılarak inhibitörün etkisi giderilebilir. Ön polimerizasyonu önlemek için, BuA inhibitör varlığında saklanmalıdır. Eğer, güneş ışığından uygun bir şekilde korunursa ortalama oda sıcaklığında yaklaşık bir yıl saklanması mümkündür. Paslanmaz çelik, alüminyum ve cam borulu tanklar BuA saklanması için en uygun olanlardır [9].

BuA akrilik esterler grubunun bir üyesidir. Akrilik esterlerin emülsiyon homopolimerleri iç ve dış kaplamalarda; derilerin, kâğıt ve tekstil ürünlerinin bağlanmasında; PVC plastikleştiricisi, yer cilası ve yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır.

Akrilik monomerler çok geniş oranda vinil asetat ve stiren ile kopolimer verebilirler ve son özellikleri bu değere bağlı olarak değişir. Bu özellikler arasında camsı geçiş sıcaklığı (T_g), minimum film oluşum sıcaklığı, çözünürlük ve biçim (morfolojik) özellikleri sayılabilir. BuA'nın fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2 BuA'nın fiziksel özellikleri

Özellik	Lovell – Aasser *	BASF
Kaynama Noktası (°C)	147,4	148
Dorma Noktası (°C)	-	-64
Spesifik Yoğunluk (25 °C de g/cm ³)	0,894	0,898
Kınlma İndisi (n_D)	1,4160	1,4150
Viskozite (cP)	0,81	0,75
Çözünürlük (25°C de, suda, %ağ)	0,2	0,2
T_g (homopolimer için)	-54	-

* Tüm değerler 25°C için verilmiştir.

Bunların yanında BuA çok iyi ölçüde anlık yapışma (tack), oldukça düşük germe direnci ve yüksek uzama gösteren ve çok az miktarda su absorplayan bir monomerdur.

4.3 Vinil Asetat ve Butil Akrilat Emülsiyon Kopolimerizasyonu

4.3.1 Genel bilgi

PVAc latekslerinin özellikleri diğer monomerler ile kopolimerizasyon yoluyla geliştirilmektedir. Endüstriyel önemi olan kopolimerlerden biri de vinil asetat ve butil akrilat (VAc-ko-BuA) kopolimer lateksidir. Bu lateks tipi mimari kaplama pazarında oldukça geniş bir şekilde kullanılmaktadır ve bu yüzden bunların kütle özellikleri ve reolojik özellikleri önemlidir (Lovell vd., 1997).

Vinil asetat pek çok monomerle ancak özellikle BuA ile kopolimerleştirilebilir (Chujo vd, 1969; Eliseeva vd 1981; El-Aasser, 1989; Schick ve Marcel Dekker 1966; Misra vd., 1979; Delgado vd., 1989; Bataille ve Bourassa, 1989; De La Cal vd., 1990; Dimitratos vd.,1990; Dimitratos vd., 1991; Dimitratos vd.,1993; Urretabizkaia vd.,1994; Gugliotta vd.,1995; McKenna vd.,1995; Lazaridis vd.,2001; Saraç ve Yıldırım, 2003; Saraç, 2004; Saraç ve Yıldırım, 2006; Saraç vd., 2006; Berber vd., yayına gönderildi , Kahraman ve Saraç yayına gönderildi.).

VAc ve BuA'nın ilk kopolimerizasyonu Chujo, Harada, Tokuhara ve Tanaka tarafından 1969 yılında gerçekleştirilmiştir (Chujo vd., 1969). Bu kopolimerizasyon sırasında noniyonik emülgatör ve hidroliz derecesi %88 olan polivinil alkol kullanılmıştır. Bu çalışmada heterojenlik değerleri monomer besleme yönteminin değişimi ile çok fazla farklılaşma göstermiştir. Devamlı komonomer ekleme metodu neredeyse homojen kopolimerlerin oluşmasını sağlarken, diğer komonomer ekleme metotları (kesikli–yarı kesikli) daha heterojen yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Eğer bütün komonomerler ilk başta reaksiyona sokulursa kopolimer oldukça heterojen olmaktadır. Kopolimerin homojenliğinin sertlik ve yapışma özelliklerine oldukça etki ettiği, homojenlik arttıkça sertlik azalmakta olduğu bulunmuştur.

Misra, Pichot, El-Aasser ve Vanderhoff 1979'da VAc ve BuA kopolimerleri hazırlamışlar ve bunların film özelliklerini incelemişlerdir (Erbil, 2000).

Makgawinata VAc-ko-BuA kopolimer latekslerinin hazırlanışını incelemiştir. Bu çalışmada elde edilen en önemli bulgu, monomer karışımının besleme hızının oranının lateksin son özellikleri üzerinde etkili olduğudur. VAc'in reaktiflik oranı 0.04 ve BuA'nın reaktiflik oranı 5.50 olması dolayısıyla bu beklenen bir durumdur.

Lateksin heterojenliği yarı-kesikli polimerizasyonda, kesikli polimerizasyondan daha iyi bir şekilde kontrol edilmektedir. Partikül boyutu ve dağılımı, komonomer bileşimi ve besleme metoduyla çeşitlenmektedir, BuA'ça zengin kopolimerlerde en küçük partikül boyutu elde edilmektedir. Yarı kesikli polimerizasyon sisteminde kesikli polimerizasyon sisteminden daha küçük partikül boyutuna ulaşılmıştır. Donescu ve Fusulan yarı kesikli sistem kullanarak dibütil maleat ile VAc'ı kopolimerleştirmiştir. Bu çalışmada komonomerin artırılması ile partikül boyutunda azalma olduğu da belirtilmiştir. Hem Makgawinata hem de Donescu daha hidrofobik olan komonomerin partikül boyutunda azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir. Şu halde, BuA kullanılmasıyla lateksin partikül boyutunun düşmesi beklenmektedir. Yüzey aktif maddenin yüzey üzerinde daha kolay adsorplanması nedeniyle daha güçlü kararlılık için hidrofobikliğin artması istenebilir.

VAc ve BuA kopolimerlerinde BuA hidrofobik grupları, VAc ise hidrofilik grupları oluşturmaktadır. Reaktiflik oranları karşılaştırıldığında ilk önce BuA polimerleşir ve BuA üzerine VAc polimerleşerek son ürün oluşur. Böylece hidrofobik bir merkez ve hidrofilik bir kabuk bölgesinin oluşması beklenmektedir. Bölüm 4.2.2.'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi "çekirdek kabuk modeli" özellikle reaktiflikleri birbirinden çok farklı olan VAc-BuA gibi monomerlerin emülsiyon kopolimerizasyonu için oldukça önemlidir.

Daha önce bahsedildiği gibi daha yumuşak monomerlerin kopolimerizasyonu polimerlere dayanıklılık kazandırmaktadır, fakat bu monomerlerin yüksek konsantrasyonu sistemin yapışmasını (tack) artırır. Bu yüzden üçüncü bir monomerin katılması mümkündür.

Emülsiyon polimer sistemlerinin modellenmesi sırasında kritik parametre sadece reaktiflik oranı değil, monomerin suda çözünürlüğüdür. Monomerlerin farklı fazlarda dağılması bölgesel monomer konsantrasyonlarını değiştirir ve bu son ürünün bileşimine etki eder (Lovell vd., 1997).

VAc ve BuA kopolimerizasyonu sırasında kullanılacak suyun büyük önem vardır. Doğal suyun içindeki polivalent katyonlar polimerizasyonu engelleyici bir etki yapabilir ve sonuçta topaklanma oluşabilir, bu nedenle VAc ve BuA kopolimerizasyonunda hem deiyonize, hem de yumuşatılmış su kullanılmalıdır (Erbil, 2000).

Daha önce açıklandığı gibi kopolimerin homojenliği besleme metodu ile önemli miktarda değişmektedir. Bunun yanında El-Aasser, Makgawinata, Vanderhoff ve Pichot VAc-co-BuA kesikli polimerizasyon sistemlerinde molekül ağırlığı dağılımının az bir oranda BuA içeriğine bağlı olduğunu vurgulamıştır.

Lateks partikül yüzeyindeki fonksiyonlu gruplar; (i)sülfat ve hidroksil grupları olarak başlatıcı parçaları, (ii) PVAc zincirinin verdiği hidroksil grupları, (iii) BuA zincirinin verdiği karboksilik asit gruplarıdır. Yarı kesikli latekslerde karboksilik ve sülfat asitli gruplarının toplam yüzey konsantrasyonları kesikli sistemlerden daha fazladır ve kopolimer bileşimine daha bağlıdır.

1999 da Sajidi ve Brooks bütül akrilatın yarı kesikli Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatör dağılımının etkisini incelemişler.Başlatıcı olarak potasyumpersülfat emülgatör olarak sodyum lauryl sülfat kullanılmışlar ve emülgatör,başlatıcı konsantrasyonu ,monomer/su oranının kinetik üzerine etkisini incelemişler. Çalışılan şartlardaki kinetik verilerden parçacık sayısının $[PPS]^{0,39}$, $[SLS]^{0,54}$ ile orantılı olduğunu bulunmuşlar. Yüksek monomer ve emülgatör konsantrasyonlarında parçacık sayısı monomer konsantrasyonu ile değişmediğini, düşük emülgatör konsantrasyonlarında monomer konsantrasyonunun artmasıyla ilerleyen reaksiyonda parçacıkların koagüle olduğunu gözlemlemişlerdir.Yine aynı grup 2000 yılında Butilakrilatın yarıkesikli emülsiyon polimerizasyonuna Emülgatör dağılımının etkisini incelemişlerdir.

2002 yılında Ayfer Saraç ve Hüseyin Yıldırım tarafından yapılan çalışmada loop reaktörde vinil asetat-ko-bütülakrilat emülsiyon kopolimerizasyonunda başlatıcı ve noniyonik emülgatörün etoksilasyon derecesinin etkisini incelemişler. Monomer oranı 85:15 alıp emülgatör olarak etoksilasyon sayısı 10-40 arası nonil fenol ile Nansa 66 (Sodyumdodesil benze sülfonat) yı kombine edilip kullanılmışlar. Başlatıcının kopolimerin fizikokimyasal yapısındaki etkisini , % dönüşüm , orjinal viskozite, molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımını incelenmişler. Kopolimer viskozitesinin iki başlatıcı için farklı etkiler gösterdiğini tespit etmişlerdir. APS kullanıldığında artan etoksilasyon derecesiyle viskozitenin arttığı PPS varlığında ise etoksilasyon derecesinin artmasıyla viskozitenin azaldığını görmüşler. Aynı verileri sayı ortalama molekül dağılımında da tespit emişler, diğer yandan ağırlık ortalama molekül ağırlığı dağılımı her iki başlatıcı kullanıldığında artan etoksilasyon sayısıyla artmıştır.Ancak genellikle artan etoksilasyon sayısının yüzey gerilimine ciddi bir etkisi olmadığını tespit etmişlerdir.

2002 Yılında M.Namura ,S.Sasaki ,W.Xue,K.Fujita tarafından yapılan çalışmada PPS başlatıcı ve sodyum lauryl sülfat emülgatör kullanılarak tek sürekli karıştırılmalı reaktör kullanılarak 50⁰C de Vinilasetatın sürekli emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2002 yılında Ayfer Saraç, H.Yıldırım Erbil ve Hüseyin Yıldırım'ın yapmış olduğu çalışmada ise Vinil asetatın yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonunda Noniyonik emülgatörlerin

etoksilasyon derecesinin etkisini incelenmişler Polivinilasetat lateksini APS varlığında 10-50 etoksilasyonlu nonilfenol ile koruyucu kolloid olarak polivinil alkol kullanılarak üretmişler. Emülgatör konsantrasyonu sabit tutulup polimerizasyondaki ağırlık oranı değiştirilmiş ya da ağırlık oranı sabit tutulup emülgatörün etoksilasyon derecesindeki değişimin son lateks viskozitesi ,ortalama polimer molekül ağırlığı,polimerin çapraz bağlanma derecesi ,lateksin yüzey gerilimi ve kuru filmin yüzey serbest enerjisi incelenmiş. Son lateksin viskozitesinin emülgatörün artan toksilasyon sayısı ile azaldığı viskozite ortalama molekül ağırlığının ise arttığı görülmüştür. Artan etoksilasyon sayısı ile lateksin yüzey geriliminde ya da lateks filmin serbest enerjisinde ciddi bir değişme görülmemiştir.

2002 yılında Ayfer Saraç farklı başlatıcılar ve farklı zincir uzunluklarında emülgatörler kullanarak vinil asetat-ko-bütillakrilatın yarı sürekli emülsiyon kopolimerizasyonunu incelemiş .85:15 monomer oranlarında VAc-BuA kopolimerini termal başlatıcılar olan APS ve PPS ile 70 °C de farklı zincir uzunluklarındaki nonilfenol emülgatör ile Amol koruyucu koloidi varlığında sentezlemiş.Cam reaktörde iki seri lateks üretmiştir.1.Seride APS 2.seride PPS başlatıcısı kullanmıştır.Her iki seride de Brookfield viskozitesi,ağırlık ortalama molekül ağırlığı ,sayı ortalama molekül ağırlığı ,molekül ağırlık dağılımı ve yüzey gerilimlerini ölçmüş fizikokimyasal özelliklerin her iki başlatıcı için de artan etoksilasyon derecesiyle arttığını görmüştür.

2006 yılında Ayfer Saraç ,Hale Berber ve Hüseyin Yıldırım'ın yapmış olduğu çalışmada VAcBuA kopolimerinin yeni bir koruyucu kolloid (Amol) kullanılarak yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve Monomer oranı ve başlatıcı etkisi incelenmiştir.APS ve PPS başlatıcılar kullanıldığında viskozite, molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı, ve tanecik boyutu incelenmiş Lateksin fizikokimyasal özelliklerinin büyük bir çoğunluğunun her iki başlatıcıda da aynı trendi izlediği görülmüştür. PPS 'ın sayı ve ağırlık ortalama molekül ağırlığı sonuçlarının biraz daha yüksek olduğunu tespit edilmiştir.

4.3.2 Çeşitli başlatıcılar varlığında emülsiyon kopolimerizasyonu

VAc'ın emülsiyon kopolimerizasyonunun çok kompleks bir proses olduğu uzun süredir bilinmektedir (Furuta, 1974; El-Aasser, 1981; Chern, 1987). VAc ve BuA emülsiyon kopolimerizasyonunda suda veya yağda çözünebilen *başlatıcıların* kullanılması mümkündür. Suda çözünen başlatıcılardan daha çok amonyum persülfat (APS) seçilir (Lazaridis vd., 2001). Bunun nedeni emülsiyonu stabilize edici etkisidir. Potasyum persülfat (PPS) ve APS endüstriyel ve akademik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

VAc ve BuA'nın persülfatla başlatılan kopolimerizasyonunda sülfat anyonu ve hidroksil serbest radikalleri peroksidisülfatın bozunmasıyla üretilir ve çözülmüş monomerle reaksiyona girerek sulu fazda polimerizasyonu başlatır (Netschey, 1969; Warson, 1983).

Dönüşüm gravimetrik (Hayashi, 1976; Dittman-McBain, 1989; Urquiola, 1992) ve toplam katı madde metodu (Furuta, 1974) ile belirlenir. Dönüşüm (%) arttıkça partikül çapı ve partikül sayısı artar.

Artan % dönüşümle, molekül ağırlığında artış olur (Friis, 1974; Dude, 1995). Lateks viskozitesindeki değişim polimerizasyon şartlarına bağlıdır. Genelde viskozite, polimerizasyon sıcaklığı ile artar.

Kopolimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları (M_v) 25 °C de viskozimetrik yöntemle aseton kullanılarak, Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülür. Genel yöntemler olarak ozmometre (M_n) ve ışık saçılması (M_w) da kullanılabilir (Erbil, 2000). Ultrasantifrüj ve ışık saçılması yöntemleri ile (M_z) ve GPC ile M_n , M_w ve HI bulunabilmektedir. GPC ile THF çözücüleri ve polistiren standardı kullanılarak molekül ağırlıkları ve dağılımları hesaplanmaktadır (Erbil, 2000).

Molekül ağırlığı; reaksiyon süresi gibi kullanılan emülgatör miktarına da bağlıdır. (Bataille, 1990). Yüksek emülgatör konsantrasyonlarında yüksek M_w elde edilir, fakat düşük M_n gözlenir (Dittman-McBain, 1989). Ayrıca monomer konsantrasyonunun azalmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır ve molekül ağırlığı dağılımı genişler (Netschey, 1973).

Kopolimer lateksleri için partikül boyutu ve partikül boyut dağılımı elektron mikroskobu, ışık saçılması, sabun titrasyonu, bulanıklık ve boyut dışlama kromatografisi (SEC) yöntemleriyle belirlenebilir (Erbil, 2000).

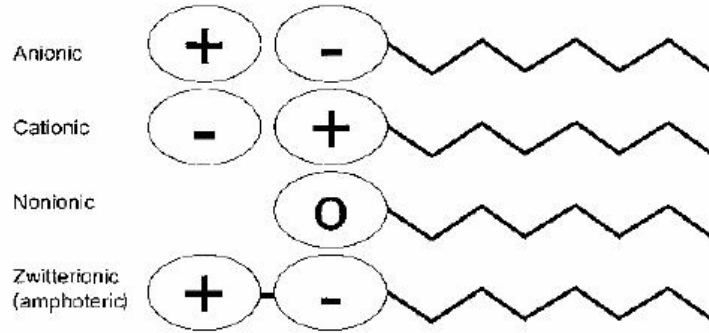
4.3.3 Çeşitli emülgatörler varlığında emülsiyon kopolimerizasyonu

Emülgatör, yüzey aktif madde ve sabun gibi çeşitli isimlerle bilinen emülsiyon yapıcı maddeler emülsiyon polimerizasyon proseslerinde birçok işleve sahiptirler. Bu maddeler emülsiyon polimerizasyon sistemlerine öncelikli olarak sulu faz içinde miselleri meydana getirmek amacıyla eklenirler. Meydana gelen miseller monomerlerin çözünmesini ve içlerinde, polimer taneciklerin oluşması için başlama ve erken çoğalma basamaklarının gerçekleşmesini sağlarlar. Aynı zamanda, monomerlerin emülsiyeye olmasına, polimerizasyon sırasında ve polimerizasyon tamamlandıktan sonra oluşmuş polimer taneciklerinin kararlılığının sağlanmasına yardımcı olurlar. Bunların dışında başlama reaksiyonlarında

katalizör, polimer tanecikleri içinde atık emülgatörlerin kimyasal bağlar oluşturmasını engelleyici veya transfer ajanı olarak davranırlar (Piirma, 1982; Erbil, 2000).

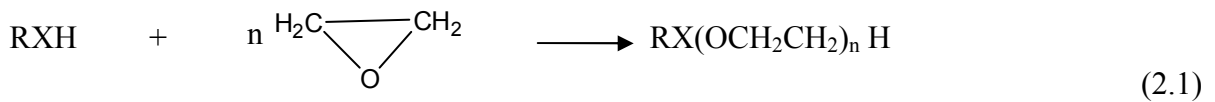
Emülgatör olarak görev yapan yüzey aktif moleküller, simetrik olarak yerleşen polar hidrofilik kısım ve hidrofobik hidrokarbon kısımdan meydana gelmektedir (Şekil 3.6). Molekülün polar ve polar olmayan kısımlarının oranı yüzey aktif maddenin hidrofil-lipofil dengesini (HLB) belirlemektedir. Molekülün hidrofob-hidrofil gruplarının oranı hidrofilikliğe doğru kaydığında HLB değeri yükselirken, yüzey aktif maddenin hidrokarbon zincirinin uzunluğu arttığında HLB değeri düşmektedir (Şekil 3.8). HLB değerleri, gerçekleştirilen emülsiyon polimerizasyonları için uygun emülgatörlerin seçiminde doğrudan kullanılmaktadır (Çizelge 3.2) (Eliseeva, 1981).

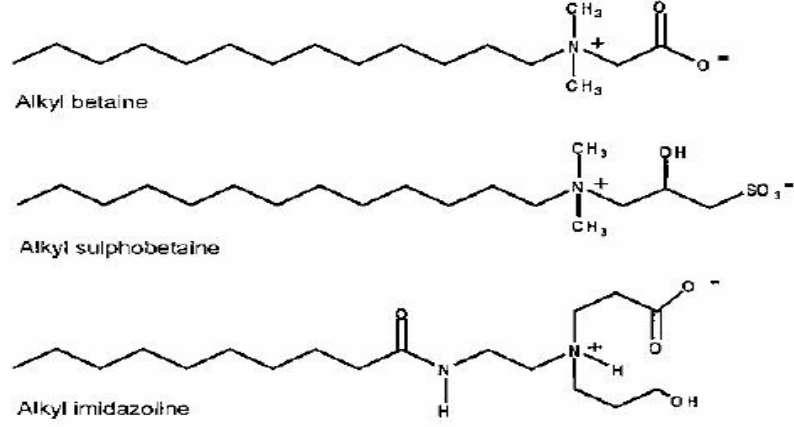
Emülgatörler, elektrik yüklerinin varlığına veya türüne bağlı olarak anyonik, katyonik, non-iyonik (iyonik olmayan) ve amfoterik olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılmaktadırlar (Şekil 4.3) (Erbil, 2000).



Şekil 4.3 Değişik tipteki emülgatörlerin şematik gösterilmesi

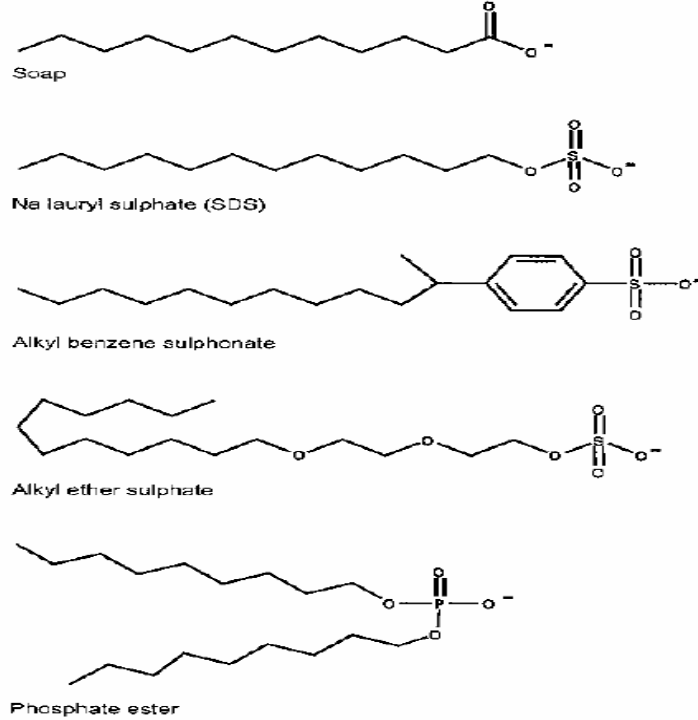
Bu sınıflar, çözeltideki molekülün iyonik karakterini gösterir. Bir non-iyonik emülgatör, sulu ortamda çözüldüğünde veya dağıtıldığında yüksüz bir tanecik oluşturur yani iyonlaşmaz. Hidrofilik eğilimleri, su molekülleri ile hidrojen bağı yapıp yapmamasına bağlıdır (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969). Non-iyonik emülgatörler sıvı ve katı vakslardır. Etoksilatlanmış alkilfenoller, etoksilatlanmış alifatik alkoller, karboksilik esterler, karboksilik amidler non-iyonik emülgatör sınıfında yer alan önemli non-iyonik emülgatörlerdendir (Şekil 4.4). Eşitlik 2.1’de etoksilasyon reaksiyonlarına bir örnek verilmiştir.





Şekil 4.4 Sık kullanılan noniyonik emülgatörler

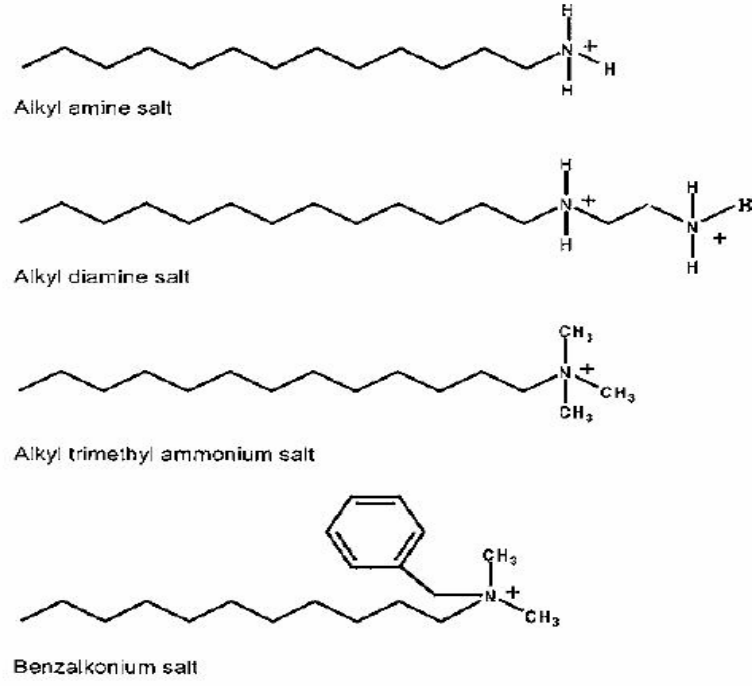
Anyonik emülgatörlerde hidrofilik kısım negatif yüklenmiş $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-SO}_3^-$ ve $-\text{OPO}_3^{2-}$ gibi polar bir gruptur. Molekülün hidrofobik kısmı, $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ den oluşan alkil ya da aril grupları olabilir (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993). Sodyum lauril (dodesil) sülfat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+]$ ve sodyum dodesilbenzen sülfonat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+]$, en çok kullanılan anyonik emülgatörlerdir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Sık kullanılan anyonik emülgatörler

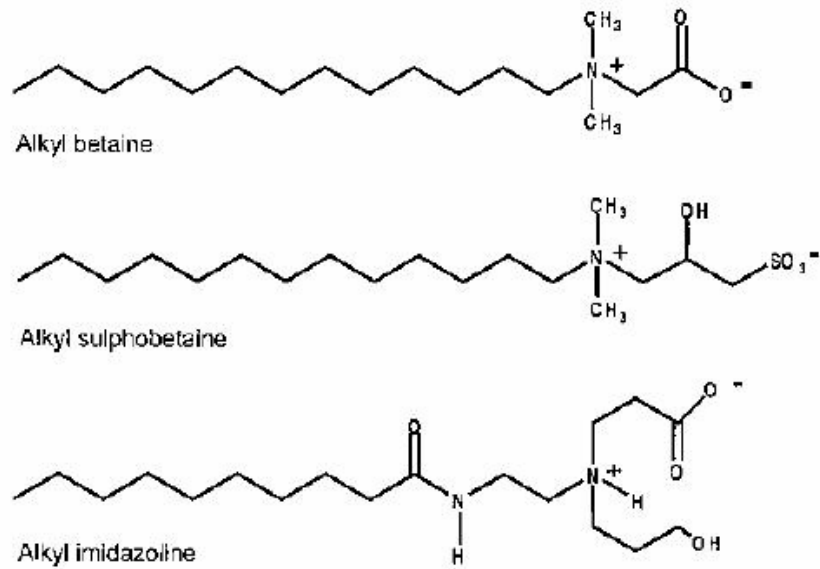
Katyonik emülgatörler ise bir hidrofobik hidrokarbon zinciri ile pozitif yüklü hidrofilik grubu içerirler. Bu grubun endüstriyel önemi olan bileşikler primer, sekonder amin ve kuarterner amonyum tuzlarıdır (Kirk-Othmer Enc.Chem.Tech., 1969) (Şekil 4.6). Katyonik emülgatörler VAC'ın emülsiyon polimerizasyonunda anyonik emülgatörler ile uyumlu olmadıkları ve

lateks taneciklerini negatif yükleri için çok sık kullanılmazlar (Erbil, 2000; Saraç 2006, Saraç A., vd , 2006).



Şekil 4.6 Sık kullanan katyonik emülgatörler

Asidik ortamda katyonik, bazık ortamda anyonik emülgatör gibi davranan, dolayısıyla yapılarında alkilamino veya alkilimino propiyonik asit gibi hem asidik hem de bazık hidrofilik gruplar içeren amfoterik emülgatörler emülsiyon polimerizasyonlarında pek tercih edilmezler (Erbil, 2000) (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Sık kullanan amfoterik emülgatörler

4.3.4 Çekirdek kabuk modeli

Latekslerde arzu edilen yapılardan biri, önceden oluşmuş polimer molekülü üzerine ikinci monomerin birleşmesiyle oluşan “çekirdek-kabuk polimerleri”dir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla dönüşüm prosesi kullanılarak çekirdek-kabuk lateksleri üretilmektedir (Erbil, 2000). Sert çekirdek-yumuşak kabuk ve yumuşak çekirdek-sert kabuk olmak üzere iki tip çekirdek kabuk kopolimeri mevcuttur (Vanderhoff, 1985).

“Ters çekirdek-kabuk prosesi olarak” adlandırılan prosesde ise ikinci monomer daha önceden oluşmuş polimer üzerinde polimerleşir, fakat çekirdek kabuk polimerlerinin çekirdek kısımlarını oluşturur. Hem çekirdek kabuk hem de ters çekirdek kabuk üretiminde polimerin son biçimi sistemin serbest enerjisindeki değişim ile oluşmaktadır:

$$\Delta G = \sum \gamma_i A_i - \gamma_0 A_0$$

A_0 : başlangıç polimeri için: suyun yüzeyler arası bölgesi

γ_0 : birleşmiş yüzeyler arası enerji

A_i : i'nci yeni yüzey arası bölge

γ_i : ilgili yüzeyler arası enerji,

bu sistemde T_g ve molar kütle ihmal edilmiştir.

Gerekli partikül morfolojisinin elde edilmesi için pratik metotlar kullanılabilir. İlk oluşan polimer'in yüksek T_g 'si ve molar kütle kinetik etkileri nedeniyle ikinci olarak oluşan polimeri kendi yüzeyi üzerinde bulundurabilir. Suda çözünürlüğü ilk polimerden daha çok olan bir ikinci polimer kullanılırsa arzu edilen morfoloji elde edilebilir. Ters çekirdek kabuk sisteminde ikinci polimerin daha çok hidrofobik olması istenir.

Çekirdek kabuk latekslerinin gelişimi için önemli araştırmalar gerçekleştirilirken, çok azında VAc ve komonomerleri kullanılmıştır. Bu bölümdeki problemler VAc'ın suda var olan çözünürlüğü ve çok düşük T_g sinden kaynaklanmaktadır. BuA gibi monomerler ile karşılaştırıldığında VAc'ın daha yüksek su çözünürlüğü PVAc'ın lateks partiküllerinin yüzeyine göç etmesine neden olur. Birçok monomerin pratik polimerizasyon sıcaklığından daha düşük T_g değerine sahip olması sebebiyle PVAc, termodinamik olarak en uygun pozisyonda göç edebilir. Bunun yanında Vandezande ve Rudin ters çekirdek kabuk prosesi kullanarak VAc merkezli çekirdek vinil-akrilik (kabuk) latekslerininin üretildiği bir metot açıklamışlardır. Bu metot polimerleşebilen yüzey aktif maddeler kullanılarak VAc/BuA

kopolimer latekslerinin yapımını içermektedir. VAc monomeri sonra hidrofobik noniyonik başlatıcı kullanılarak lateks partikülü varlığında polimerleştirilir (Lovell vd., 1997).

VAc-BuA kopolimerizasyonunda VAc'in suda çözünürlüğü çok yüksek olduğu için polimerizasyonun başlangıç aşamasının su fazında başladığı kabul edilmektedir. (Erbil, 1995). Bu sistemde, oligomerik radikallerin çökmesi belli bir seviyeyi geçene kadar sıvı fazda oluşan radikaller monomer katar. Çöken oligomerik radikaller ana partiküller haline gelmek adına emülgatör ve monomer adsorplayan küresel partiküller oluşturur. Bu sistemde emülgatör sıvı fazda partiküllerin kararlılığını sağlamaktadır. Diğer yandan, suda çözünürlüğü daha düşük olan BuA monomerleri şişen monomer miselleri içerisinde polimerizasyona katılır. Bu sistemde sıvı fazda oluşan radikaller şişen misellere girer ve monomer-şişen polimer partikülleri oluşturmak için polimerizasyona katılır. Her 100–1000 miselden yalnızca biri bir radikal yakalar ve polimer partikülü oluşur ve diğer komşu miseller monomerlerini vererek polimer partiküllerini oluşturur (Erbil, 1996).

Çekirdek-kabuk kopolimerleri “ince tabaka kromatografisi (TLC)” ve geçirgen elektron mikroskopisi (TEM) ile karakterize edilebilir. (VanderHoff, 1985).

5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Vinil Asetat (VAc) monomeri ticari saflıkta olup Elsan Elyaf Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edildi.

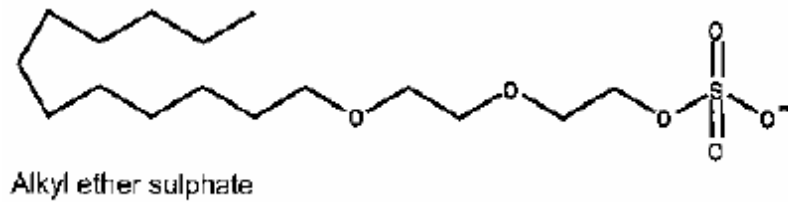
Monomer herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Bütil Akriyat (BuA): Ticari saflıkta olup Elsan Elyaf Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edildi. Monomer herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

N-Metilol Akrilamide (Amol): Koruyucu kolloid olarak kullanıldı.

30 mol Etoksilatlı Nonil Fenol (NP 30): Türk Henkel Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş. ürünü olan non-iyonik emülgatörler Henkel Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş. den sağlanmıştır. Etoksilasyon sayısı 30 olan NP hiçbir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanıldı.

Sodyum Lauril Eter Sülfat (SELES): Elsan Elyaf Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edildi anyonik emülgatör olarak %15 lik sulu çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti kullanıldı.



Şekil 5.1 Alkil eter sülfat

Amonyum Persülfat (APS): Merck ürünü olan $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ başlatıcı olarak herhangi bir saflaştırmaya tabii tutulmadan kullanıldı.

Sodyum Bikarbonat (NaHCO_3): Merck ürünü olan NaHCO_3 deneylerde polimerizasyon çözeltisinin P_H ını ayarlamak için ($\text{P}_\text{H}=4-5$) tampon olarak, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Nopco V 1497: Henkel Kimyevi Maddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş.ürünü olup, Boysan A.Ş'den sağlanan Nopco adıyla bilinen ticari köpük kesici kullanıldı.

5.2 Kullanılan Cihazlar

Mekanik Karıştırıcı: Reaksiyon ortamının karıştırılması için IKA WERK marka RW20 model mekanik karıştırıcı kullanıldı.

Cam Reaktör: Çift cidarlı su giriş ve çıkışı olan cam reaktör kullanıldı. Reaktör kapağı 4 girişli tercih edildi; 1.girişe damlatma hunisi, 2.girişe mekanik karıştırıcı, 3.girişe geri soğutucu, 4.girişe ise termometre yerleştirildi.



Şekil 5.2 Cam reaktör

Termostat ve Sirkülatörlü Su Banyosu : Kerman marka termostatlı su banyosu kullanılarak reaktöre sıcak ve soğuk su girişi sağlanarak reaksiyon ısısı $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle kontrol edildi.

Hassas Terazı: Tüm tartımlar 0,1 mg hassasiyete sahip Gec Avery marka dijital göstergeli terazide yapıldı.

Etüv: Katı madde tayinlerinde lateksin kurutulması için $20-250^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ aralığında çalışan Heraus marka etüv kullanıldı.

Brookfield Viskozimetresi: Latekslerin orijinal viskozitesi DV-II model programlanabilen Brookfield viskozimetresi kullanılarak 4 nolu spindle ile 100 rpm de 28°C de ölçüldü.



Şekil 5.3 Brookfield viskozimetresi

Zeta Sizer: Latexlerin tane boyutları Malvern Zetasizer Nano ZS model tane boyutu ölçüm cihazında belirlendi.

Du-Nouy Tensiyometre Latekslerin yüzey gerilimlerinin belirlenmesi için KSV marka 701 model du Nouy Gerilimölçer kullanıldı.



Şekil 5.4 du Nouy Gerilimölçer

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Film haline getirilmiş latekslerin camsı geçiş sıcaklıkları Perkin Elmer marka Pyris 6 model DSC ile ölçüldü.



Şekil 5.5 Diferansiyel taramalı kalorimetre

5.3 Deney Düzeneği

Reaktör Sistemi: Polimerizasyon reaksiyonu dört girişli kapağı bulunan 1 litrelik silindirik çift cidarlı cam reaktör kullanıldı.



şekil 5.6 Emülsiyon polimerizasyon deney düzeneği

- 1.Giriş: monomerin içine konulduğu damlatma hunisi,
- 2.Giriş: mekanik karıştırıcı,
- 3.Giriş: geri soğutucu,
4. Giriş ise, termometre için kullanıldı.

Reaksiyonlar endüstride olduğu gibi monomerler ve kimyasallar saflaştırılmadan kullanılarak atmosferik şartlarda gerçekteştirildi.

5.4 Deneysel Yöntem

5.4.1 Latekslerin sentezi

Latekslerin sentezinde aşağıdaki reçete temel alındı. Bu reçete üzerinden Emülgatör cinsi ve miktarı değiştirilerek dört farklı seride 12 adet lateks sentezlendi.

Çizelge 5.1 85/15 monomer oranında hazırlanan VAc-ko-BuA'ın

emülsiyon polimerizasyonu için örnek reçete

KİMYASALLAR	Ağırlıkça %	
Vinil Asetat (VAc)	37,15	185,75
Bütıl Akrilat (BuA)	6,56	32,80
Koruyucu Kolloid (Amol)	1,88	9,40
Emülgatör (SELES %15)	1,80	9,00
Emülgatör (NP 30)	1,80	9,00
Başlatıcı (APS)	0,24	1,20
Sodyumbikarbonat	0,12	0,60
Köpük önleyici (Nopco)	0,10	0,50
Saf su	50,35	251,75
Toplam	100,00	500,00

Latekslerin sentezi için uygulanan polimerizasyon işleminde sırasıyla aşağıdaki maddeler izlendi:

- Emülgatör karışımının 2/3 ü reçetede belirlenen oranlara göre alındı,
- 25 ml su ayrıldıktan sonra kalan suyun yarısı ve koruyucu koloidin tamamı ve monomer karışımı 30-40 dakika karıştırıldı ve damlatma hunisine alındı.
- Emülgatörün kalan kısmı suyun kalanı sodyumbikarbonatın tamamı ve Köpük kesicinin tamamı reaktöre konuldu .
- Reaktörün sıcaklığı su banyosunun sıcaklığının ayarlanması yoluyla 60 °C ye ayarlandı ve karıştırmaya başlandı.
- Sıcaklık 70°C ye çıkarıldı. Başlatıcı 6 kısma bölündü ilk kısmı başlangıçta verildi kalanı ise monomerle beraber her yarım saatte bir reaktöre verildi.
- Monomer karışımı 5 kısımda bitecek ve her yarım saatte bir kısmı reaktöre girecek şekilde ayarlandı.
- Monomer karışımının tamamı bittikten sonra kalan başlatıcı ve köpük kesicinin kalanı

da reaktöre verildi ve sıcaklık 85 °C ye çıkarıldı. Yarım saat karıştırıldı. Soğutulup reaktörden alındı. Lateksler buharlaşmalarını engellemek için kapaklı cam şişelerde saklandı. Emülgatör türü ve konsantrasyonunun emülsiyon polimerlerinin koloidal, fizikokimyasal ve termal özellikleri üzerine etkileri incelendi. Bu nedenle kopolimer latekslerin katı madde miktarı, dönüşümü, Brookfield viskozitesi, tane boyutu, yüzey gerilimi ve camsı geçiş sıcaklığı belirlendi.

5.4.2 Latekslerin karakterizasyonu

5.4.2.1 Latekslerin katı madde miktarlarının belirlenmesi

Emülsiyon polimerizasyonu sonucunda elde edilen latekslerin katı madde miktarlarının belirlenmesi için aşağıdaki yöntem kullanıldı.

Aluminyum folyodan küçük kaplar yapıldı ve bu kapların içerisine yaklaşık 1 g lateks hassas terazide tartılarak konuldu . Daha sonra kaplar etüvde (105+ 2 °C de) 2saat tutuldu.Eülsiyon polimerinin yapısındaki suyun tamamı buharlaştırıldı.Kaplar desikatöre alınıp oda sıcaklığına getirildikten sonra tekrar tartım alındı ve Eşitlik 5.1 kullanılarak katı madde miktarı deneysel olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Katı madde (KM)}=100*(m_2/m_1) \quad (5.1)$$

m_1 = Başlangıçta tartılan lateks in kütlesi (g)

m_2 = 105 °C de 2 saat etüvde kurutulduktan sonra tartılan katı lateksin kütlesi (g)

Hesaplanan bu katı madde miktarları dönüşümün belirlenmesinde kullanıldı.

5.4.2.2 Dönüşümün belirlenmesi

Dönüşümün belirlenebilmesi için teorik katı madde miktarı Eşitlik 5.2 den yararlanılarak hesaplandı ve bu miktar ile deneysel olarak hesaplaması yapılan katı madde miktarı yüzdesi kullanılarak Eşitlik 5.3 den Lateksteki katı maddelerin polimere dönüşme oranı hesaplandı.

Teorik Katı Madde Miktarı (TKM) = Monomer% + Amol % *0,95 + noniyonik emülgatör

$$\%*0,76 + \text{APS}\% + \text{NaHCO}_3\% + \text{anyonik emülgatör } \%*0,15 \quad (5.2)$$

$$\% \text{Dönüşüm}=(\text{KM}/\text{TKM})*100 \quad (5.3)$$

5.4.2.3 Latekslerin viskozitelerinin belirlenmesi

Latekslerin viskoziteleri LVT model Brookfield viskozimetresi ile 28 °C de 4 numaralı spindl la 100 rpm de ölçüldü.

5.4.2.4 Latekslerin partikül boyutlarının belirlenmesi

Zeta-Sizer ile latekslerin partikül boyutları belirlendi. Bu işlem yapılırken lazer ışınlarının emülsiyon polimerinden geçebilmesi için %0,1 konsantrasyona seyreltildi. Ölçümler yapıldı ve sonuçlar bilgisayar programı yardımıyla grafiklere aktarıldı.

5.4.2.5 Latekslerin yüzey geriliminin belirlenmesi

Latekslerin yüzey gerilimleri du Nouy Tensiyometresi ve halka metodu ile platin halka kullanılarak belirlendi

6 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

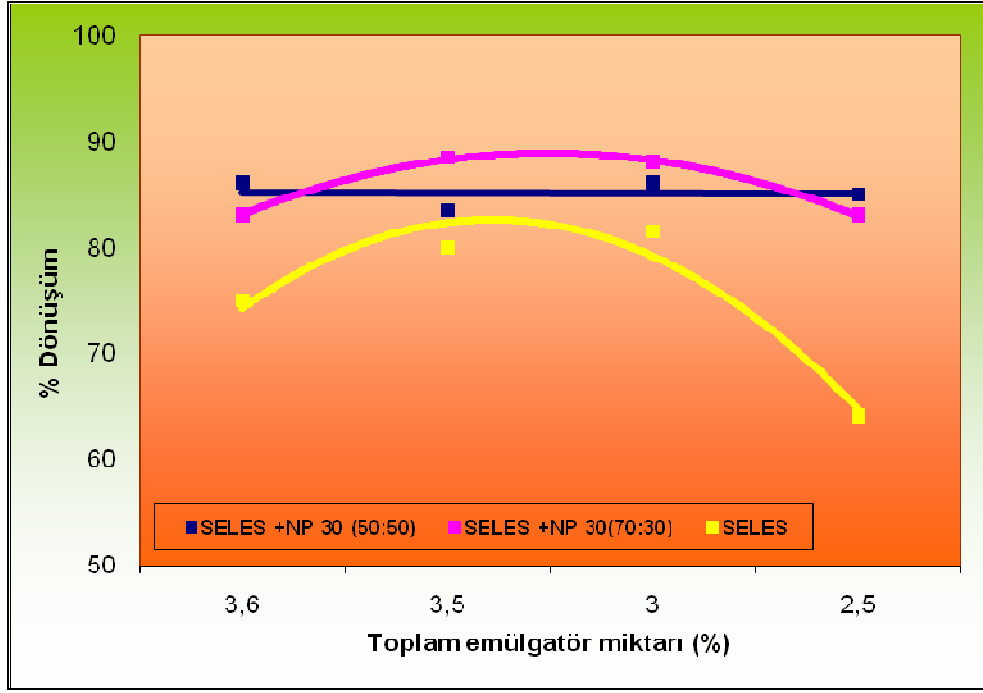
6.1 Emülgatör Türü ve Konsantrasyonunun Katı Madde Miktarı ve Dönüşüme Etkisi

Latekslerin Eşitlik 5.1 ile hesaplanan katı madde miktarları, Eşitlik 5.2 de verilen teorik katı madde miktarları ve Eşitlik 5.3 yardımı ile hesaplanan % katı madde dönüşümleri toplam emülgatör konsantrasyonuna bağlı olarak Şekil 6.1 de, emülgatör cinsine bağlı olarak Şekil 6.2 de verildi.

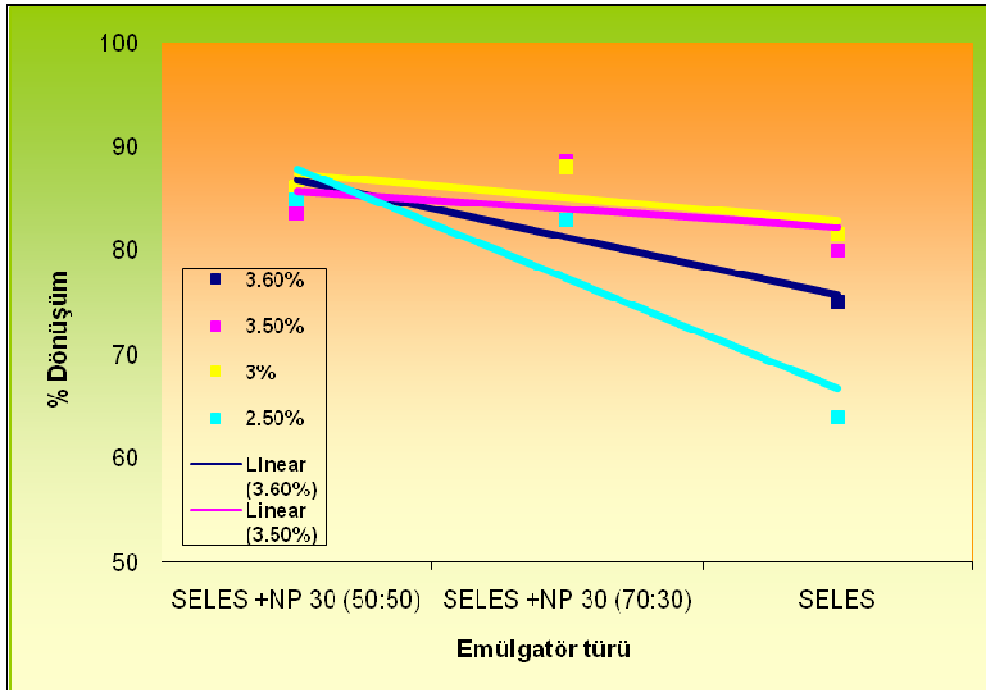
Monomerlerin polimere dönüşme oranlarının %64 ile %88,5 arasında değerler aldığı görüldü. Emülsiyon polimerizasyonunda % katı madde dönüşümleri genelde %90' ın üzerindedir. Bu çalışmada reaksiyon süresi sabit tutulmuştur. Reaksiyon süresi uzatıldığında dönüşümlerin artması beklenmektedir.

Anyonik ve noniyonik yapının 50:50 olduğu durumda emülgatör konsantrasyonunun % katı madde dönüşümüne önemli bir etkisinin olmadığı ancak anyonik yapının artması ile toplam emülgatör konsantrasyonunun %3-%3,5 arasında olduğu durumlarda en yüksek % katı madde dönüşümünün elde edildiği bu konsantrasyonların altına inildiğinde ya da üstüne çıkıldığında % katı madde dönüşümlerin azaldığı görüldü.

Emülgatör karışımdaki anyonik yapının artması ile % katı madde dönüşümün azaldığı, bu azalmanın emülgatör konsantrasyonunun %3-%3,5 olduğu durumlarda bu konsantrasyonların altındaki ve üstündeki değerlere göre daha az olduğu görüldü.



Şekil 6.1 Farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde toplam emülgatör % si - % dönüşüm değişimi



Şekil 6.2 Sabit emülsiyon oranlarında farklı emülsiyon karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör cinsi - % dönüşüm değişimi

6.2 Başlatıcı, Emülgatör Türü ve Konsantrasyonunun Viskoziteye Etkisi

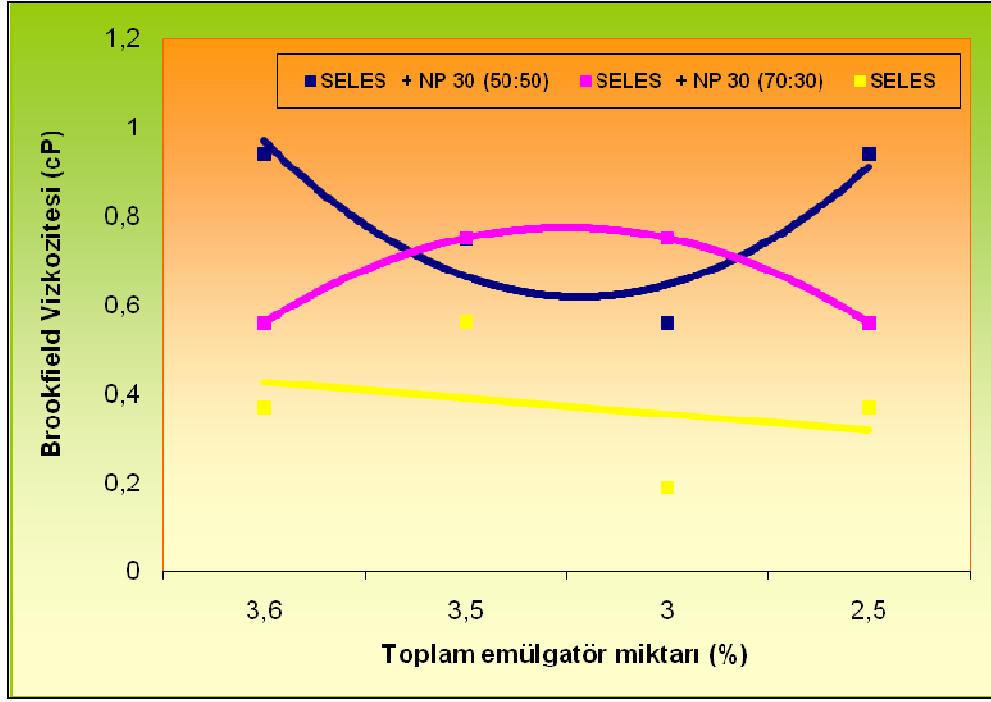
Latekslerin orijinal viskoziteleri DV-II model programlanabilen Brookfield viskozimetresi ile 20⁰Cde 4 numaralı spindl ile ölçüldü ve elde edilen değerler toplam emülgatör konsantrasyonuna ve emülgatör cinsine bağlı olarak Şekil 6.3-6.4 de gösterildi.

Emülgatör konsantrasyonunun Brookfield viskozitelerine etkisi incelendiğinde emülgatör karışımındaki noniyonik-anyonik yapının farklı etkiler gösterdiği tespit edildi. Emülgatör karışımında noniyonik yapı ile anyonik yapı eşit yüzdelerde alındığında emülgatör konsantrasyonunun artması ile Brookfield viskozitesinin azaldığı, %3 emülgatör konsantrasyonunda en düşük değeri aldığı ancak emülgatör konsantrasyonunun artırılması ile viskozitenin arttığı görüldü.

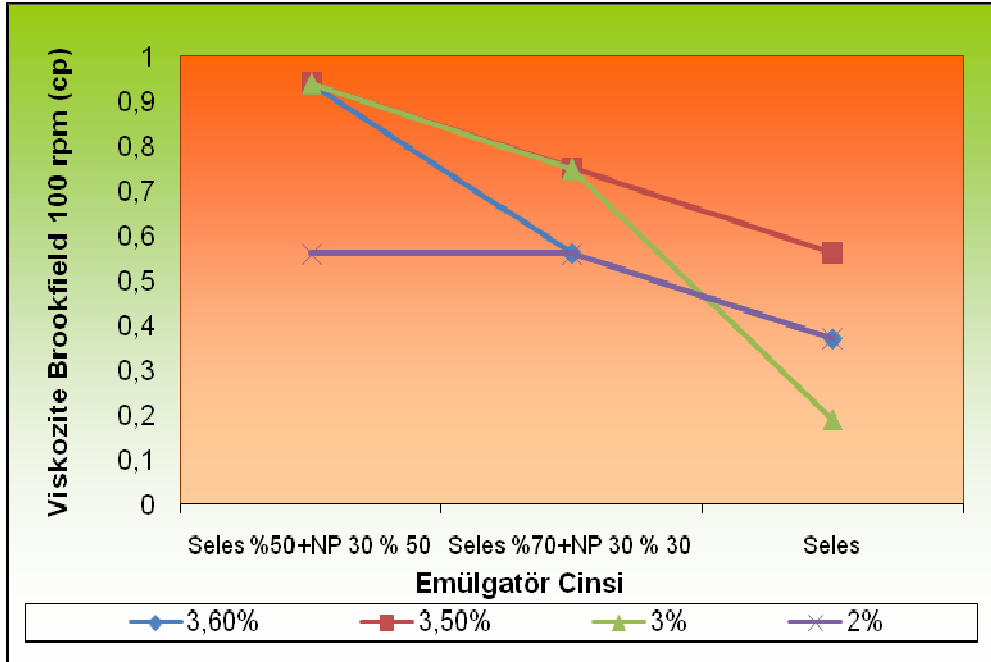
Anyonik emülgatör yüzdesi 70' e çıkarıldığında ise tam aksi bir durum gözlemlendi, % 3 emülgatör konsantrasyonunda Brookfield viskozitesi maksimum değer verirken daha düşük ve daha yüksek emülgatör konsantrasyonlarında Brookfield viskozitesinin düştüğü gözlemlendi.

Emülgatör olarak sadece anyonik emülgatör kullanıldığında ise artan emülgatör yüzdesinin Brookfield viskozitesini arttırdığı görüldü.

Grafiklerden Brookfield viskozitesi değerlerinin tüm emülgatör konsantrasyonları için toplam anyonik emülgatör % si ile ters orantılı olarak değiştiği görüldü.



Şekil 6.3 Farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış lateklerde toplam emülgatör % si – Brookfield viskozite değişimi



Şekil 6.4 Sabit emülsiyon oranında farklı emülsiyon karışımları kullanılarak hazırlanmış lateklerde emülgatör cinsi – Brookfield viskozitesi değişimi

6.3 Emülgatör Türü ve Konsantrasyonunun Tane Boyutuna Etkisi

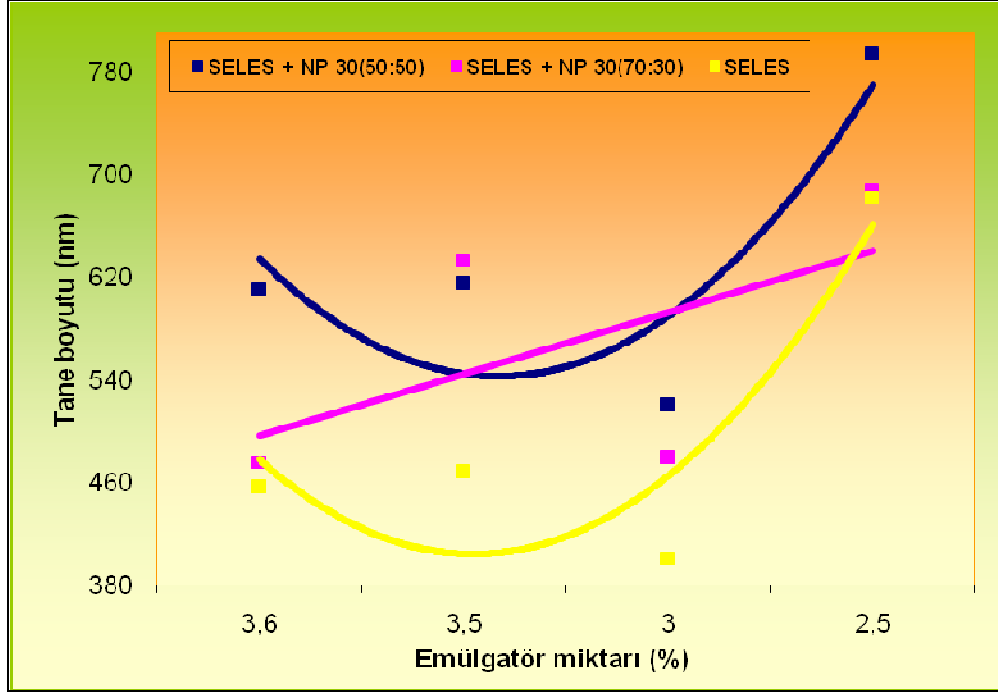
Farklı emülgatör karışımlarının değişik emülgatör konsantrasyonlarındaki tanecik boyutu değişimi Şekil 6.5 de, emülgatör karışımlarının sabit emülgatör konsantrasyonlardaki tanecik boyutunun emülgatör cinsine göre değişimler Şekil 6.6' da verilmiştir.

Bu grafiklere göre Anyonik-nonyonik emülgatör karışımları ve anyonik emülgatör kullanılarak hazırlanan latekslerde emülgatör konsantrasyonunun azalması tanecik boyutunun artmasına neden olmuştur.

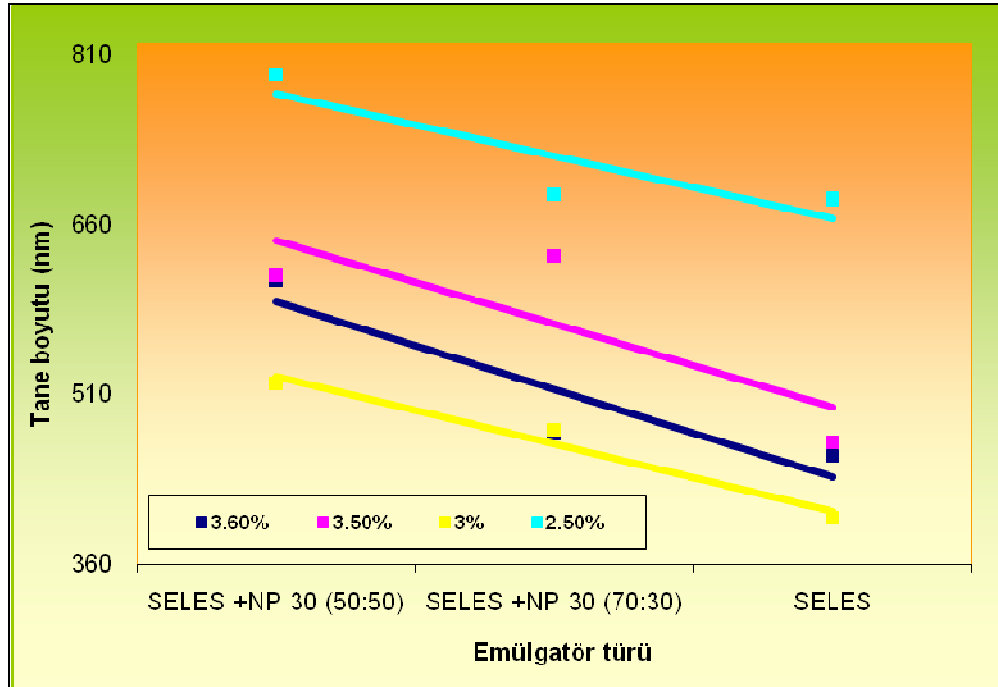
Bu grafiklerden elde edilen bir diğer sonuç ise Emülgatör karışımlarındaki anyonik emülgatör % si arttıkça tanecik boyutunun azalmış olmasıdır.

En düşük tanecik boyutlu lateksler % 3 derişimde anyonik emülgatör kullanıldığında elde edilmiştir.% 3 ün üzerindeki ve altındaki emülgatör konsantrasyonlarında tanecik boyutunun arttığı gözlemlenmiştir.

Yarı sürekli sistemde başlatıcının sisteme küçük miktarlarda eklenmesi reaksiyonun indüksiyon periyodunu arttırmış, ancak aynı zamanda üretilen lateksin tanecik boyutunu da azaltmıştır (Blackly, 1975).



Şekil 6.5 Farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde toplam emülgatör % si – taneçik boyutu değişimi



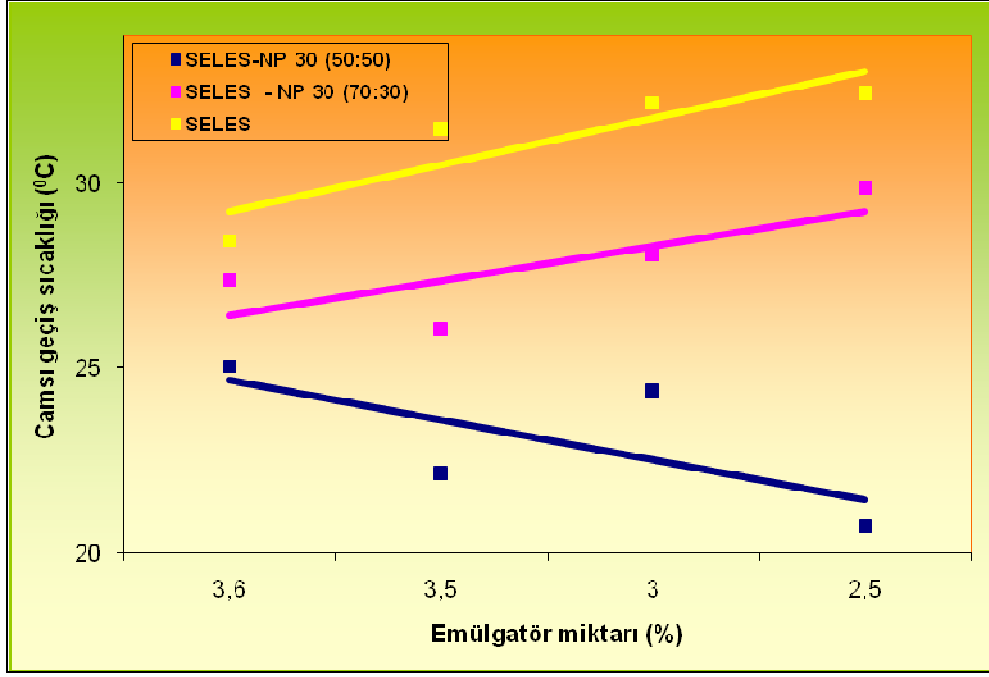
Şekil 6.6 Sabit emülsiyon oranında farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör cinsi – tane boyutu değişimi

6.4 Emülgatör Türü ve Konsantrasyonunun Camsı Geçiş Sıcaklığına Etkisi

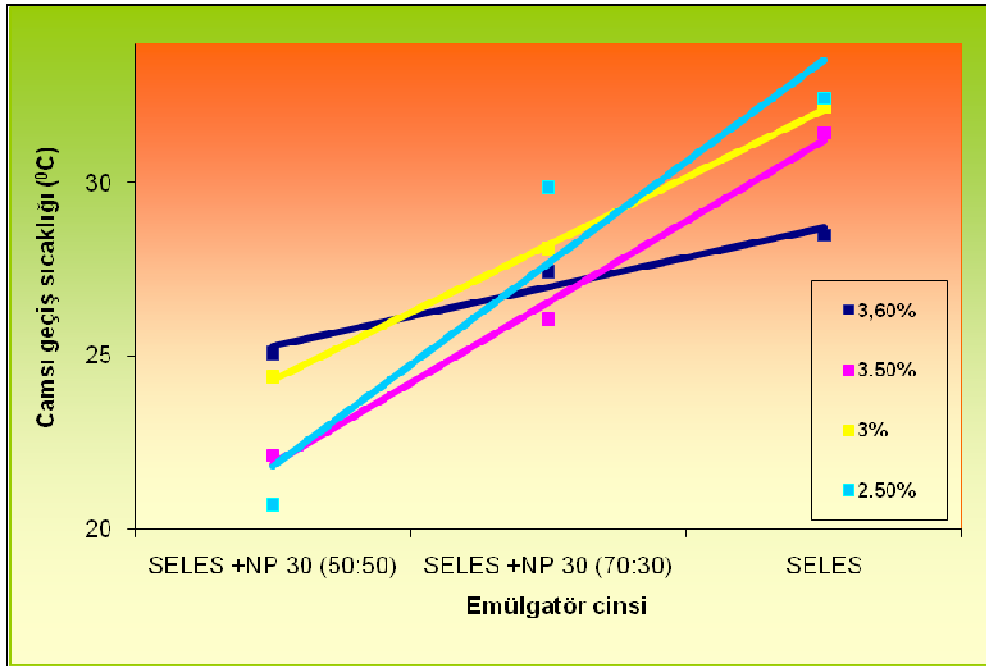
Farklı emülgatör karışımlarıyla elde edilen latekslerin değişik emülgatör konsantrasyonlarındaki camsı geçiş sıcaklıkları değişimi 6.7’de, emülgatör karışımlarının sabit emülgatör konsantrasyonlardaki latekslerin camsı geçiş sıcaklığının emülgatör cinsine göre değişimleri Şekil 6.8’de verilmiştir.

Grafiklerde de görüldüğü gibi anyonik emülgatör konsantrasyonunun toplam emülgatör konsantrasyonunun %50’ sinin üzerinde olduğu durumlarda emülgatör konsantrasyonunun artmasıyla camsı geçiş sıcaklıkları azalmış, Noniyonik emülgatör konsantrasyonu toplam emülgatör konsantrasyonunun % 50 si kadar alındığında ise emülgatör konsantrasyonu arttıkça camsı geçiş sıcaklığıda artmıştır. Tüm emülgatör karışımları için anyonik yapının artması camsı geçiş sıcaklığının artmasına neden olmuştur.

Toplam emülgatör konsantrasyonunun % 3,6 olduğu durumda camsı geçiş sıcaklığındaki değişimin diğer emülgatör konsantrasyonlarındaki camsı geçiş sıcaklığı değişimine göre daha az olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.7 Sabit emülsiyon oranında farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör yüzdesi – camsı geçiş sıcaklığı değişimi



Şekil 6.8 Sabit emülgatör oranında farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış latekslerde emülgatör cinsi – camsı geçiş sıcaklığı değişimi

6.5. Emülgatör Türü ve Konsantrasyonunun Yüzey Gerilime Etkisi

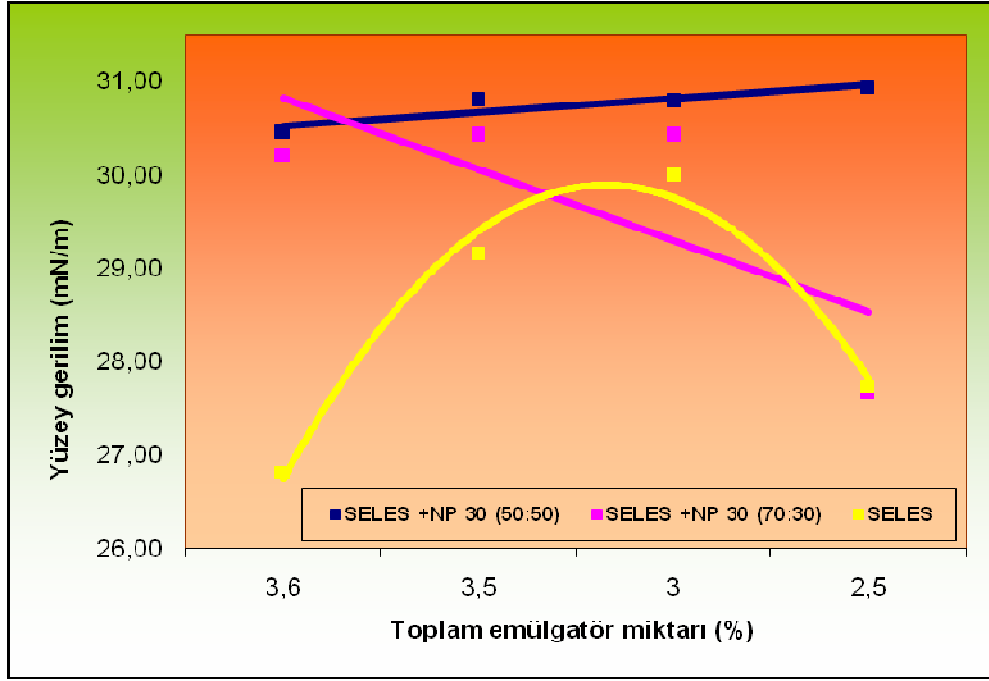
Lateks filmlerin yüzey karakterizasyonunda emülgatör cinsi ve yüzdesi ile latekslerin yüzey geriliminin değişimi 24 °C de incelendi ve Şekil 6.9 ve 6.10 da verilen sonuçlar elde edildi.

Buna göre anyonik ve noniyonik emülgatörler eşit miktarlarda kullanıldığında (50:50) toplam emülgatör konsantrasyonunun azalması yüzey geriliminin artmasına neden olmuştur.

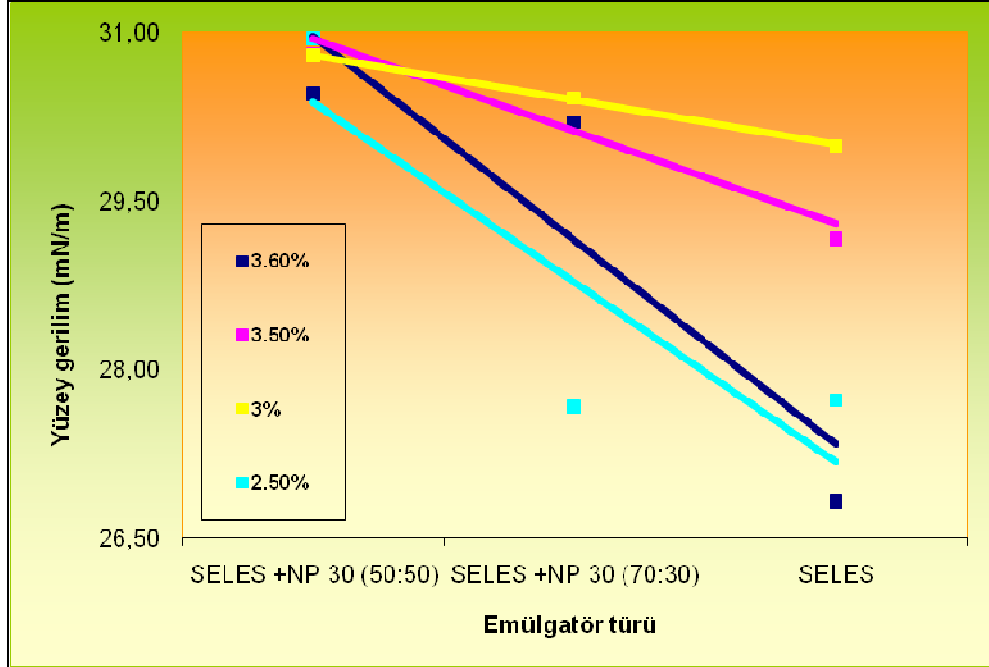
Bu emülgatör karışımındaki anyonik karakterin arttırılmasıyla (70:30) durum tersine dönmüş artan emülgatör konsantrasyonu yüzey gerilimini arttırmıştır.

Sadece anyonik emülgatör kullanıldığında artan emülgatör konsantrasyonu yüzey geriliminin artmasına neden oldu ancak bu artış emülgatör konsantrasyonunun %3 olduğu konsantrasyonda gerçekleşti. Bu konsantrasyonun üzerine çıkıldığında yüzey geriliminin düştüğü görüldü. En düşük yüzey gerilimleri anyonik emülgatörün kullanıldığı latekslerde gözlemlendi.

Tüm emülgatör konsantrasyonları için anyonik karakterin artması yüzey gerilimini düşürdü. En düşük yüzey gerilimleri toplam emülgatör konsantrasyonun % 2,5 olduğu latekslerde tespit edildi.



Şekil 6.9 Sabit emülsiyon oranında farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış lateklerde emülgatör yüzdesi – yüzey gerilimi değişimi



Şekil 6.10 Sabit emülgatör oranında farklı emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanmış lateklerde emülgatör cinsi – yüzey gerilimi değişimi

7 SONUÇLAR

Endüstriyel öneme sahip vinil asetat ve bütül akrilat monomerleri ile koruyucukolloid olarak Amol (N-metilol akrilamid) ve farklı oranlarda anyonik ve noniyonik emülgatörlerle emülgatör karışımları kullanılarak sentezlenen vinil asetat-ko-bütül akrilat latekslerde;

1) Sentezlenen kopolimer lateksler N-metilol akrilamid ile meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonları nedeniyle hiçbir çözücüde çözünmemiştir. Bu sonuç (Donescu,vd,1985; Donescu vd., 1989; Donescu vd., 1990; Donescuvd., 1993) da doğrulanmıştır.

2) Latekslerin sentezinde polimerizasyon süresi sabit tutulmuştur. Emülgatör karışımındaki anyonik emülgatör % sinin artması ile katı madde % dönüşümün azaldığı, toplam emülgatör konsantrasyonunun %3 ve 3.5 olduğu durumlarda en yüksek dönüşümlerin gerçekleştiği görülmüştür.

3) Latekslerin orijinal viskoziteleri toplam emülgatör konsantrasyonu azaldıkça ve anyonik emülgatör si arttıkça azaldığı görülmüştür.

4) Emülgatör konsantrasyonunun azalması tanecik boyutunun artmasına neden olmuştur. emülgatör karışımlarındaki anyonik emülgatör % sinin artmasıyla tanecik boyutu azalmıştır.

5) Anyonik emülgatör % si azaldıkça tüm emülgatör karışımlarında camsı geçiş sıcaklığı azalmıştır. Ancak sabit emülgatör konsantrasyonlarında Anyonik emülgatör % sinin artması camsı geçiş sıcaklığının da artmasına neden olmuştur.

6) Emülgatörün anyonik karakteri arttıkça yüzey geriliminin azaldığı gözlemlendi. Emülgatör karışımının anyonik ve katyonik karakteri eşit olduğunda (50:50) emülgatör yüzdesinin azalması ile yüzey gerilimi arttı. Anyonik karakterin artması durumunda (70:30) emülgatör yüzdesinin azalması ile yüzey gerilimide azaldı. Sadece anyonik emülgatör kullanıldığında Artan emülgatör yüzdesi ile yüzey gerilimi de arttı. Bu artış emülgatör yüzdesinin 3,5 olduğu duruma kadar devam etti emülgatör oranının yüzde 3.5' un üzerine çıkması durumunda ise yüzey gerilimin azaldığı gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- Bataille, P.; Bourassa, H. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 1989, 27, 357.
- Berber H., Saraç A., Yıldırım H., *J. Appl. Polym. Sci.*, yayına gönderildi.
- Bonardi, C.; Christou, Ph.; Llauro-Darricades, M.F.; Guillot, J.; Guyot, A.; Pichot, C. *Polymer Latex III International Conference*, Published by Plastics and Rubber Institute: London, 6/1-6/14, 1999.
- Capek, I. (2002), "Sterically and electrosterically stabilized emulsion polymerization.kinetics and preparation", *Advances in Colloid and Interface Science*, 99(2):77-162.
- Cernakova, L.; Chrastova, V.; Volfova, P.; Zahoranova, A. *Macromol Symp* 179, 305-314, 2002.
- Chujo, K.; Harada, Y.; Tokuhara, S.; Tanaka, K. *J Polym Sci Part C*, 27, 321-332, 1969.
- De La Cal, J.; Urzay, R.; Zamora, A.; Forcada, J.; Asua, J. M.; *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 1990, 28, 1011.
- Delgado, J.; El-Aasser, M. S.; Silebi, C. A.; Vanderhoff, J. W. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 1989, 27, 193.
- Dimitratos, J.; El-Aasser, M. S.; Georgakis, C.; Klein, A. *J Appl Polym Sci* 1990, 40, 1005.
- Dimitratos, J.; Georgakis, C.; El-Aasser, M. S.; Klein, A. *Chem Eng Sci* 1991, 46, 3203.
- Dimitratos, J.; Elicabe, G.; Georgakis, C. *AIChE Journal* 1994, 40(12), 1993.
- Dittman-McBain, 1989
- El-Aasser, M.S. ve Vanderhoff, J.W. (1981), "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", *Applied Science Publication*, Londra.
- El-Aasser MS, Makgawinata T, Misra S, Vanderhoff JW, Pichot C, Llauro MF. In *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, El-Aasser MS, Vanderhoff JW (eds). *Applied Science Publishers: London*, 1981; 215-252.
- El-Aasser, M.S.; Makgawinata, T.; Vanderhoff, J.W., *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 21, 2363-2382, 1983.
- Eliseeva V.I., Ivanchev S.S., Kuchanov S.I., Lebedev A.V., Eds., "Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, Consultants Bureau, New York, 1981.
- Erbil, H.Y. (1997), In *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*; Ed. Birdi, K. S., CRC, Boca Raton.
- Erbil, H.Y. (2000), "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers", *CRC Press*, Boca Raton.
- Griffin, W.C. (1954), "Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants" *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 5:249-259.
- Gugliotta, L. M.; Arotc,arena, M.; Leiza, J. R.; Asua, J. M. *Polymer*, 1995, 36, 2019.
- Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K. ve Kronberg, B. (1998), "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution", *Wiley*, New York.
- Kahraman A., Saraç A., *Macromol. Symp.* yayına gönderildi.
- Lazaridis N, Alexopoulos AH, Chatzi EG, Kiparissides C. *Semi-batch emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate using oligomeric nonionic surfactants.*

- Macromol. Chem. Phys. 2001; 202(12): 2614–2622.
- Lazaridis, N.; Alexopoulos, A. H.; Kiparissides, C. Macromol Chem Phys 2001, 202(12), 2614.
- Lovell, P.A. ve El-Aasser, M.S. (1997), “Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”, John Wiley and Sons, Chichester.
- McKenna, T. F.; Graillat, C.; Guillot, J Polymer Bulletin 1995, 34, 361.
- Misra, S. C.; Pichot, C.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. J Polym Sci: Polym Lett Ed 1979, 17, 567.
- Netschey, 1973
- Saraç, A. (1998), Vinil asetat monomerinin non-iyonik emülgatörler ile emülsiyon polimerizasyonu ve poli (vinil asetat) latekslerinin yüzey ve koloidal özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, 1998.
- Saraç A., Yıldırım H., J of Appl. Polym. Sci., 90(2), 537-543, 2003.
- Saraç A., Macromol. Symp., 217, 161-167, 2004.
- Saraç A., Yıldırım H, Polym. Adv. Techn., 17, 855-859, 2006.
- Saraç A., Berber H., Yıldırım H., Polym. Adv. Techn., 17, 860-864, 2006.
- Saraç A., Şenkal B.F., Yavuz E., Gürsel Hepuzer Y., “Preparation of a New Polymeric Surfactant for Emulsion Polymerization”, Macromolecular Symposia, 239(1), 43-50, 2006.
- Schick, M. J. (1966), “Nonionic Surfactants”, Marcel Dekker: New York.
- Urretabizkaia, A.; Arzamendi, G.; Unzue, M. J.; Asua, J. M. J Polym Sci: Part A: Polym Chem 1994, 32, 1779.
- Vijayendran, B.R. (1979), “Effect of Carboxylic Monomer on Acid Distribution in Carboxylated Polystyrene Latices” Journal of Applied. Polymer Science, 23:893-901.
- Vijayendran BR, Bone T, Gajria C. Surfactant interactions in poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-butyl acrylate) latexes. J. Appl. Polym. Sci. 1981; 26: 1351–1359.
- Volfova, P.; Chrastova, V.; Cernakova, L., Mrenica, J., Kozankova, J Macromol Symp, 170, 283-290, 2001.
- Weiss, J., Canceliere, C. ve McClements, D.C. (2000), “ Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles: Ostwald Ripening”, Langmuir, 16(17): 6833-6838.

ELEKTRONİK (İNTERNET) KAYNAKLARI

- [1] <http://www.concise.britannica.com>
- [2] http://www.en.wikipedia.org/wiki/Emulsion_polymerization
- [3] <http://www.web.utk.edu>
- [4] [http:// www.resins.com/resins/eu](http://www.resins.com/resins/eu)
- [5] <http://www.rikenvitamin.jp>
- [6] <http://www.metalfinishing.com>
- [7] <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch06/fina>
- [8] <http://web.mit.edu/dbgroup/computer/>
- [9] www4.basf.com/businesses/chemicals/acrylates/pdfs/butacry.pdf

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	14/11/1972	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1986-1989	Fatih Kız Lisesi Lisesi
Lisans	1989-1993	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Lisans Bölümü
Yüksek Lisans	2006 – 2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı.

Mesleki Deneyim

Çalıştığı Kurumlar	1993-1996	Teknik Emprime A.Ş.Kalite Kontrol Laboratuvarı
	1996-1997	Setaş Kimya A.Ş. İthalat Bölümü
	1997-1998	Plan Tekstil A.Ş. Üretim Planlama Müdürü
	1998-	Halkalı Mehmet Akif Ersoy Lisesi Kimya Öğretmeni