

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LAMİNASYON AMAÇLI KULLANILAN EMÜLSİYON
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Yelda TIĞCI

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayfer SARAÇ

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iii
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
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
2.1.2 Radikal zincir (katılma) kopolimerizasyonu	4
2.1.3 İyonik zincir (katılma) polimerizasyonu.....	6
2.1.4 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.....	11
3 EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	13
3.1 Genel Bilgi	13
3.2 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri.....	15
3.2.1 Klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu	15
3.2.2 Mini emülsiyon polimerizasyonu	20
3.2.3 Mikro emülsiyon polimerizasyonu	20
3.2.4 Emülgatörsüz (Emulsifier-free) emülsiyon polimerizasyonu	20
3.2.5 Ters (Inverse) emülsiyon polimerizasyonu	21
3.3 Kopolimerizasyon.....	21
3.3.1 Kopolimerizasyon mekanizması ve eşitlikleri	22
3.4 Başlatıcılar.....	25
3.5 Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler).....	28
3.5.1 Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün rolü.....	30
3.6 Monomerler	33
3.7 Koruyucu Kolloidler	35
3.8 Reaksiyon Ortamı	36
4 VİNİL ASETAT VE BUTİL AKRİLAT'IN EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU	37
4.1 Vinil Asetat Monomeri	37
4.1.1 Vinil Asetatın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanım alanları	38
4.2 Bütil Akrilat Monomeri	38

4.2.1	Bütül akrilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanım alanları.....	38
4.3	Vinil Asetat ve Butil Akrilat Emülsiyon Kopolimerizasyonu	40
4.3.1	Genel bilgi	40
4.3.2	Çeşitli başlatıcılar varlığında emülsiyon kopolimerizasyonu	44
4.3.3	Çeşitli emülgatörler varlığında emülsiyon kopolimerizasyonu	45
4.3.4	Çekirdek kabuk modeli	48
4.3.5	Emülsiyon Polimerlerinin Kullanım Alanları	50
4.3.6	Emülsiyon Kopolimerlerinin Yüzey Uygulamalarında Laminasyon Amaçlı Kullanımı.....	51
5	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	54
5.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	54
5.2	Kullanılan Cihazlar	55
5.3	Deney Düzenegi	58
6	LATEKSLERİN KARAKTERİZASYONU.....	63
6.1	Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi.....	63
6.2	Dönüşümün Belirlenmesi.....	63
6.3	Latekslerin Orjinal Viskozitelerinin Belirlenmesi.....	64
6.4	Latekslerin Partikül Boyutlarının Belirlenmesi.....	65
6.5	Latekslerin Yüzey Geriliminin Belirlenmesi	66
6.6	Latekslerin Camsı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi	67
6.7	Lateks Filmlerin Değme Açılarının Belirlenmesi	68
6.8	Film Haline Getirilmiş Latekslerin Su Absorpsiyonu Ölçümü	69
6.9	Latekslerin Tane Boyutlarının UV Spektrofotometresi İle Desteklenmesi	70
7	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	72
7.1	Latekslerin Katı Madde Miktarları ve Dönüşüm Üzerine Emülgatör Bileşimi, Etoksilasyon Sayısı, Koruyucu Kolloid ve Başlatıcı Etkisi	72
7.2	Latekslerin Brookfield Viskoziteleri, Tane boyutları, Yüzey gerilim, Tg'leri Üzerine Emülgatör Bileşimi, Etoksilasyon Sayısı, Koruyucu Kolloid ve Başlatıcı Etkisi	73
7.3	Film Üzerine Saf Su Damlatılarak Elde Edilen Değme Açısı, Su Absorpsiyonu ve UV Absorbansları	91
8	SONUÇLAR	96
	KAYNAKLAR.....	98
	ÖZGEÇMİŞ.....	103

SİMGE LİSTESİ

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

KISALTMA LİSTESİ

Amol	Oligomerik N-metilol akrilamid
APS	Amonyum persülfat
BuA	Bütil akrilat monomeri
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
CSTR	Sürekli karıştırmalı tank reaktör
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HI	Heterojenlik indisi
HLB	Hidrofil liyofil dengesi
KM	Katı madde
NaOH	Sodyum hidroksid
NP 10	10 mol etoksilatlı nonilfenol
NP 30	30 mol etoksilatlı nonilfenol
NP 40	40 mol etoksilatlı nonilfenol
PPS	Potasyum persülfat
PVAc	Poli(vinil asetat)
PVC	Poli(vinil klorür)
SBC	Sodyum bikarbonat
SDBS	Sodyum dodesil benzen sülfonat
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SLS	Sodyum lauril sülfat
St	Stiren monomeri
TR	Şeffaflık oranı
TKM	Teorik katı madde miktarı
VAc	Vinil asetat monomeri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1 Cam üzerindeki kopolimer lateks filmin taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüsü	14
Şekil 3.2 Latekslerden film elde edilmesi	15
Şekil 3.3 Emülsiyon polimerizasyonu	16
Şekil 3.4 Emülsiyon Polimerizasyonu'nun aşamaları	17
Şekil 3.5 Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi.....	18
Şekil 3.6 Emülgatörün genel görünümü.....	28
Şekil 3.7 Misellerin yönlenmesi	30
Şekil 3.8 Hidrofil-liyofil dengesine göre moleküler hareket.....	32
Şekil 3.9 Koruyucu kolloid kullanılmaksızın ve koruyucu kolloidle kararlı hale getirilmiş lateks molekülleri.....	36
Şekil 4.1 Vinil Asetat	37
Şekil 4.2 Bütil akrilat	38
Şekil 4.3 Değişik tipteki emülgatörlerin şematik gösterilmesi.....	45
Şekil 4.4 Sık kullanan noniyonik emülgatörler	46
Şekil 4.5 Sık kullanan anyonik emülgatörler	47
Şekil 4.6 Sık kullanan katyonik emülgatörler	47
Şekil 4.7 Sık kullanan amfoterik emülgatörler	48
Şekil 5.1 Cam reaktör.....	55
Şekil 5.2 Brookfield viskozimetresi.....	56
Şekil 5.3 du Nouy Gerilimölçer	56
Şekil 5.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre	57
Şekil 5.5 Goniometre	57
Şekil 5.6 Emülsiyon polimerizasyon deney düzeneği.	58
Şekil 7.1 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 30 bileşiminin Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (◆) üzerine etkisi.	74
Şekil 7.2 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 30 bileşiminin Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (◆) üzerine etkisi.	74
Şekil 7.3 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP30 bileşiminin yüzey gerilim (●) ve camsı geçiş sıcaklığı (▲) üzerine etkisi.....	75
Şekil 7.4 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 30 bileşiminin yüzey gerilim (●) ve camsı geçiş sıcaklığı (▲) üzerine etkisi.....	76
Şekil 7.5 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 40 bileşiminin Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (◆) üzerine etkisi	77
Şekil 7.6 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 40 bileşiminin Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (◆) üzerine etkisi.	78
Şekil 7.7 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 40 bileşiminin yüzey gerilim (●) ve camsı geçiş sıcaklığı (▲) üzerine etkisi.....	79
Şekil 7.8 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 40 bileşiminin yüzey gerilim (●) ve camsı geçiş sıcaklığı (▲) üzerine etkisi.....	80
Şekil 7.9 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ile Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (◆) üzerine etkisi	81
Şekil 7.10 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (◆) üzerine etkisi	82
Şekil 7.11 PVOH varlığında kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ve başlatıcının yüzey gerilim (●) ve camsı geçiş sıcaklığı (▲) üzerine etkisi. (30:70 emülgatör oranı için)	83
Şekil 7.12 PVOH varlığında kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ve başlatıcının camsı geçiş sıcaklığı değişimi (30:70 emülgatör oranı için)	84

Şekil 7.13 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ile Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (--◆--) üzerine etkisi (50:50 emülgatör oranı).....	84
Şekil 7.14 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ile Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (--◆--) değişimi. (50:50 emülgatör oranı için).....	85
Şekil 7.15 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ile yüzey gerilim (--● --) ve camsı geçiş sıcaklığı (__▲__) değişimi. (50:50 emülgatör oranı için).....	85
Şekil 7.16 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ile yüzey gerilim (--● --) ve camsı geçiş sıcaklığı (__▲__) değişimi. (50:50 emülgatör oranı için).....	86
Şekil 7.17 Hazırlanan kopolimer latekslerin koruyucu kolloid ve başlatıcıya bağlı olarak Brookfield viskozitesi ve tane boyutu değişimi. (SDBS + NP40 50:50 emülgatör oranı için).....	87
Şekil 7.18 PVOH varlığında hazırlanan kopolimer latekslerin değişen emülgatör bileşimi ve başlatıcıya bağlı olarak yüzey gerilim ve camsı geçiş sıcaklığı değişimi.(NP 30 için).....	87
Şekil 7.19 PVOH varlığında hazırlanan kopolimer latekslerin değişen emülgatör bileşimi ve başlatıcıya bağlı olarak yüzey gerilim ve camsı geçiş sıcaklığı değişimi (NP 40 için).....	88
Şekil 7.20 Emülgatör bileşimi SDBS:NP 40 50:50 oranında PPS varlığında hazırlanan kopolimer latekslerin değişen koruyucu koloid PVOH ve Amol e bağlı olarak yüzey gerilim (--● --) ve camsı geçiş sıcaklığı (__▲__) değişimi.....	89
Şekil 7.21 Amol/PVOH içeren lateks filmlerde ağ yapılar: a. çapraz bağlanmış partiküllerden oluşan film. b.partikül içi çapraz bağlanma ile oluşan film.....	90
Şekil 7.22 Bir lateks filmin kuruma sırasında yapısal dönüşümü. (Chevalier vd., 1992).....	93
Şekil 7.23 Film yüzeyine partikül bağlanmasının şematik gösterimi ve daha hızlı buharlaşma bölgelerinde su akışıyla moleküler düzenlenme (Keddie, 1997).....	93

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları	26
Çizelge 3.2 Emülgatörlerin sudaki çözünürlükleri ve HLB skalası.....	31
Çizelge 3.3 Monomerlere göre tercih edilen emülgatörler ve başlatıcılar	35
Çizelge 4.1 VAc'ın fiziksel özellikleri	38
Çizelge 4.2 BuA'ın fiziksel özellikleri	39
Çizelge 4.3 Latekslerin kullanım alanları	50
Çizelge 5.1 Emülsiyon polimerizasyonu için örnek reçete.....	59
Çizelge 6.1 Latekslerin Brookfield viskozitesi üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.....	64
Çizelge 6.2 Latekslerin tane boyutu üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.....	65
Çizelge 6.3 Latekslerin yüzey gerilimi üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.....	66
Çizelge 6.4 Latekslerin Tg'leri üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.....	67
Çizelge 6.5 Latekslerin polimer film-su temas açıları üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.....	68
Çizelge 6.6 Latekslerin su absorpsiyonu üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.....	69
Çizelge 6.7 Lateks filmlerin şeffaflık oranı üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.....	70
Çizelge 6.8 Orijinal lateks örneklerinin 350 nm ve 500 nm de UV absorpsiyonları üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.....	71
Çizelge 7.1 Lateks filmlerin su absorpsiyonu – değme açısı ilişkisi.....	91
Çizelge 7.2 Lateksin tane boyutu-su absorpsiyonu ilişkisi	92
Çizelge 7.3 Lateks filmlerin tane boyutu-şeffaflık oranı ilişkisi.....	94
Çizelge 7.4 % 0.243 Seyreltilmiş latekslerin tane boyutu-absorbans ilişkisi.....	95

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında değerli fikir ve önerileri ile beni yönlendiren, yardım eden, her aşamada ve her yönden beni destekleyen Tez Danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayfer SARAÇ'a,

tüm hayatım boyunca olduğu gibi, bu süreçte de bana sabır ve yol gösteren, maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen canım aileme,

bana her zaman her konuda destek olan arkadaşlarıma,

sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yelda TIĞCI

Mayıs, 2008

ÖZET

Laminasyon amaçlı kullanımlarının araştırılması için su bazlı 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) veya poli(vinil alkol), anyonik emülgatör olarak sodyum dodesil benzen sülfonat ve noniyonik emülgatör olarak 10, 30 veya 40 mol etoksilatlanmış nonil fenolün farklı kompozisyonları ve her bir bileşim için amonyum persülfat veya potasyum persülfat başlatıcıları kullanılarak 70⁰Cde gerçekleştirildi. Kopolimer latekslerin koloidal ve film özellikleri; katı madde miktarı ve dönüşüm yüzdeleri gravimetrik, orijinal viskoziteleri Brookfield viskozimetresi, ortalama tane boyutları Zetasizer, yüzey gerilimleri du Nouy tensiyometresi, camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre, UV absorpsiyonları spektrofotometre, su-polimer film temas açıları goniometre, polimer filmlerin su dayanımları ağırlık kayıpları belirlenerek karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Emülsiyon polimerizasyonu, kopolimer lateks, emülgatör karışımı, su bazlı film, laminasyon.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WATER-BASED EMULSION POLYMERS USED FOR LAMINATION PROCESS

ABSTRACT

Water based poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) latexes were synthesized by applying semi-batch emulsion polymerization to search for using lamination purposes. Copolymerizations were carried out keeping constant monomer ratio as 85:15 for vinyl acetate/butyl acrylate, in the presence of N-methylol acrylamide or poly(vinyl alcohol) as protective colloids, sodium dodecyl benzene sulfonate as anionic emulsifier and 10, 30 or 40 moles etoxylated nonyl phenols as nonionic emulsifiers, which were used in different percentage into total emulsifier, and in each percentage ammonium persulfate or potassium persulfate as thermal initiators at 70⁰C. The colloidal and film properties of copolymer latexes were characterized total solid content and conversion by gravimetric method, original latex viscosities by Brookfield viscometer, average particle sizes of copolymer latexes by Zetasizer, surface tension by du Nouy tensiometer, glass transition temperatures by differential scanning calorimeter, UV absorbans by spectrophotometer, contact angles of water-polymer by goniometer, water resistance of the films by loss of weight.

Keywords: Emulsion polymerization, copolymer latex, emulsifier mixture, water based film, lamination process.

1 GİRİŞ

Emülsiyon polimerizasyonu genel olarak, çeşitli kolloidal ve fizikokimyasal özelliklere sahip su bazlı lateks eldesinde kullanılan kimyasal bir prosesdir. Bu heterojen serbest radikal polimerizasyon işlemi; suda veya yağda çözünebilen nisbeten hidrofobik monomerlerin suda yada yağda çözünen bir başlatıcı tarafından başlatılan ve su içinde-yağ emülsiyon edicileri ile emülsiyonlaştırılmasını içermektedir (Chern, 2006). Emülsiyon polimerizasyon yöntemi sentetik polimer ve kopolimerlerin endüstriyel amaçlı üretimi için uzun yıllardan beri kullanılan önemli bir prosesdir. Ancak reaksiyon mekanizmasının tüm ayrıntıları hala tam olarak açıklanamamıştır. Bunun nedeni, emülsiyon sisteminde yer alan bileşenlerin fazlalığı, çeşitli fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistem içinde yer almasıdır. (El-Aasser vd., 1981; Lovel ve El-Aasser, 1997)

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi; polimerizasyonun su ortamında gerçekleşmesi, ekonomik ve güvenilir olması, doğrudan kullanılacak yüksek molekül ağırlıklı mükemmel ürünlerin hızlı ve kolay kontrol edilebilen polimerizasyon reaksiyonlarıyla üretiminin sağlanması nedenleri ile diğer polimerizasyon yöntemlerine göre pek çok üstünlük taşır.

Emülsiyon polimerlerinin endüstriyel ölçekteki ilk üretimi 1925–1930 yılları arasında gerçekleşmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile butadien ve izopren gibi konjuge dienler, vinil asetat, vinil klorür, çeşitli akrilatlar ve metakrilatların homopolimerleri ve çeşitli monomerleri ile kopolimerleri de üretilebilmektedir (Eliseeva vd., 1981; Erbil, 2000).

Vinil asetat (VAc) esaslı emülsiyon homopolimerleri veya kopolimerleri yapıştırıcı, iç ve dış cephe boyalarında, halı tabanı yapıştırıcıları, kâğıt kaplama yapıştırıcıları ve diğer birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Poli(vinil asetat) (PVAc) 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 görünümlü sıvılardır. 1925'lerden bu yana vinil asetatın çeşitli uygulamalardaki (boya, kaplama, yapıştırma v.b.) özelliklerini iyileştirmek için dibütül maleat gibi maleat esterleri, bütül akrilat ve etil akrilat gibi akrilat esterleri, versatik asit esterleri ve etilen ile kopolimerleri geliştirilmiştir (El-Aasser ve Van der Hoff, 1981).

Son yıllarda vinil asetat-bütül 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 2005, Kahraman ve Saraç, 2007)

Vinil asetat ile bütül akrilatın en çok tercih edilen kopolimer çifti olarak seçilmesinin nedeni bu iki monomerin reaktivite 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 2005; Kahraman ve Saraç, 2007).

Bu tez çalışmasında; vinil asetat-bütül akrilat kopolimer lateksleri, polimerizasyon reçetesinde toplam emülgatör miktarı sabit tutularak değişen emülgatör bileşimleri ile iki farklı başlatıcı ve iki farklı koruyucu kolloid kullanılarak sentezlendi. Su bazlı kopolimer latekslerin ve bu latekslerden hazırlanan filmlerin özellikleri; emülsiyon polimerlerinin sentezinde kullanılan toplam emülgatör içindeki değişen noniyonik emülgatör yüzdesine, emülgatör karışımındaki noniyonik emülgatörün etoksillenme sayısına, termal başlatıcıya, koruyucu koloide bağlı olarak incelendi. Bu amaçla yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi ile 16 farklı özellikli lateks sentezlendi. Polimerizasyon süresi, polimerizasyon reçetesinde emülgatör toplam yüzdesi, başlatıcı yüzdesi ve koruyucu kolloid yüzdesi sabit tutuldu. Su-bazlı latekslerin özellikle ambalaj ve kağıt kaplama (laminasyon) uygulamalarında çözücü-bazlı latekslere alternatif olup olamayacağının da ortaya çıkarılması amacıyla latekslerin koloidal özellikleri yanı sıra bu latekslerden hazırlanan kopolimer lateks filmlerin film özellikleri de araştırıldı. Orijinal latekslerin Brookfield viskozitesi, tane boyutu ve yüzey gerilimi, filmlerin ise film haline gelebilme, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), su-polimer film temas açısı (film üzerine saf su damlatılarak elde edilen değme açısı), UV absorpsiyonu ölçülerek film oluşturma ve yüzey özellikleri belirlenerek karakterizasyonlar yapıldı.

Karakterizasyonlar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda; noniyonik ve anyonik

emülgatör karışımı kullanılarak hazırlanan latekslerde, noniyonik emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, başlatıcı ve koruyucu kolloid parametrelerinin latekslerin son ürün özellikleri üzerine etkileri karşılaştırmalı olarak ortaya konuldu. Bulgular ambalaj ve kâğıt laminasyon uygulamaları açısından da değerlendirildi.

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 monomerdan 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.

2.1.2 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.

Çoğalma 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.

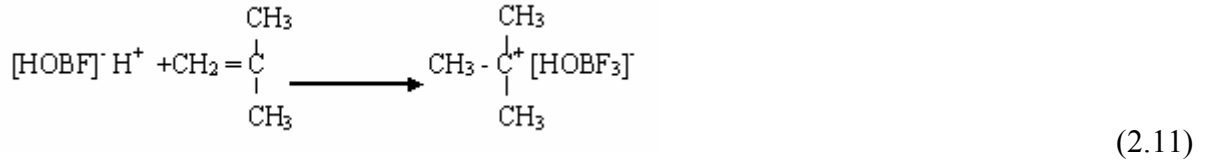
Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla polimerleşme yavaşlatılabilir, hatta durdurulabilir. Polimerleşmeyi tamamen önleyen maddelere "inhibitör" denir. Özellikle monomerlerin taşınması ve depolanması sırasında polimerleşmeyi önleyen önemli inhibitörler hidrokinon ve difenil amindir (Pişkin,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

2.1.3 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 alkiler (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.

2.1.4 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 ortamdaki 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 aktifleşme 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 arttırır. 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. Seyrelticiının 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 oluşurması 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 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 kılıcıları 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 molekül ağırlığı 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).

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 difüzyonlanır 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 teknikte 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.

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.

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 oluştuktaki parçacıkların küçük boyutu ve tipi, kullanılan başlatıcının çeşidi ve moleköl ağırlığının polimer parametrelerine bağılılığıdır

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:

- a) Diğer proseslerin hemen hepsinde, genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin (ortalama moleköl ağırlığının) azaldığı bilinmektedir.
- b) Oysa emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek moleköl ağırlığına çıkılabilmektedir.
- c) Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük (0–80°C) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- d) Diğer yöntemlere göre ortamın viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi (pompalanması) oldukça kolaydır.
- e) Sürekli üretim kolaydır.
- f) Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkânı sağlar.
- g) Birçok uygulamada ürün, sentetik lateks olup, doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama,

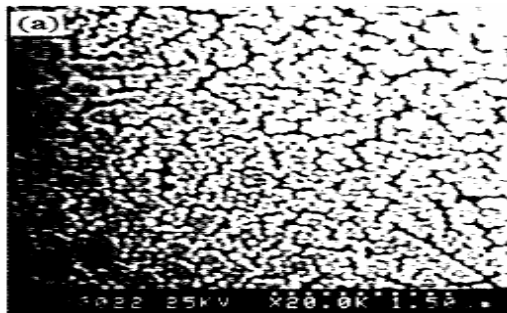
yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk, vb. gibi bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.

Bu polimerizasyon prosesinin dezavantajları da vardır. Bu proseste, diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla kirlenme fazladır.

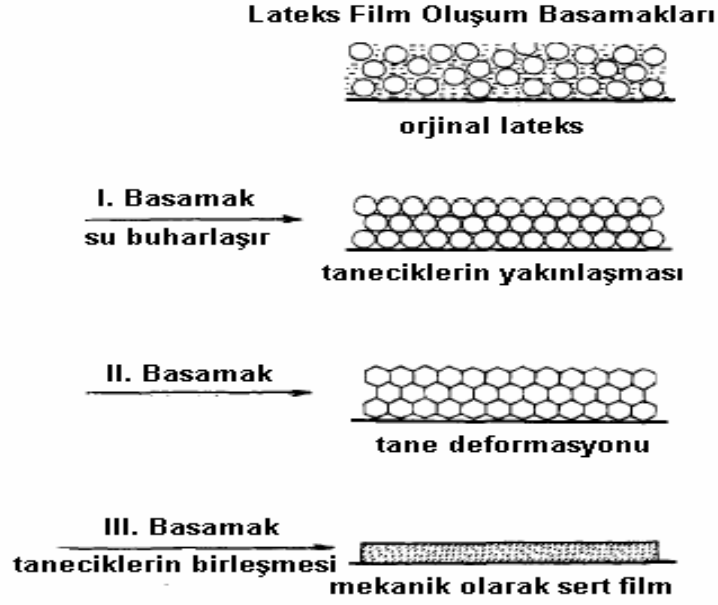
Emülsiyon polimerizasyon ürünü olan latekslerin orijinal koloidal çözelti ve film formunda olmak üzere direk kullanımı için iki çeşit uygulama alanı vardır. Orijinal lateks çözeltilerinden su buharlaştırılarak lateks filmler elde edilir. Bu filmler kâğıt, kaplama, boya, yapıştırıcı, tekstil vb. alanlarda kullanılır.

Belirli bir hacimde koloidin, substrat üzerine uygulanmasıyla, taneciklerin brownian hareketleri gösterdiğini açıklanmıştır. Çözücünün buharlaşmasıyla, bu alanın merkezi kurur ve substratın ortasında dar bir bölgede sıkışmış halde halka şeklinde tanecikler oluşur. Bu düzenli bölgenin etrafı çukur ve içbükeydir. Tanecikler, düzenli bölgeye doğru hareket edebilmek için çukur bölgede yerleşirler. Şekil 3.1 cam üzerinde kopolimer lateks filmin yapısını göstermektedir. Tanecikler, geniş bir alanda yerleşmek yerine, birkaç bölgede yoğun olarak yerleşmektedirler. Bu da tanecikler arasında etkileşime sebep olmaktadır. SDS gibi bir emülsiye ediciden ve monomerden kaynaklanan COO^- , SO^-4 gibi gruplar sebebiyle taneciklerin etrafı negatif yükle sarılı olabilir ve film oluşum işlemi sırasında elektrostatik itme kuvvetli etkili olabilir (Du, vd., 1997).

Latekslerin bir çok uygulaması için lateks filmlerin çözücü dayanımları, gerilme kuvvetleri, esneklik, film modülüs, % güç altında uzama gibi özellikleri oldukça önemlidir. Bu özellikler lateksin ana yapısını oluşturan monomerlerin özelliklerine, camı geçiş sıcaklığına (T_g), molekül ağırlığına, polimerdeki çapraz bağlanma yoğunluğuna, tane boyutuna, yüzey aktif madde miktarına, tane yüzeyindeki fonksiyonel gruplara, film oluşum ve sertleşme curing sıcaklığına ve şartlarına bağlıdır (Lee, 2004).



Şekil 3.1 Cam üzerindeki kopolimer lateks filmin taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüsü



Şekil 3.2 Latekslerden film elde edilmesi

Film oluşum işlemi üç basamakta gerçekleşir (Şekil 3.2):

I. basamakta su, küresel tanecikler sıkıca bir araya gelinceye kadar sabit hızda buharlaşır.

II. basamakta tanecikler lateks yüzeyinde meydana gelir. Suyun buharlaşma hızı azalır. Komşu tanecikler birbirine değır. Geriye kalan suyun da uzaklaştırılmasıyla, bütün boşlukların dolması için tane deformasyonu başlar.

III. basamakta tanecikler arasında arayüzey oluşumu meydana gelir. Mekanik direnç ve geçirgenlik gibi film özellikleri bu basamakta değışir. Tanecikler bu aşamada birleşir. (Dobler F. ve Holl Y., 1996).

3.2 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri

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

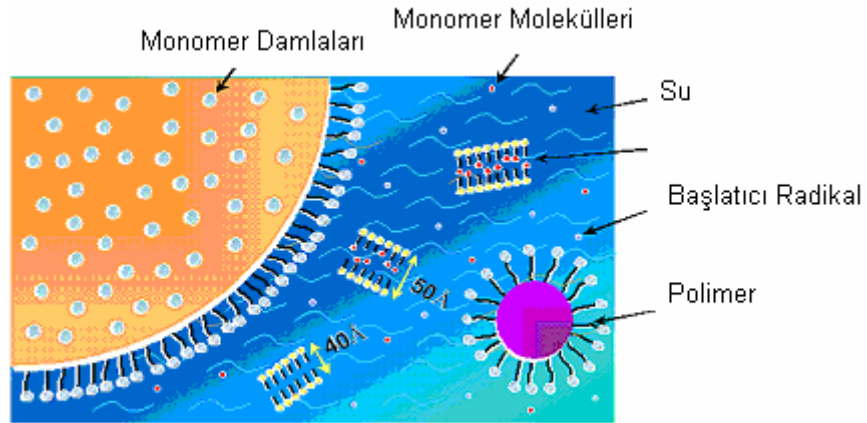
3.2.1 Klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu

Emülgatörlü emülsiyon polimerizasyonu makro ölçekteki klasik emülsiyon polimerizasyonudur. Bu polimerizasyon yönteminde ortamı kararlı halde tutabilmek ve kalıcı

emülsiyon sağlayabilmek amacıyla reaksiyon ortamında emülgatör yada emülgatör karışımı kullanılır.

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, pH ve iyonik kuvvet ayarlayıcı ve bazen de çekirdek bir lateks bulunur (Şekil 3.3).

Klasik emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon su fazında geniş monomer damlalarından ve yüzey aktif madde misellerinden başlar. Polimerizasyon sırasında, monomer su fazından monomere difüzyon ve genellikle 100 nm'den daha büyük yarıçaplı tanecikler oluşur. Arayüzey alanındaki artış sebebiyle, polimerizasyon ile latekslerin yüzey gerilimleri artar (Landfester K., 2000).

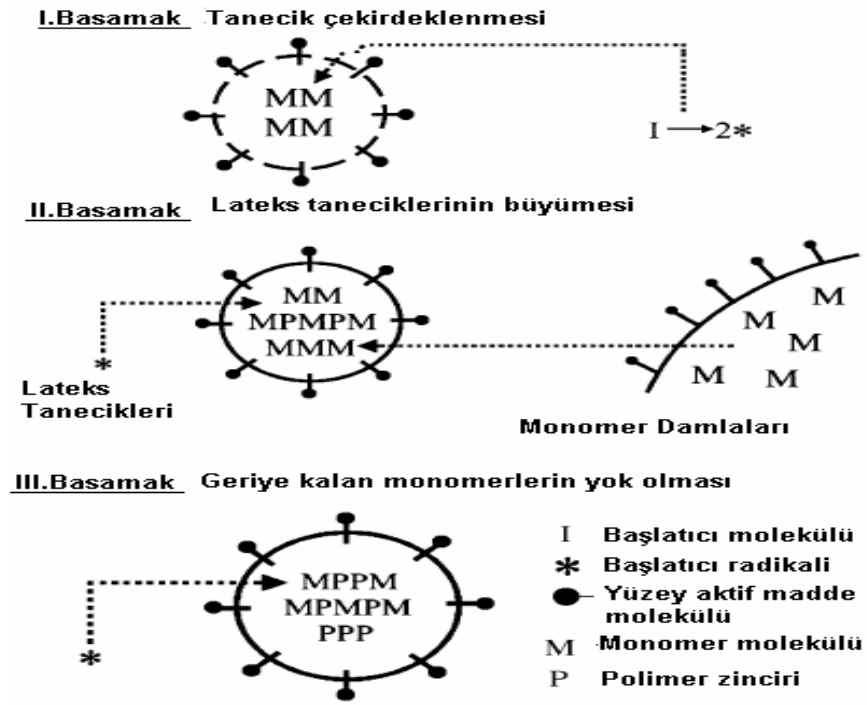


Şekil 3.3 Emülsiyon polimerizasyonu

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

Su bazlı serbest radikaller ilk önce sürekli su fazında çözünen monomer molekülleri ile polimerize olurlar. Sonuç olarak, oligomerik radikallerin hidrofobikliği artar. Kritik zincir uzunluğuna ulaşıldığında, oligomerik radikaller oldukça hidrofobik hale gelirler ve monomer içinde çözülmüş halde bulunan miseller içine girme eğilimindedirler. Misel içindeki monomer molekülleri ile reaksiyona girerek çoğalırlar. Sonuç olarak, bu şişmiş miseller tanecik çekirdeğine dönüşürler. Bu tamamen gelişmemiş tanecikler, monomer damlalarından ve misellerden reaktan türlerini sağlayarak, büyümeye devam eder. Tanecik çekirdeklenmesi basamağı (1. basamak) misellerin tükenmesinden sonra sona erer. Yaklaşık her $10^2 - 10^3$

misel taneciğinden biri lateks taneciğine dönüşür. Tane çekirdeklenmesi basamağından sonra, monomer molekülleri ile serbest radikallerin, şişmiş monomer tanecikleri içinde çoğalma reaksiyonları meydana gelir. Tanecik büyüme basamağı (2. basamak) tamamlandığında ve monomer damlaları tamamen kaybolduğunda tanecik içinde kalan monomerlerin yok olma basamağı (3. basamak) başlar. Bu basamakta tanecik içindeki monomerler yok olur ve polimerizasyonun sonuna doğru reaksiyon ortamında monomer konsantrasyonu azalır. (Şekil 3.4) (Chern, 2006).



Şekil 3.4 Emülsiyon Polimerizasyonu'nun aşamaları

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

- a) Bütün maddelerin proseslerinin yapıldığı reaktöre eklendiği ve karışımın karıştırılarak polimerizasyon sıcaklığına ısıtıldığı **kesikli proses**,
- b) İçinde düzenli olarak ye da önceden emülsiyonlaştırılmış monomerlerin (bazen başlatıcı ve emülgatörün) sürekli olarak ye da artarak polimerizasyon sıcaklığında reaksiyon karışımına eklendiği **yarı-kesikli** veya **yarı-sürekli proses** (Şekil 3.5) (Chern, 2006).
- c) Bütün maddelerin polimerizasyon sisteminin bir kısmına sürekli olarak eklendiği ve kısmen ye da tamamen dönüşümü tamamlanmış lateksin başka bir kısmından sürekli olarak

alındığı *sürekli proses*.

Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu; latekslerin yapıştırıcı, kaplama ve sentetik elastomer v.b. amaçla kullanılan ürünlerinin eldesinde önemli bir prodestir. Bu polimerizasyon işleminin kesikli emülsiyon polimerizasyonundan farkı; monomer, yüzey aktif madde, başlatıcı ve su gibi reaksiyon bileşenlerinin reaksiyon ortamına polimerizasyon süresince sürekli yada belirli aralıklar ile eklenebilmesidir.



Şekil 3.5 Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi

Polimerizasyon sistemi; sürekli karıştırılmalı tank reaktör (CSTR), bir seri CSTR, loop ya da boru reaktör sistemlerinden herhangi biri ya da bunların kombinasyonundan oluşabilir. Ancak boru reaktörler son yıllarda geliştirilmiş ve bu reaktör için ayrıntılı çalışmalar devam etmektedir (Warson, 1983; Geddes, 1983; VanderHoff, 1985; 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 difüzyonla 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 büyüdükleri 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 Mini emülsiyon polimerizasyonu

Mini emülsiyon polimerizasyonunda, arayüzey gerilimi sıfırdan büyük olan oldukça kararlı ve damla boyutu 50-500 nm aralığında olan yağ damlaları yağ, su, yüzey aktif madde ve suda çözünmeyen (hidrofobik) bir monomer içeren sistemle hazırlanır. Bu mini damlalar, polimer-lateks taneciklerine polimerize olur. Su fazından monomerin difüzyonu, monomer fazına hidrofobik bir bileşen eklenmesiyle engellenir. Yüzey aktif madde içeren damlaların ve taneciklerin sabit miktarda olması nedeniyle yüzey gerilim beklenenden daha yüksek olur. Yüzey aktif madde seçimine bağlı olarak, anyonik, katyonik veya noniyonik yüzey aktif madde içeren tanecikler polimerize olabilirler (Landfester, 2000).

3.2.3 Mikro emülsiyon polimerizasyonu

Yağ/su arayüzeyindeki arayüzey gerilimi sıfıra yaklaştığında yüzey termodinamik olarak kararlıdır. Yüzey aktif madde miktarının gerekenden fazla olması (ki taneciklerin tüm yüzeyinin kaplanması için gerekli olan miktardan) sebebi ile mikro emülsiyonların yüzey gerilimleri minimum değere ulaşır. Polimerizasyon sırasında tane boyutu artar, polimerizasyon aynı anda boş miselli, tane boyutu 5-50 nm arasında değişen lateksler oluşacak şekilde sonuçlanır (Landfester, 2000).

3.2.4 Emülgatörsüz (Emulsifier-free) emülsiyon polimerizasyonu

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, oldukça iyi adhezyon ve su dayanımı özelliklerine sahip polimerizasyon ürünleri eldesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Özellikle stiren, metil metakrilat gibi hidrofobik monomerler için uygun bir yöntemdir (Chern, 2006). Yüzey aktif madde yokluğunda, taneciklerinin topaklanması birim hacim sudaki tanecik sayısının azaltılmasıyla engellenir. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda, lateks taneciklerinin oluşumu için misel çekirdeklenmesi mekanizmasının uygun mekanizma olmadığı düşünülmektedir. Bu polimerizasyonda, yüzey aktif madde gibi davranan oligomerler oluşur ki bunlar daha sonra polimerizasyonun başında sürekli sıvı fazda misel oluşumu için

kümeleşirler. Fonksiyonel monomer varlığında polimerizasyon, tanecik çekirdeklenmesi mekanizmasını izlemeye eğilimlidir. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonuna küçük miktardaki akrilik asit veya metakrilik asit gibi fonksiyonel monomerlerin eklenmesi, polimerizasyon sırasındaki koloidal kararlılığı arttırmaktadır (Chern, 2006).

3.2.5 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 koloidal 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 koloidal 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 (Van der Hoff, 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.

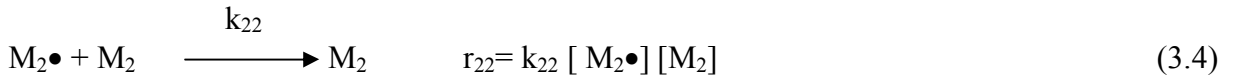
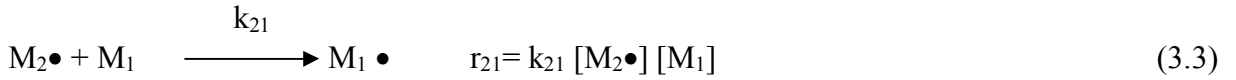
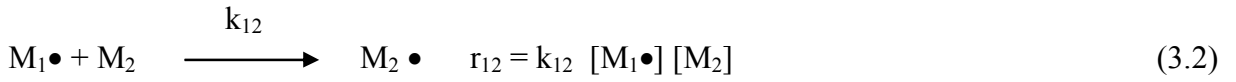
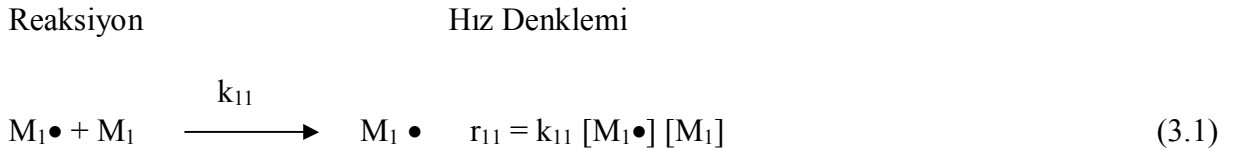
Endüstride kopolimerizasyon reaksiyonları ile istenilen özellikte polimerik madde elde edilebilmektedir. Herhangi bir polimer sert, kırılğan ve düşük darbe dirençli ise bu polimerin monomeri ile uygun başka bir monomer kopolimerizasyona uğratarak daha dayanıklı ve istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere 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 denkleminden,

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

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 reaktivlik oranları bulunabilir veya reaktivlik 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 reaktivlik 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 : radikalın genel reaktiflik ölçümü

Q_2 : monomerin genel reaktiflik ölçümü

e_1 : radikalın 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 reaktiflik 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 reaktifliklerinin 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-bütil 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 demirsülfid ile bisülfid 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.

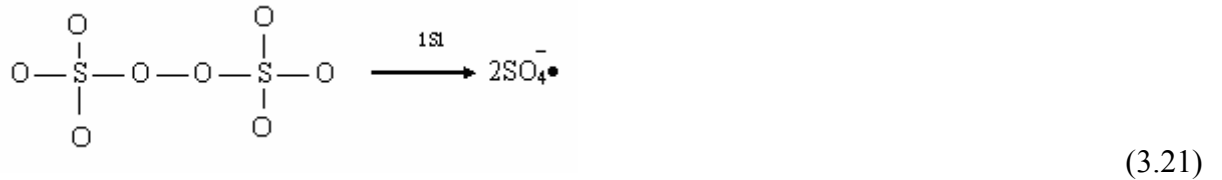
Çizelge 3.1 Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları

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-Bütil 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.

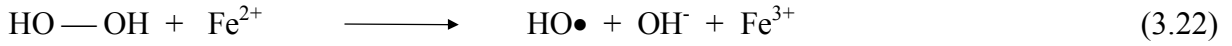
Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikalleri verebilir. Peroksidisülfat tuzları da bu amaçla kullanılır. Bu kararsız bileşiklerin parçalanmasında, serbest radikal üretimini arttırmak için emülsiyon sisteminin sıcaklığını yükseltmek gerekir.



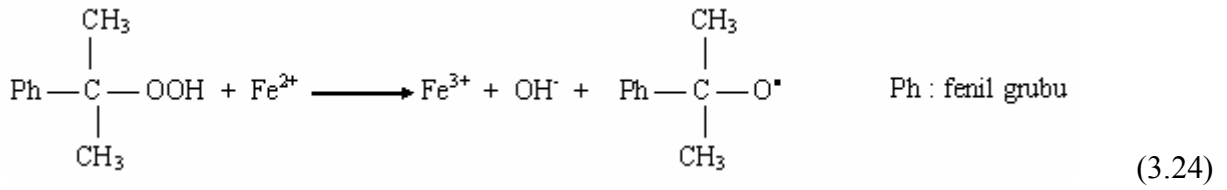
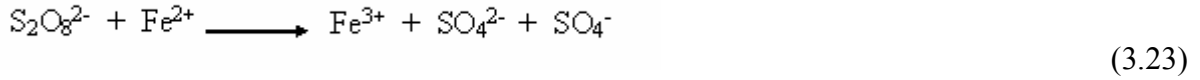
Bununla birlikte ikinci bir parçalanma reaksiyonu meydana gelebilir. Bunların büyük bir kısmı polimerleşebilen monomerlerin varlığıyla engellenmiştir.

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 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gibi demir tuzları en yaygın kullanılan aktifleştiricilerdir. Bu bileşiklerin varlığında persülfid anyonlarının dissosiasyonu için gereken aktivasyon enerjisi 140 kJ/mol'den 50 kJ/mol'e düşer. 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 korozifliği üzerinde etkilidir.

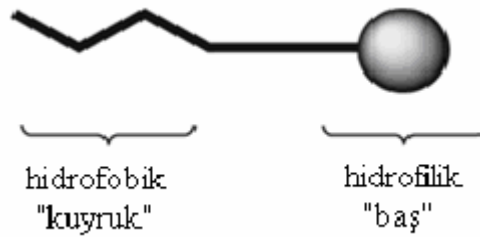
3.5 Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler)

Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün seçimi, polimerizasyonu etkilediği için büyük önem taşır. Emülgatör, öncelikle monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyonun 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.

Endüstride ıslatıcı, deterjan, yağlayıcı, emülsiyonlaştırıcı, boya yardımcı maddeleri olarak sıklıkla karşımıza çıkan yüzey aktif maddeler, çok düşük konsantrasyonlarda bile olsalar, çözücülerinin yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde değiştiren kimyasal maddelerdir.

Genellikle, emülgatör miktarı son lateks partikülünün ortalama boyutu üzerinde etkilidir. Emülgatör konsantrasyonunun fazla olması sonucu küçük polimer partikülleri üretilir. Partikül boyutunu azaltmak ve lateksin vizkozitesini arttırmak için emülgatör miktarını arttırmak gereklidir. Ağırlıkça toplam %0.05–2.00 konsantrasyonundaki anyonik ve non-iyonik emülgatörlerin kullanımı vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonu için uygundur. Bu miktar, monomerin ağırlıkça % 0.1- 4.0 olduğu formülasyonlar için uygundur (Erbil, 2000).

Bir emülgatörün adsorpsiyonu; sistemdeki ara yüzeylerin bir veya birçoğunun stabilizasyonu ve/veya sistemin ikili gerilimlerinin bir veya birçoğunun azalmasına neden olur. 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

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 gruptan 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 çözeltideki konsantrasyondan daha büyüktür. Dolayısıyla artan konsantrasyonlarında yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler.
- 5) Misel oluşumu: Emülgatörlerin ana çözeltideki 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-Kasyonik Emülgatörler

Alifatik mono, di ve poli aminler

Amin oksitler ve süstitüe aminler

Kuarterner amonyum tuzları

4-Amfoterik Emülgatörler

Aynı molekül üzerinde; amino ve karboksil grupları

amino ve sülfirik ester grupları

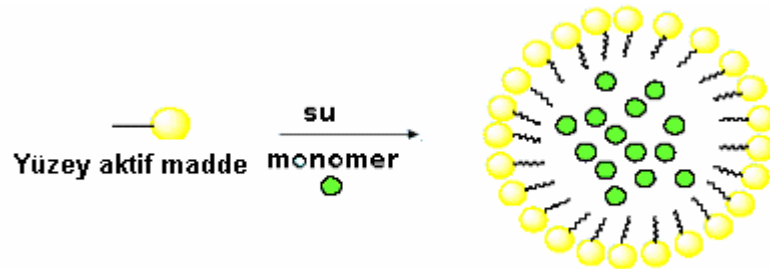
amino ve alkan sülfonik asit

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 yönelirler (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 yönelmesi

CMC'nda, örneğin anyonik emülgatör miselinin dış tabakasında kuvvetli negatif yük vardır, ancak hemen yakın çevresi ise katyon tabakası ile çevrilidir. Kümelenmiş 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 emülsiyeye eden reaktifin seçimi en önemli noktadır. CMC'na ulaşıldığında, ulaşılmaz misel oluşumu başlar ve monomerin çözünürlüğü artar.

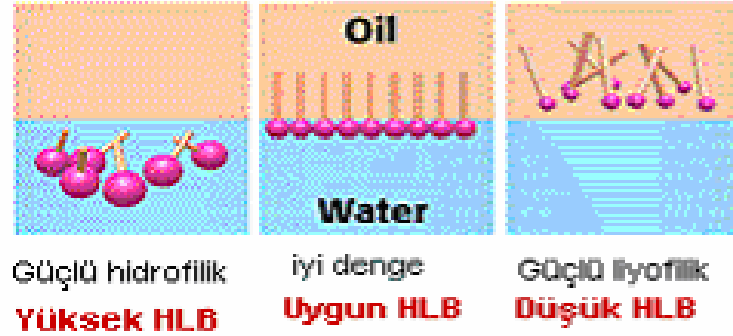
Sulu fazda çözülmüş monomerin artan miktarı su/monomer fazının yüzey gerilimini düşürür. Polimer parçacık yüzeyindeki emülgatörün relativ ilgisi monomer(monomer/polimer)/su arayüzey gerilimi ile orantılıdır. Düşük yüzey gerilim düşük polimer parçacık yüzeyindeki emülgatörün relativ ilgisi şeklindedir.

Sıcaklık, çözücüler, elektrolitler ve çözünürleştiriciler 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) (Saraç,1999).

Çizelge 3.2 Emülgatörlerin sudaki çözünürlükleri ve HLB skalası

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

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).

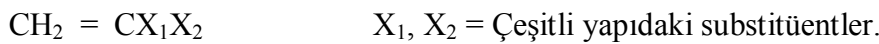
Emülsiyon polimerizasyonunda genelde non iyonik ve anyonik-non iyonik emülgatörler tercih edilmektedir. Bu emülgatörlerin kullanımındaki en önemli amaç dispersitenin düşürülmesidir. Anyonik emülgatörler reaksiyonu hızlandırıcı etkiye sahiptir ve bu etki emülgatörün hidrofobik kısmının uzunluğu ile artar. 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.

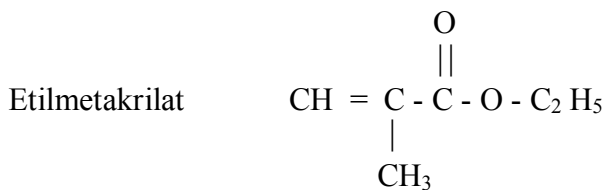
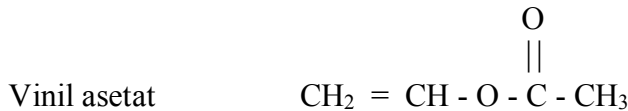
Kolloidal dispersiyonların kararlılığı iki temel mekanizma ile açıklanır: elektrostatik ve sterik etkiler. Van der Waals-London çekim kuvvetleri kolloidal segmentler arasında sürekli etkilidir. Bu kuvvetler temel kararlılık için gereklidir. Ortaya çıkan elektrostatik ve sterik etkiler moleküllerarası çekim kuvvetlerinden daha ağır basar. Elektrostatik etki, parçacıklarda aynı elektriksel yüklü çift tabaka arasında karşı kuvvetlerin ortaya çıkmasına neden olur (Derjaguin ve Landau, 1941; Verwey ve Overbeek, 1948). Sterik kararlılık, hidrofilik molekül ya da zincir yüzeyinde yüzey aktif madde absorblandığında ya da yüzeye bağlandığında önem kazanır (Evans ve Napper, 1973). Birbiri ile etkileşen iki segmentin katmanları örtüştüğünde bu makromoleküllerin (zincirlerin) yüzeyindeki adsorplanmış yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artış serbest enerjiyi artırır. İyi çözücü molekülleri üst üste örtüşen katmanların arasına girer ve segmentleri (parçacıkları) ayırır. Bu olağan dışılık artan osmotik basınçla ilişkilidir. Sterik olarak stabilize olan monomer damlalarının sayısı emülgatör konsantrasyonu ile değişir (Weiss vd., 2000).

3.6 Monomerler

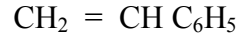
Serbest radikal mekanizması ile polimerleşme yeteneğine sahip monomerler, emülsiyon polimerizasyonu için uygun olarak tanımlanırlar. Bu amaçla monomerin doymamış, çifte bağ içeren bir yapıda olması istenir.



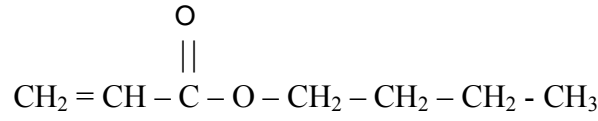
Örnek;



Stiren



Bütül akrilat



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 -metil stiren, 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 olabirliği açısından önemli bir karakteristiktir. Genellikle suda çözünebilen monomerler emülsiyon mekanizmasıyla iyi polimerleşemezler. Bunun sebebi suda çokça çözünebilen 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

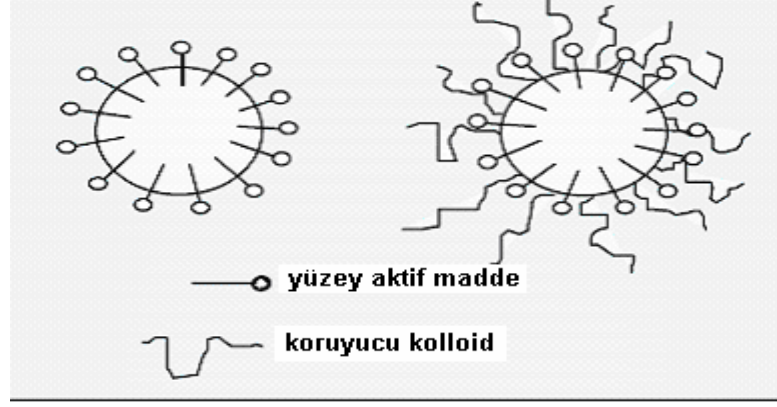
RS : Redoks sistemleri

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, hidroksimetilselüloz 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 graflaşır. Graflaşmış bir koruyucu kolloidle üretilen bir emülsiyon polimeri; su dayanıklılığı, film oluşturma yeteneği ve film geriliminde graflaşmamış 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.

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

3.8 Reaksiyon Ortamı

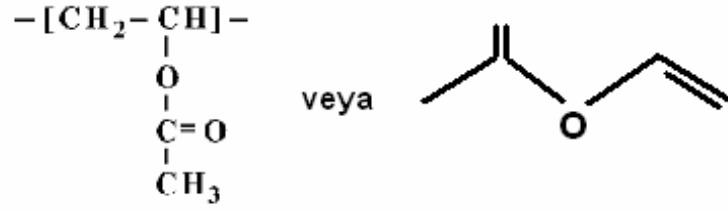
Emülsiyon polimerizasyonunda su, emülsiyon sisteminin oluşturulmasında dağıtıcı ortam olarak görev alır. Sistem içerisinde yüzey aktif madde molekülleri sulu fazda dağılırken, yine sistemin önemli bileşenlerinden olan başlatıcı da sulu fazda çözünür. Ayrıca su, proste ısı transferini kolaylaştırır ve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

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

4 VİNİL ASETAT VE BUTİL AKRİLAT'IN EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU

4.1 Vinil Asetat Monomeri

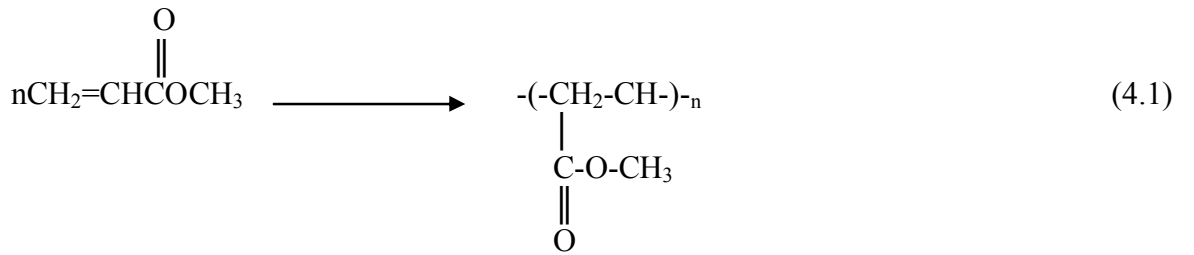
Molekül Ağırlığı 86.09 g/mol olan sanayide sıklıkla kullanılan ekonomik olarak önemli bir kimyasaldır. Vinil Ester Asetik Asit, Etilenil Ester, Vinil Asetat Monomer, VAM, Atanil Asetat, 1-Asetoksietilen isimleri ile bilinir.



Şekil 4.1 Vinil Asetat

PVAc'nin yapıştırıcı olarak ana kullanım alanları paketlenme-ambalaj ve ahşap yapıştırıcıdır. PVAc'nin emülsiyon formu, özellikle yapıştırıcılar için uygundur. PVAc ayrıca PVOH ve PVAc reçineleri için öncü olarak katkı sağlar. VAc ayrıca ikincil bileşen olarak vinil klorid ve etilen ile ticari polimer formunda kopolimerleşir. VAc akrilik fiber yapımı için ise, akrilonitrille kopolimerleştirilir.

VAc'nin en önemli kimyasal reaksiyonu serbest radikal polimerizasyonudur (Eşitlik 4.1).



Polimerizasyon; organik-inorganik peroksitler, azo bileşikleri, redoks sistemleri, ışık ve yüksek enerji radyasyonu ile başlatılabilir. VAc kütle (bulk), süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilebilir ve temel sonlanma basamağı orantısız sonlanmadır. VAc'nin birçok fiziksel özelliği ölçülmüştür. Bunlardan en önemli olanlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

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, kâğıt 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 _D)	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 4.1 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.

BuA akrilik esterler grubunun bir üyesidir. Akrilik esterlerin emülsiyon homopolimerleri iç ve dış kaplamalarda; derilerin, kâğıt ve tekstil ürünlerinin bağlanmasında; PVC plastifikleştiricisi, 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
Donma Noktası (°C)	-	-64
Spesifik Yoğunluk (25 °C de g/cm^3)	0,894	0,898
Kınlma İndisi (n_p)	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 (Schick ve Marcel Dekker 1966, Chujo vd, 1969; Misra vd., 1979; Eliseeva vd 1981; El-Aasser, 1989; 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; Kahraman ve Saraç, 2007; Berber 2005).

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 değişme 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 vd. 1979'da VAc ve BuA kopolimerleri hazırlamışlar ve bunların film özelliklerini incelemişlerdir.

Makgawinata vd. 1981 yılında yaptıkları çalışmada VAc-ko-BuA kopolimer latekslerinin hazırlanışını incelemişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen en önemli bulgu, monomer karışımının besleme hızı 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 dibütül 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 4.3.4.'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; başlatıcı olarak potasyum persülfat (PPS), emülgatör olarak sodyum lauril sülfat (SLS) kullanarak, reaksiyon kinetiği üzerine emülgatör, başlatıcı konsantrasyonu, monomer/su oranının etkilerini incelediler. Çalışılan şartlardaki kinetik verilerden parçacık sayısının $[PPS]^{0,39}$, $[SLS]^{0,54}$ ile orantılı olduğu 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 bütül akrilatın yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonuna emülgatör dağılımının etkisini incelemişlerdir.

2002 yılında Saraç ve 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 da etoksilasyon sayısı 10-40 arası nonil fenol ile nansa 66 (sodyum dodesil benzen sülfonat) yı kombine edip kullanmışlar. Başlatıcının kopolimerin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisini; % dönüşüm, orjinal viskozite, molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımını incelemişler. 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 etmişler, 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 Namura vd. tarafından yapılan çalışmada PPS başlatıcı ve sodyum lauril sülfat emülgatörü kullanılarak tek bir sürekli karıştırılmalı tank reaktör kullanılarak 50°C de VAc'ın sürekli emülsiyon polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

2002 yılında Saraç vd.nin yapmış olduğu çalışmada ise VAc'ın yarı-sürekli emülsiyon

polimerizasyonunda noniyonik emülgatörlerin etoksilasyon derecesinin etkisini incelenmişler Poli(vinil asetat) lateksini APS varlığında 10-50 etoksilasyonlu nonilfenol ile koruyucu kolloid olarak polivinil alkol kullanılarak üretilmişler. 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 etoksilasyon 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 değişim görülmemiştir.

2002 yılında Saraç farklı başlatıcılar ve farklı zincir uzunluklarında emülgatörler kullanarak vinil asetat-ko-bütakrilatın yarı sürekli emülsiyon kopolimerizasyonunu incelemiştir. 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 sentezlemiştir. Cam reaktörde iki seri lateks üretilmiştir: 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 Saraç vd.nin yapmış olduğu çalışmada VAc-BuA kopolimerinin yeni bir koruyucu kolloid (oligomerik 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 yönü izlediği görülmüştür. PPS'in sayı ve ağırlık ortalama molekül ağırlığı sonuçlarının biraz daha yüksek olduğunu tespit edilmiştir.

VAc'in emülsiyon homopolimeri / kopolimerleri,

- ✓ yüksek dayanıklılık,
- ✓ düşük maliyet,
- ✓ kolay temin edilebilme,
- ✓ su bazlı olmaları,
- ✓ kurutulduklarında sürekli film oluşturabilmeleri,

nedenleri ile pek çok uygulama alanında tercih nedenidirler.

4.3.2 Çeşitli başlatıcılar varlığında emülsiyon kopolimerizasyonu

VAc'ın emülsiyon kopolimerizasyonunun çok karışık 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). Ultrasantifrij ve ışık saçılması yöntemleri ile (M_z) ve GPC ile M_n , M_w ve HI bulunabilir. 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).

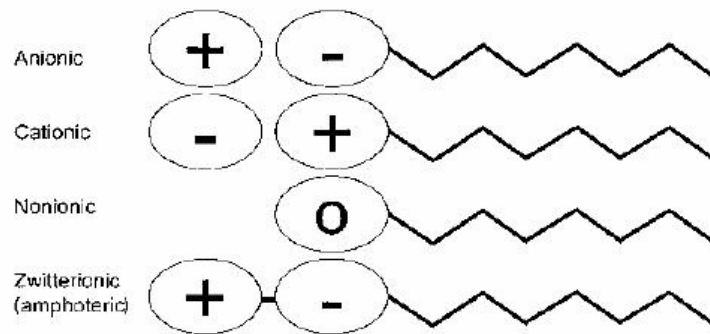
Kopolimer lateksleri için partikül boyutu ve partikül boyut dağılımı elektron mikroskobu, ışık saçılması, sabun titrasyonu, bulanıklık ve boyut dışlama kromatografisi (SEC) yöntemleriyle belirlenebilir (Erbil, 2000).

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).

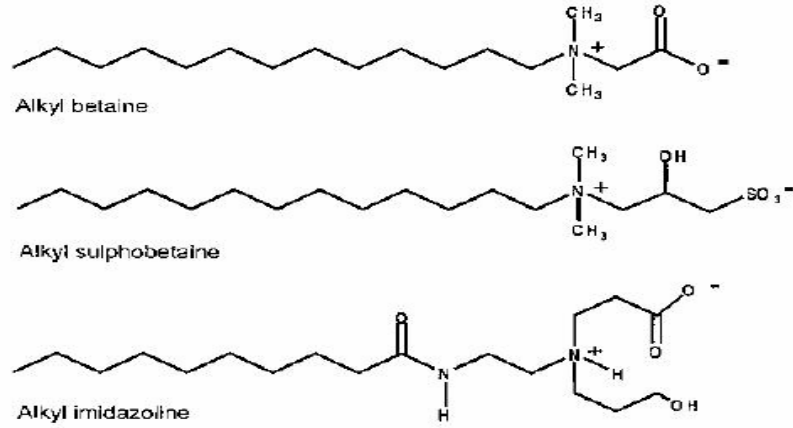
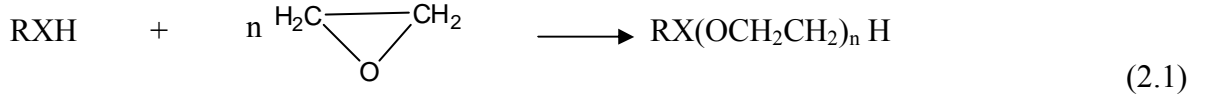
Emülgatörler, elektrik yüklerinin varlığına veya türüne bağlı olarak anyonik, katyonik, non-iyonik (iyonik olmayan) ve amfoterik olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılmaktadırlar (Şekil 4.3) (Erbil, 2000).



Şekil 4.2 Değişik tipteki emülgatörlerin şematik gösterilmesi

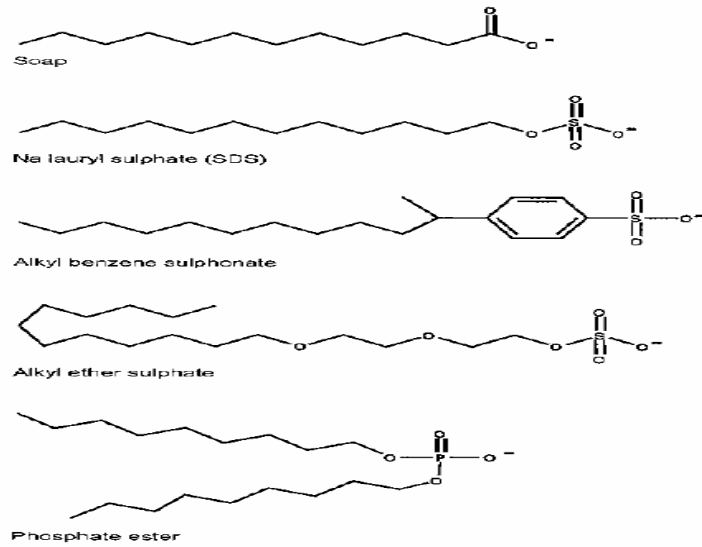
Bu sınıflar, çözeltideki molekülün iyonik karakterini gösterir. Bir non-iyonik emülgatör, sulu ortamda çözündüğünde veya dağıtıldığında yüksüz bir tanecik oluşturur yani iyonlaşmaz.

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.



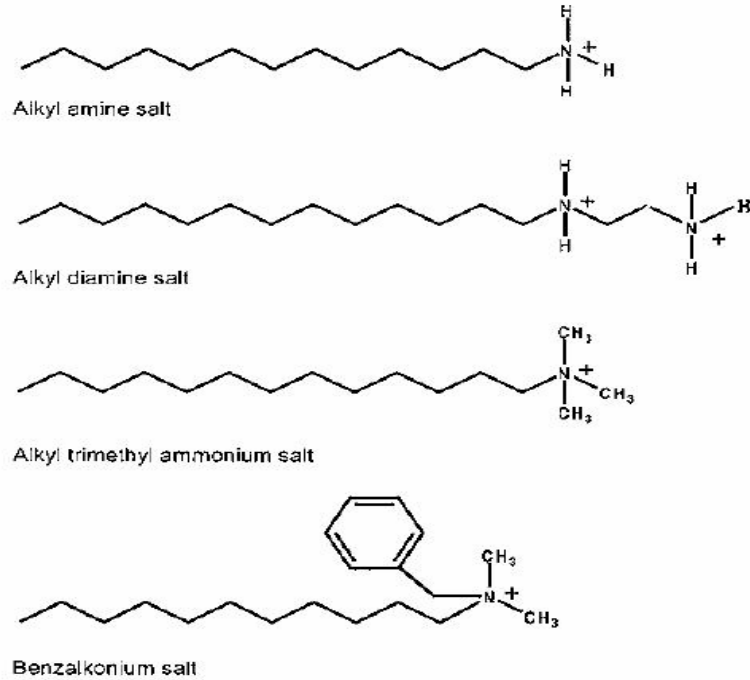
Şekil 4.3 Sık kullanan noniyonik emülgatörler

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 dodesil benzen 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).



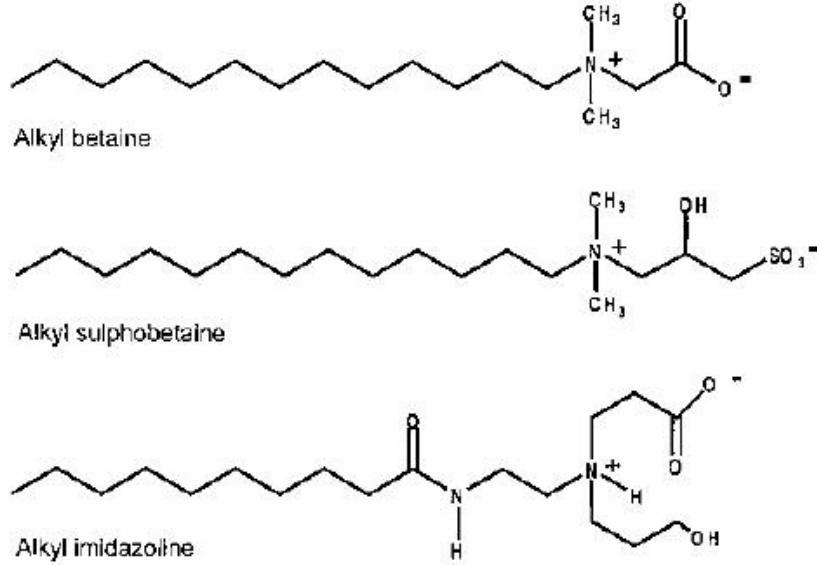
Şekil 4.4 Sık kullanan anyonik emülgatörler

Katyonik emülgatörler ise bir hidrofobik hidrokarbon zinciri ile pozitif yüklü hidrofilik grubu içerirler. Bu grubun endüstriyel önemi olan bileşikleri primer, sekonder amin ve kuarterner amonyum tuzlarıdır (Kırk-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 vd, 2006).



Şekil 4.5 Sık kullanan katyonik emülgatörler

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



Şekil 4.6 Sık kullanan amfoterik emülgatörler

4.3.4 Çekirdek kabuk modeli

Latekslerde arzu edilen yapılardan biri; aynı reaksiyon ortamında bulunan, reaktiviteleri ve suda çözünürlükleri birbirinden oldukça farklı olan iki monomerden reaktivitesi yüksek olan monomerin öncelikli olarak kısmi polimerizasyonunu izleyen reaktivitesi düşük olan monomerin polimerizasyonu ile 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 (Van der Hoff, 1985).

“Ters çekirdek-kabuk prosesi olarak” adlandırılan prosede ise ikinci monomer daha önceden oluşmuş polimer üzerinde polimerleşir, ancak çekirdek-kabuk polimerlerinin çekirdek kısımlarını oluşturur. Hem çekirdek-kabuk hem de ters-çekirdek kabuk üretiminde polimerin son biçimi sistemin serbest enerjisindeki değişim ile oluşmaktadır (Eşitlik 2.2):

$$\Delta G = \sum \gamma_i A_i - \gamma_0 A_0 \quad (2.2)$$

A_0 : başlangıç polimeri için: suyun yüzeylerarası bölgesi

γ_0 : birleşmiş yüzeylerarası enerji

A_i : i'nci yeni yüzeyarası bölge

γ_i : ilgili yüzeylerarası enerji,

bu sistemde T_g ve molar kütle ihmal edilmiştir.

Gerekli partikül morfolojisinin elde edilmesi için pratik metotlar kullanılabilir. İlk oluşan polimerin 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'in suda var olan çözünürlüğü ve çok düşük T_g sinden kaynaklanmaktadır. BuA gibi monomerler ile karşılaştırıldığında VAc'in daha yüksek su çözünürlüğü PVAc'in 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. (Van der Hoff, 1985).

4.3.5 Emülsiyon Polimerlerinin Kullanım Alanları

Emülsiyon polimerizasyonu, ticari olarak önemli birçok polimerin eldesinde kullanılmaktadır. Birçok polimer, polimerizasyondan sonra dispersiyonlarından suyun uzaklaştırılmasıyla film haline getirilerek kullanılır. Emülsiyon polimerleri yapıştırıcı, boya, kâğıt kaplama ve tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Emülsiyon polimerlerinin kullanım alanları genel hatları ile Çizelge 4.3’de verildi. Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere poli(vinil asetat), vinil asetat-ko-bütül akrilat, vinil asetat-ko-etil akrilat, stiren-butadien kauçuğu, poliakrilatlar, akrilonitril-butadien-stiren, butadien-akrilonitril vb. örnek olarak verilebilir.

Çizelge 4.3 Latekslerin kullanım alanları

Latekslerin Kullanım Alanları	
Boya Endüstrisi	Yapıştırıcı Endüstrisi
<ul style="list-style-type: none">▪ Boya, vernik▪ Beton ve dolgu maddesi katkısı▪ Endüstriyel kaplama▪ Korozyon önleyiciler▪ Tahta kaplama, çatı kaplama▪ Isı yalıtımı	<ul style="list-style-type: none">▪ Tahta tutkalları, mobilya laminasyonu için yapıştırıcı▪ Ambalaj ve laminasyon tutkalları▪ Toz halinde tutkal▪ Duvar, yer ve tavan kaplama malzemeleri için yapıştırıcı
Kâğıt Endüstrisi	Tekstil Endüstrisi
<ul style="list-style-type: none">▪ Kâğıt kaplama için binder▪ Duvar kâğıtlarında	<ul style="list-style-type: none">▪ Halı kaplamalarında▪ Tekstil kaplamalarında▪ Teknik tekstil ekipmanlarında▪ Basınç binderlerinde

Emülsiyon polimerlerinin yüzey uygulamalarında kullanımının; yüzeye uygulama ile yangın riskinin azaltılması, klasik uygulama işlemlerinde kullanılabilmesi, toksikliği azaltması ve çalışan güvenliği sağlaması, güvenli depolama imkânının olması, kolay temizlenebilmesi, parlaklık, sürtünme dayanıklılığı, sızdırmazlık ve filmin sararmaması gibi üstün yüzey özellikleri göstermeleri gibi avantajlarının yanı sıra, köpüklenmeye eğilim, kuruma için uzun zaman ve yüksek sıcaklık gerektirmesi, yeterli sıcaklık-nem dengesi ihtiyacı, kürlendikten sonra temizlenmesinin zor olması gibi dezavantajları vardır.

4.3.6 Emülsiyon Kopolimerlerinin Yüzey Uygulamalarında Laminasyon Amaçlı Kullanımı

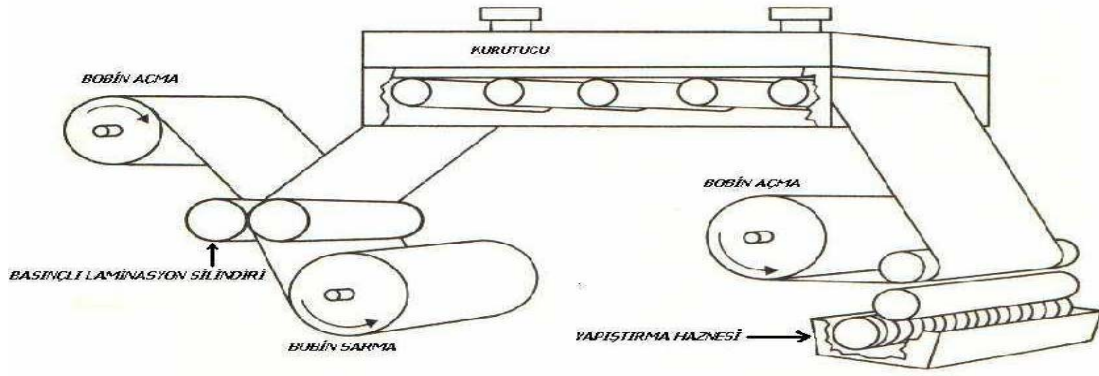
İki veya daha fazla malzemenin birbiriyle yapıştırılması işlemine laminasyon adı verilir. Ağırlıklı olarak kullanılan yapıştırıcılara göre adlandırılan laminasyon çeşitleri su bazlı, alevli, kuru laminasyon, hot-melt sprey laminasyondur. Lamine edilmiş ürünler ambalaj, ayakkabı, terlik, iç ve dış giyim, çanta, ev tekstili, otomotiv, inşaat, medikal sektörleri başta olmak üzere pek çok sanayi sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır.

Su bazlı emülsiyon yapıştırıcıları, çözücü bazlı yapıştırıcıların sağlığa zararlı olmaları sebebiyle son yıllarda ambalaj sanayisinde daha çok tercih edilmektedirler. İki ya da daha fazla film, kâğıt, alüminyum folyo tabakasının bir yapıştırıcı yardımıyla birleştirilmesi işlemi olan laminasyonun kullanımı, plastik ve diğer teknolojilerdeki gelişmelere bağlı olarak 2. Dünya Savaşı sonrası yaygınlaşmıştır.

Günümüzde yüzlerce çeşit laminasyon örneği mevcuttur. Laminasyon tutkallarının film yüzeyine uygulanması iki ayrı teknikle yapılır: kuru laminasyon ve yaş laminasyon.

a) Kuru laminasyonda; laminasyon işlemi uygulanacak filmlerden birinin yüzeyi laminasyon tutkalı ile kaplanarak yapılır. Yüzeyi tutkallanan film, içerisinde sıcak hava üfleyen fanların bulunduğu kurutma ünitesinden geçirildikten sonra içerdiği solvent buharlaştırılır. Yüzeyi tutkallı olan film, laminasyon merdanelerinin arasından geçerken diğer filmle yüz yüze gelir. Merdanelerin basıncı ile iki film tabakası birbirine yapışır. Yaş laminasyon işlemi şematik olarak Şekil 3.10 da verilmiştir.

b) Yaş laminasyonda ise; yapıştırıcı ile kaplanan film diğer filmle birlikte laminasyon merdaneleri arasından geçirilerek yapışmaları sağlanırken, kurutma, laminasyon işlemi tamamlandıktan sonra yapılır [1].



Şekil 3.10 Laminasyonun şematik diyagramı

Ambalaj üretiminde kullanılan laminasyonun amacı; ambalajın içine konulan gıda maddelerinin bozulmasına neden olabilecek nem, ışık, gaz geçirgenliklerini azaltarak istenen korunmanın sağlanması ve tüketiciyi cezbedecek albeniyi elde etmektir. Ambalaj endüstrisinde oldukça önemli olan yapıştırıcılardan, fleksible ambalaj üretiminde kâğıt, karton, alüminyum folyo ve plastik filmlerin yapıştırılarak lamine edilmesi sırasında bu malzemelerin çeşitli kombinasyonlarının elde edilmesinde yararlanır [2].

Laminasyon amaçlı kullanılan yapıştırıcılar, 1980'lerde Hindistan'da geliştirilmiştir. Bu tarihte yönlendirilmiş (iki yönlü) polipropilen (BOPP) filmlerin eldesi ve laminasyon makinalarının kullanılmaya başlanması ile baskı laminasyon endüstrisi oldukça gelişmiş ve sonraki yıllarda hızlı büyüme kaydetmiştir. Büyüme ile rekabet sonucu daha ucuz laminasyon yapıştırıcıları elde edilmeye başlanmıştır [3].

Laminasyon; başlatıcı, yüzey aktif madde ve koruyucu kolloid varlığında film oluşturan emülsiyon polimerlerin eldesi için sıvı formdaki monomerlerin polimerizasyonu sonucu elde edilen ürünün (lateks) yapıştırma amacı ile kullanımınıdır. Bu emülsiyonlar; BOPP film, poli(vinil klorür) (PVC) veya polyester gibi malzemeler üzerine kaplandığında lateks üzerindeki su buharlaşır ve polimer taneciklerinin birleşmesi ile kaplama tabakası (film) meydana gelir.

Önceleri, laminasyon amacıyla kullanılan emülsiyon polimerleri için uygun monomerler oldukça sınırlıydı. Genellikle stiren, vinil asetat, metil asetat, akrilonitril monomerleri ve bu monomerlerin etil akrilat, metil akrilat, bütil akrilat, 2-etil heksil akrilat, diğer akrilatlar, dibutil maleat ve dioktil maleat monomerleriyle elde edilen kopolimerleri ve bunların terpolimerleri kullanılmaktaydı. Maliyetin daha düşük olması amacıyla genellikle vinil asetat, bütil akrilat, 2-etil heksil akrilat, dibutil maleat, dioktil maleat monomerleri tercih

edilmekteydi. Koruyucu kolloid olarak genellikle hidroksietil selüloz (HEC) ve poli(vinil alkol) (PVOH) kullanılmaktaydı.

Son yıllarda su bazlı poliüretan dispersiyonları, akrilik polimerleri ve kopolimerleri, poli(vinil asetat) yapıştırıcıları bazı üstün özellikleri ve sağlık nedeniyle tercih edilmektedirler. Poliüretan dispersiyonları, izosiyanat reaksiyonlarından elde edilen sentetik polimerlerdir. Poliüretanlar suda, termoplastik poliüretan emülsiyonlar hazırlanacak şekilde polimerize edilirler. Poliüretan dispersiyonları birçok düşük sıcaklık ve ıslak yapışma uygulamalarında kullanılabilir. Su bazlı oldukları için sağlığa zararlı olmamaları, yaşlandırmaya ve çözücülere karşı direnç göstermeleri nedeni ile birçok çözücü bazlı yapıştırıcılara alternatif olarak kullanılmaktadırlar. Akrilik yapıştırıcılar, akrilik ve metakrilik monomerlerinin polimerlerinden veya kopolimerlerinden elde edilmektedir. Genellikle basınça duyarlı uygulamalarda kullanılmaktadır.

Poli(vinil asetat), vinil ester ailesinin bir üyesi olan sentetik bir polimerdir. VAc yapıştırıcıları genellikle yapıştırıcı, ambalaj, boya ve tekstil sanayinde kullanılmaktadır. VAc kopolimerleri plastik film, kâğıt ve metal yüzeyler gibi birbirine yapışması güç olan malzemelerin laminasyonunda güçlü yapışma sağlaması, su bazlı olması ve insan sağlığına zararlı olmaması gibi avantajları nedeniyle yapıştırıcı sanayindeki kullanımının yanı sıra ambalaj, tekstil, boya, mobilya, ayakkabı vb. sanayilerde de sıklıkla tercih edilmektedirler [4].

5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

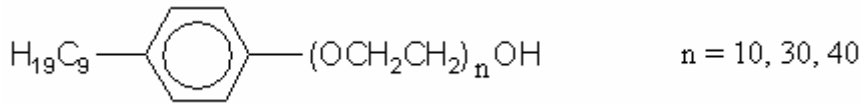
Vinil Asetat (VAc): Ticari saflıkta olup Argon Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edildi. Monomer herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

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

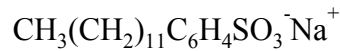
N-Metilol Akrlamid (Amol): Oligomerik yapıdaki Amol koruyucu kolloid olarak kullanıldı.

Polivinil Alkol (PVOH) : Koruyucu kolloid olarak kullanıldı.

Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler: Türk Henkel Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş. ürünü olan ve etoksilasyon sayısı 10-40 arasında değişen nonil fenol etoksilatlar (NP-n, n=10, 30, 40) kullanıldı. %99 saflıkta olan noniyonik emülgatörler hiçbir saflaştırma işlemi yapılmaksızın direkt olarak kullanıldı.



Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat (SDBS) : Elsan Elyaf Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilen anyonik emülgatör hiçbir saflaştırma işlemi yapılmaksızın direkt olarak kullanıldı.



Amonyum Persülfat (APS): Merck ürünü olan $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (% 98 saflıkta) başlatıcı olarak herhangi bir saflaştırmaya tabii tutulmadan kullanıldı.

Potasyum Persülfat (PPS) : Merck ürünü olan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (% 98 saflıkta) başlatıcı olarak herhangi bir saflaştırmaya tabii tutulmadan kullanıldı.

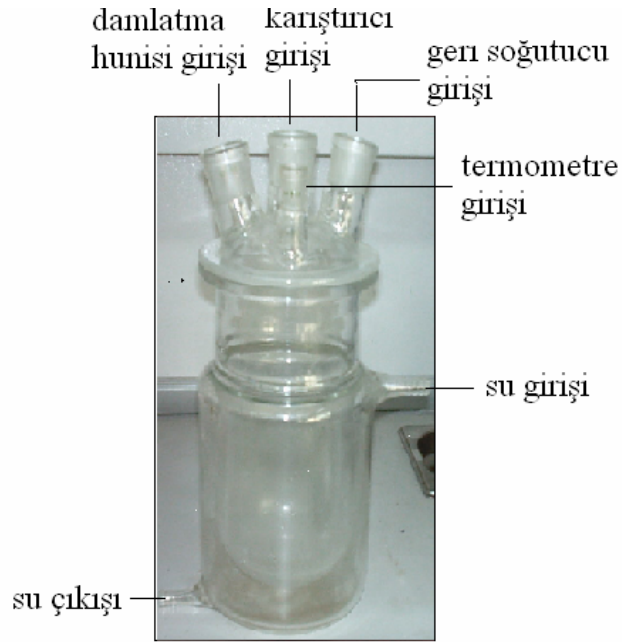
Sodyum Bikarbonat (NaHCO₃): Merck ürünü olan NaHCO_3 (% 99.5 saflıkta) deneylerde polimerizasyon ortamının P_H 'ını ayarlamak için (P_H =4-5) tampon olarak, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Nopco V 1497: Boysan A.Ş'den sağlanan Nopco adıyla bilinen ticari ürün, köpük kesici olarak kullanıldı.

5.2 Kullanılan Cihazlar

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

Cam Reaktör: Çift cidarlı, su girişi ve çıkışı olan klasik 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 5.1 Cam reaktör

Termostatlı ve Sirkülatörlü Su Banyosu: Julabo Mc marka termostatlı su banyosu kullanılarak reaktöre sıcak ve soğuk su girişi sağlanarak reaksiyon ısısı $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle kontrol edildi.

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

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

Brookfield Viskozimetresi: Latekslerin orijinal viskozitesi DV-II model programlanabilen Brookfield viskozimetresi kullanılarak 4 nolu spindle ile 50 rpm ve 20.6⁰C de ölçüldü.



Şekil 5.2 Brookfield viskozimetresi

Zeta Sizer: Latekslerin 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.



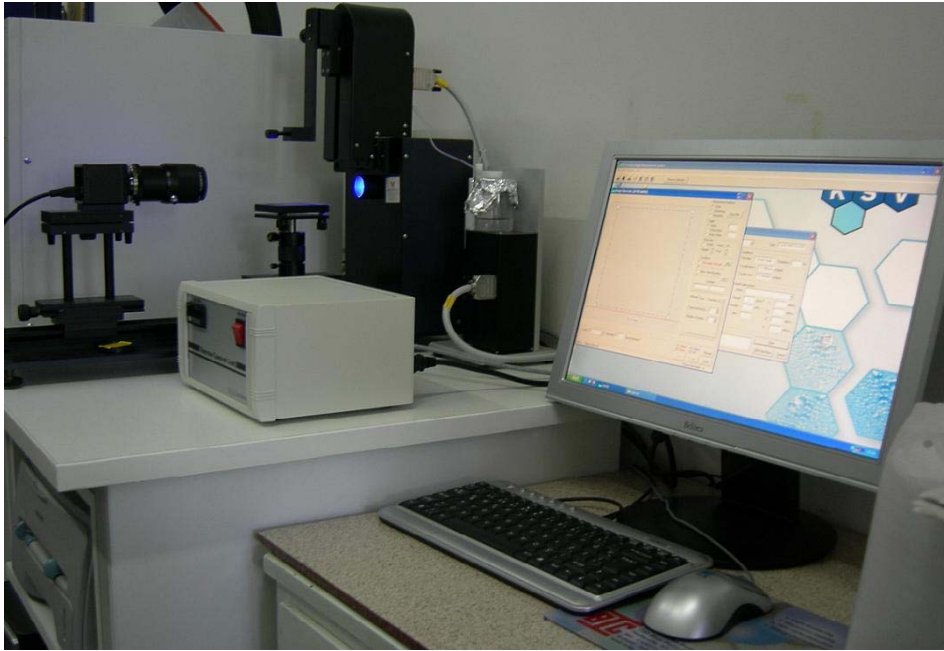
Şekil 5.3 du Nouy Gerilimölçer

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



Şekil 5.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre

Goniometre : Lameller üzerine kaplanan filmlerin üzerine saf su damlatılarak oluşan değme açıları oda sıcaklığında KSV marka CAM 200 model goniometre kullanılarak ölçüldü.



Şekil 5.5 Goniometre

UV Spektrofotometresi: % 0.243 konsantrasyonuna seyreltilen orijinal lateks örneklerinin UV absorpsanları 350 nm ve 500 nm de, lateks filmlerin UV absorpsanları ise 500 nm de Agilent Marka 8453 model UV Spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü.

5.3 Deney Düzenegi

Reaktör Sistemi: Polimerizasyon reaksiyonu dört girişli kapağı bulunan 500 mL'lik silindirik çift cidarlı cam reaktör kullanıldı.



Şekil 5.1 Emülsiyon polimerizasyon deney düzenegi.

- 1.Giriş: Monomer karışımının 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 gerçekleştirildi.

Latekslerin sentezinde aşağıdaki reçete temel alındı. Bu reçete üzerinde emülgatör bileşimi, noniyonik emülgatörün etilen oksit zincir uzunluğu, koruyucu kolloid ve başlatıcı değiştirilerek toplam 16 adet lateks sentezlendi.

Çizelge 5.1 Emülsiyon polimerizasyonu için örnek reçete

KİMYASALLAR	Ağırlıkça %	Kullanılan Miktarlar
Vinil Asetat (VAc)	37,15	148,60
Bütil Akrlat (BuA)	6,56	26,24
Koruyucu Kolloid (Amol veya PVOH)	1,88	7,52
Anyonik Emülgatör (SDBS)	1,80	7,40
Noniyonik Emülgatör (NP 10, NP 30, NP 40)	1,80	7,40
Başlatıcı (APS veya PPS)	0,24	0,96
Sodyum bikarbonat (NaHCO ₃)	0,12	0,48
Köpük önleyici (Nopco V-1497)	0,10	0,40
Saf su	50,25	201,0
Toplam	100,00	400,00 g

Emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimer latekslerin sentezi için sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulandı:

- Emülgatör karışımının 2/3 ü (reçetede belirlenen oranlara) damlatma hunisine konuldu.
- Reçetede belirtilen toplam su miktarından 25 ml ayrıldıktan sonra kalan su miktarının yarısı, koruyucu koloidin ve monomer karışımının tamamı ön emülsiyonu oluşturmak üzere bir beherde 30-40 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Hazırlanan ön emülsiyon damlatma hunisine alındı.
- Emülgatörün geriye kalan kısmı (1/3ü), geriye kalan su, sodyum bikarbonat ve köpük kesicinin yarısı reaktöre konuldu.
- Reaktörün sıcaklığı 60⁰C ye getirildi ve sürekli karıştırma başladı.
- Sıcaklık 70⁰C ye çıkarıldı. Başlatıcı toplam 6 kısma bölündü, ilk kısmı polimerizasyon başlangıcında verildi. Geriye kalan başlatıcı ise; damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına sürekli ilave edilmekte olan monomerle beraber her yarım saatte bir reaktöre verildi.
- Damlatma hunisindeki monomer karışımı toplam 5 kısma ayrıldı. Her yarım saatte bir

belirli bir miktarı reaktöre verilecek şekilde ayarlandı. Monomer debisi damlatma hunisi üzerindeki ölçü çizgileri yardımı ile kontrol edildi.

- Monomer karışımının tamamı bittikten sonra kalan başlatıcı ve köpük kesicinin yarısı da reaktöre verildi, sıcaklık 80⁰C ye çıkarıldı. Yarım saat karıştırıldı. Elde edilen kopolimer lateks soğutulup reaktörden alındı. Lateksler buharlaşmalarını engellemek için kapaklı cam şişelerde saklandı.

Elde edilecek latekslerin kullanım yeri ve sentez amacı açısından sahip olması istenen özellikler ve polimerizasyon bileşenlerinin polimerizasyon reaksiyonlarına eklenebilmesi için gereken şartlar gözönünde bulundurularak yapılan literatür çalışmaları sonucunda; tüm polimerizasyonlarda aynı olmak üzere karıştırma hızı 300 rpm, polimerizasyon sıcaklığı 70 °C (kullanılan başlatıcının parçalandığı sıcaklığa uygun olarak seçilen) ve katı madde miktarı % 48.69 olarak belirlendi. Bu parametrelerin ideal bir kinetik mekanizma için sabit tutulmaları gerekmektedir. Değişen şartlar polimerizasyon hızını etkileyerek, elde edilen ürünlerin moleküler ve kolloidal özelliklerinde farklılıklar meydana getirmektedir (Erbil,2000).

Emülsiyon polimerizasyonunda proses tipinin (kesikli, yarı kesikli, sürekli) seçimi (Bölüm 3.2.1), özellikle farklı reaktiflik oranına ve farklı suda çözünürlüğe sahip monomerlerin oluşturduğu kopolimer kompozisyonunun homojenliğini, kopolimerin moleküler, yüzey ve kolloidal özelliklerini ve buna bağlı olarak fiziksel ve mekanik davranışlarını belirler. VAc-ko-BuA latekslerinin sentezinde, kopolimerin homojenliğini arttırmak için yaygın olarak yarı-kesikli yöntem kullanılır. Farklı reaktiflik oranı ve farklı suda çözünürlüğe sahip VAc ve BuA'nın sabit (ağırlıkça VAc/BuA: 85/15) monomer oranları ile yapılan emülsiyon polimerizasyonlarında, monomerin kopolimerizasyon ortamına katılma yönteminin kopolimer kompozisyonu üzerine etkileri incelenmiş, kesikli prostedeki kopolimer heterojenliğinin yarı-kesikli proses uygulananlara göre çok daha fazla olduğu belirlenmiştir. Monomer karışımının reaksiyon ortamına verilme hızının azalması ile kopolimer kompozisyonunun monomer karışımının kompozisyonuna daha fazla yaklaştığı görülmüştür (Chujo,1969; El-Aasser, 1981).

VAc monomeri asidik veya bazik polimerizasyonlarında kolayca hidroliz olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda, VAc'nin sulu reaksiyon ortamında ve pH= 4.44 değerinde hidroliz olma hızının en düşük olduğu bulunmuştur (Sharma,1970). Bu nedenle çalışmada, reaksiyon ortamının pH'ı yeterli miktarda NaHCO₃'ün ilavesiyle 4.50' de tutuldu.

Polimerizasyon başlatıcısı olarak suda çözünen, termal olarak parçalandığında radikal oluşturabilen ve VAc monomeri içinde çözünmeyen amonyum persülfat, $(NH_4)_2S_2O_8$ veya potasyum persülfat, $K_2S_2O_8$ kullanıldı. Emülsiyon polimerizasyonlarında amonyum persülfat veya potasyum persülfat gibi iyonik başlatıcılar kullanıldığında, bu başlatıcıların reaksiyon ortamındaki konsantrasyonunun değişmesi polimerizasyon hızını, sulu ortamın iyonik şiddeti ve bunlara bağlı olarak latekslerin özelliklerini etkileyeceğinden tüm polimerizasyonlar sabit başlatıcı konsantrasyonunda gerçekleştirildi.

Polimerizasyonlarda; suda çözünebilen, iyonik olmayan (non-iyonik) bir seri emülgatörler; 10, 30 veya 40 etoksilatlı nonil fenoller (NP 10, NP 30, NP 40) ve anyonik emülgatör sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) kullanıldı. Non-iyonik emülgatörlerin etilen oksit biriminin uzunluğu ve konsantrasyonunun değişmesi, emülgatörün hidrofil-lipofil değerini (HLB) ve CMC'nu etkileyeceğinden, latekslerin fiziksel özelliklerinde farklılık meydana getirmektedir. Ayrıca anyonik+noniyonik emülgatör karışımlarının emülsiyon polimerizasyonunda kullanımı da sentezlenecek latekslere farklı özellikler kazandıracak, özellikle viskozite ve tane boyutu gibi latekslerin en temel koloidal karakterinde değişiklikler yaratacaktır. Latekslerin koloidal kararlılığı, suya karşı gösterdiği direnç, polimerizasyon hızı, tane boyutu, viskozite ve donma-erime kararlılığı emülgatörün etilen oksit (EO) birimlerinin oluşturduğu zincir uzunluğunun ve emülgatör bileşiminin birer fonksiyonu olduğundan, polimerizasyonların toplam emülgatör konsantrasyonu sabit tutularak gerçekleştirildi. Düşük EO birim sayısında emülgatörlerin hidrofilikliğı düşüktür. Artan EO birim sayısı ile hidrofiliklik artar ve lateks viskozitesinde artış gözlenir (Lazaridis,1999; Erbil,2000). Bu çalışmada, suda iyi çözünürlüğe sahip ve düşük lateks viskozitesi sağlayabilen NP 10, NP 30 veya NP 40'ın SDBS ile farklı kombinasyonları kullanılarak emülsiyon kopolimerizasyonlarında koloidal kararlılığın sağlanması, böylelikle hazırlanacak su bazlı VAc-akrilik latekslerin laminasyon amaçlı kullanımı için farklı alternatiflerin sunulması amaçlandı.

Emülsiyon polimerizasyonu ile VAc esaslı latekslerin sentezinde en önemli unsurlardan biri de uygun koruyucu kolloid seçimidir. Bu çalışmada iki farklı koruyucu kolloid oligomerik Amol ve PVOH kullanıldı. Emülsiyon polimerizasyonlarında kullanılan PVOH'ün hidroliz derecesi ve viskozite değeri lateks kararlılığını, tane boyutunu, film özelliklerini, filmlerin su ve çözücülere karşı gösterdikleri direnci belirleyen önemli faktörlerdendir (Finch,1973). Kopolimerizasyonlarda suda çözünebilen % 88 hidroliz derecesinde orta viskozitede (18 cP) PVOH kullanıldı. Kısmen hidroliz olmuş PVOH kullanılarak hazırlanan latekslerin düşük sıcaklıkta yüksek viskozite kararlılığı gösterdiği, ancak bu latekslerden oluşan filmlerin suya

karşı gösterdiği direncin düşük olduğu görülmüştür (Nakamae,1999). Bu dezavantajların ortadan kaldırılması için, kopolimer lateksler farklı anyonik+noniyonik emülgatör bileşimlerinde ve değişen EO birim sayılı noniyonik emülgatörler kullanılarak hazırlandı. Kopolimerizasyonlarda; uzun lineer zincirlerden oluşan hidrofilik PVOH yerine kısa zincir yapısında ve ortalama 1800 g/mol molekül ağırlığında olan oligomerik Amol kullanılarak, polimerizasyon kararlılığının sağlanması, latekslerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmesi ve bu latekslerle daha yüksek su ve çözücü direnci olan filmlerin elde edilmesi amaçlandı. Değişen koruyucu kolloid konsantrasyonu lateks özelliklerini ve buna bağlı olarak film özelliklerini de etkileyeceğinden her iki seride de polimerizasyonlarda kullanılan koruyucu kolloid miktarları sabit tutuldu.

Yarı-kesikli emülsiyon proseslerinde farklı suda çözünürlüğe ve farklı reaktiflik derecesine sahip monomerler kullanıldığında tanecik çekirdeklenmesinin baskın olarak sulu fazda gerçekleştiği kabul edilmektedir. Taneciğin büyümesi çoğunlukla küçük boyutlu taneciklerin veya büyük tanecik boyutunda düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin birleşmesiyle gerçekleşirken monomerin tanecik içine difüzyonu ve tanecik içindeki polimerizasyon çok düşük derecededir. Polimerizasyonun monomerden yoksun olarak gerçekleşmesi, tanecik içindeki kopolimer bileşimini homojen yapmaktadır. Bu polimerizasyon mekanizmasındaki farklılığa bağlı olarak lateks özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir (El-Aasser, 1981; Erbil, 1996). Bu çalışmada, suda farklı çözünürlüğe (r_{VAc} : % \approx 2.5, r_{BuA} : %0.2) ve farklı reaktiflik oranına (r_{VAc} : 0.04; r_{BuA} : 5.5) sahip VAc ve BuA monomerlerinin emülsiyon kopolimerizasyonu sabit monomer oranında gerçekleştirildi. Farklı iki koruyucu kolloid kullanılarak, değişen emülgatör bileşimlerinde gerçekleştirilen kopolimerizasyonlar sonunda elde edilen latekslerin ve bu latekslerin film özelliklerinin değişimi Bölüm 7' de verildi.

Emülgatör türü, emülgatör bileşimi, başlatıcı ve koruyucu kolloid değişiminin emülsiyon polimerlerinin koloidal, fizikokimyasal, yüzey, film oluşturma ve termal özellikleri üzerine etkileri incelendi. Bu amaçla orijinal kopolimer latekslerin pratik katı madde miktarı, % dönüşümü, Brookfield vizkozitesi, tane boyutu, yüzey gerilimi, 350 nm ve 500 nm deki UV absorbanları ölçüldü. Latekslerden hazırlanan filmlerin ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g), su absorpsiyonu, film-su değme açısı, 500 nm deki UV absorbanları, film oluşturma ve geçirgenlik özellikleri araştırıldı. Sentezlenen orijinal latekslerin ve bu latekslerden hazırlanan filmlerin özellikle yüzey kaplama uygulamaları (laminasyon) için uygun olup olmadığı da bütün lateks örnekleri dikkate alınarak karşılaştırmalı olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar bu açıdan da değerlendirildi.

6 LATEKSLERİN KARAKTERİZASYONU

6.1 Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi

Emülsiyon polimerizasyonu sonucu elde edilen latekslerin deneysel (pratik) katı madde miktarlarının belirlenmesi için;

Alüminyum folyodan yapılmış darası belirli küçük kaplar içerisine, yaklaşık 1 g lateks hassas terazide tartılarak konuldu (m_1). Kaplar etüvde $105\pm 2^\circ\text{C}$ de 2 saat bekletildi. Polimerin yapısındaki suyun tamamı buharlaştırıldı. Kaplar desikatöre alınıp oda sıcaklığına getirildikten sonra tekrar tartım alındı ve Eşitlik 6.1 kullanılarak katı madde miktarı deneysel olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Katı madde (KM)} = 100 * (m_2 / m_1) \quad (6.1)$$

m_1 = Başlangıçta tartılan lateksin kütlesi (g)

m_2 = Kurutulduktan sonra lateksin kütlesi (g)

Hesaplanan bu katı madde miktarları dönüşümün belirlenmesinde kullanıldı.

Elde edilen vinil asetat-bütül akrilat kopolimer latekslerinin teorik katı madde miktarı % 48,69 olarak hesaplandı. Yapılan deneyler sonunda elde edilen 16 lateksin deneysel katı madde miktarları % 48,58 - % 48,61 aralığında bulundu.

6.2 Dönüşümün Belirlenmesi

Dönüşümün belirlenebilmesi için, teorik katı madde miktarı Eşitlik 6.2'den yararlanılarak latekslerin % dönüşümü hesaplandı.

Teorik Katı Madde Miktarı (TKM) = Monomer %si + Koruyucu Kolloid % 0,95 + Emülgatör % 0,76 + Başlatıcı % + NaHCO_3 %

$$\text{TKM} = \% 48,69$$

$$\% \text{Dönüşüm} = (\text{KM} / \text{TKM}) \times 100 \quad (6.2)$$

Elde edilen latekslerin % dönüşümleri 99,78-99,84 aralığında bulundu.

6.3 Latekslerin Orjinal Viskozitelerinin Belirlenmesi

Latekslerin viskoziteleri DV-II model programlanabilen Brookfield viskozimetresi ile 20.6⁰ C de 4 numaralı spindle ile 50 rpm de ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 6.1’de verildi.

Çizelge 6.1 Latekslerin Brookfield viskozitesi üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.

	Brookfield viskozitesi (cP)	
	APS	PPS
PVOH		
SDBS + NP30 30: 70	0,75	0,37
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	1,12	0,75
SDBS + NP30 50: 50	1,87	1,18
SDBS + NP 40 30: 70	1,83	1,87
SDBS + NP 40 50: 50	1,65	1,75
AMOL		
SDBS + NP 30 30: 70	17,6	4,12
SDBS + NP 30 50: 50	Yüksek viskozite	Yüksek viskozite
SDBS + NP 40 50: 50	Yüksek viskozite	1,87

6.4 Latekslerin Partikül Boyutlarının Belirlenmesi

Latekslerin partikül boyutları Malvern Zeta-Sizer ile belirlendi. Lazer ışınlarının emülsiyon polimerinden geçerek tarama yapabilmesi için, ölçümler emülsiyonların %0,1 konsantrasyona seyreltilmesiyle yapıldı. Sonuçlar Çizelge 6.2’de verildi

Çizelge 6.2 Latekslerin tane boyutu üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.

	Tane Boyutu (nm)	
	APS	PPS
PVOH		
SDBS + NP30 30: 70	459,6	309,1
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	208,2	480,1
SDBS + NP30 50: 50	382,0	238,9
SDBS + NP 40 30: 70	244,5	241,0
SDBS + NP 40 50: 50	321,3	198,7
AMOL		
SDBS + NP 30 30: 70	293,4	233,5
SDBS + NP 30 50: 50	210,3	161,4
SDBS + NP 40 50: 50	238,0	245,5

6.5 Latekslerin Yüzey Geriliminin Belirlenmesi

Orijinal kopolimer latekslerin havaya karşı yüzey gerilimleri KSV marka Sigma 701 model du Nouy Tensiyometresinde halka koparıma metodu kullanılarak platin halka ile 26.0⁰Cde belirlendi. Sonuçlar Çizelge 6.3’de verildi

Çizelge 6.3 Latekslerin yüzey gerilimi üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.

	Yüzey Gerilim (mN/m)	
	APS	PPS
PVOH		
SDBS + NP30 30: 70	34,50	34,57
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	31,28	31,54
SDBS + NP30 50: 50	33,41	33,09
SDBS + NP 40 30: 70	36,22	36,04
SDBS + NP 40 50: 50	32,07	32,46
AMOL		
SDBS + NP 30 30: 70	24,55	35,70
SDBS + NP 30 50: 50	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	-	32,27

6.6 Latekslerin Camsı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Orjinal lateksler cam yüzeyler üzerinde oda sıcaklığında kurutuldu. Film haline getirilmiş latekslerin camsı geçiş sıcaklıkları Perkin Elmer marka Pyris 6 model DSC ile ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 6.4’de verildi

Çizelge 6.4 Latekslerin Tg’leri üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.

	Tg (°C)	
	APS	PPS
PVOH		
SDBS + NP30 30: 70	25,07	27,28
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	21,52	27,30
SDBS + NP30 50: 50	28,90	30,43
SDBS + NP 40 30: 70	33,93	21,97
SDBS + NP 40 50: 50	28,16	29,24
AMOL		
SDBS + NP 30 30: 70	24,34	27,06
SDBS + NP 30 50: 50	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	-	31,29

6.7 Lateks Filmlerin Değme Açılarının Belirlenmesi

Goniometrede değme açılarının belirlenmesi için lameller üzerine orijinal latekslerden kaplandı ve 40⁰Cde vakum etüvünde 4 gün kurutuldu. Lateks filmler üzerine saf su damlatılarak elde edilen değme açıları KSV marka CAM 200 model goniometrede ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 6.5’de verildi

Çizelge 6.5 Latekslerin polimer film-su temas açıları üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.

	Değme Açısı (θ)	
	APS	PPS
PVOH		
SDBS + NP30 30: 70	57,69	41,07
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	51,34	59,96
SDBS + NP30 50: 50	50,55	-
SDBS + NP 40 30: 70	-	68,12
SDBS + NP 40 50: 50	64,05	15,62
AMOL		
SDBS + NP 30 30: 70	69,44	71,75
SDBS + NP 30 50: 50	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	-	59,85

6.8 Film Haline Getirilmiş Latekslerin Su Absorbsiyonu Ölçümü

Film haline getirilmiş latekslerin su absorpsiyonunun belirlenmesi için; 0,5-0,6 g lık kopolimer filmler su içerisinde 20⁰Cdeki etüvde 14 gün bekletildi. Bekletme sonrası filmlerin kütleleri tartıldı, başlangıç ve absorpsiyon sonrası kütleler arasındaki farktan yararlanılarak filmlerin % su absorpsiyonları hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 6.6'de verildi

Çizelge 6.6 Latekslerin su absorpsiyonu üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi

	% Su Absorbsiyonu	
	APS	PPS
PVOH		
SDBS + NP30 30: 70	24,96	21,72
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	20,95	25,08
SDBS + NP30 50: 50	22,43	-
SDBS + NP 40 30: 70	-	21,18
SDBS + NP 40 50: 50	24,09	17,08
AMOL		
SDBS + NP 30 30: 70	23,53	24,37
SDBS + NP 30 50: 50	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	-	22,10

6.9 Latekslerin Tane Boyutlarının UV Spektrofotometresi İle Desteklenmesi

Orijinal kopolimer latekslerin filmleri, UV ölçümleri için oda sıcaklığında vakum etüvünde bir hafta kurutularak hazırlandı. Film haline getirilmiş kopolimer latekslerin absorbans ölçümleri Agilent Marka 8453 model UV spektrofotometresinde 500 nm dalga boylarında yapıldı. Sonuçlar Çizelge 6.7’de verildi. Film şeffaflık oranı (TR) = $10^{-A/d}$ formülünden hesaplandı. A, lateks filmin 500 nm dalga boyunda ölçülen absorbansı, d ise mm cinsinden absorbansı ölçülen filmin kalınlığıdır (Zou vd., 2005).

% 0,243 konsantrasyonuna seyreltilen orijinal lateks örneklerinin UV absorbansları 350 nm ve 500 nm de, lateks filmlerin UV absorbansları ise 500 nm de Agilent Marka 8453 model UV Spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 6.8’de verildi

Çizelge 6.7 Lateks filmlerin şeffaflık oranı üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.

	500 nm			
	Absorbans	Şeffaflık Oranı (TR)	Absorbans	Şeffaflık Oranı (TR)
PVOH	APS		PPS	
SDBS + NP30 30: 70	0,876	0,135	0,749	0,178
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	0,491	0,300	0,920	0,120
SDBS + NP30 50: 50	0,859	0,140	-	-
SDBS + NP 40 30: 70	0,570	0,270	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	0,754	0,180	0,477	0,330
AMOL	APS		PPS	
SDBS + NP 30 30: 70	0,701	0,199	0,540	0,288
SDBS + NP 30 50: 50	-	-	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	-	-	0,557	0,281

Çizelge 6.8 Orijinal lateks örneklerinin 350 nm ve 500 nm de UV absorbanları üzerine emülgatör bileşimi, etoksilasyon sayısı, koruyucu kolloid ve başlatıcı etkisi.

	Absorbans			
	350 nm	500 nm	350 nm	500 nm
PVOH	APS		PPS	
SDBS + NP30 30: 70	0,585	0,556	0,755	0,671
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	1,031	0,855	0,525	0,509
SDBS + NP30 50: 50	0,605	0,454	-	-
SDBS + NP 40 30: 70	0,786	0,605	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	0,738	0,665	1,100	0,801
AMOL	APS		PPS	
SDBS + NP 30 30: 70	0,758	0,613	0,874	0,584
SDBS + NP 30 50: 50	-	-	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	-	-	0,775	0,677

7 SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Su bazlı kopolimer latekslerin ve bu latekslerden hazırlanan filmlerin özellikleri; emülsiyon polimerlerinin sentezinde kullanılan;

- 1- Değişen noniyonik emülgatör bileşimine (toplam emülgatör miktarı sabit tutularak),
- 2- Emülgatör karışımındaki noniyonik emülgatörün etoksilasyon sayısına,
- 3- Termal başlatıcıya,
- 4- Koruyucu kolloide,

bağlı olarak toplam dört başlık altında araştırıldı. Orijinal latekslerin Brookfield viskozitesi, tane boyutu ve yüzey gerilim özellikleri, filmlerin ise film haline gelebilme, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), film üzerine saf su damlatılarak elde edilen değme açısı, su absorpsiyonu ve UV absorpsanları ölçülerek film oluşturma ve yüzey özellikleri incelendi.

7.1 Latekslerin Katı Madde Miktarları ve Dönüşüm Üzerine Emülgatör Bileşimi, Etoksilasyon Sayısı, Koruyucu Kolloid ve Başlatıcı Etkisi

Sentezlenen 16 lateksin teorik katı madde miktarı % 48,69 olarak sabit tutuldu. Her bir grup çalışma için gravimetrik yöntemle bulunan pratik katı madde miktarları % 48,58-48,61 arasında değişti. Bu sonuçlara göre PVOH içeren örneklerin deneysel katı madde miktarları AMOL içeren örneklere göre kısmen daha fazladır. Polimer taneciklerini çevreleyen PVOH, hidrofilik –OH gruplarına sahip olduğundan lateks içindeki suyu uzaklaştırmak oldukça zordur. PVOH kararlı kılıcısı kullanılarak gerçekleştirilen VAc'ın yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonlarında, özellikle hidrofilik karakterin yüksek olduğu VAc'ça zengin bileşimlerde, tanecik yüzeyine yerleşen PVOH'ün su tutma kapasitesi çok fazladır. Benzer sonuç Berber tarafından da bulunmuştur (Berber, 2005).

VAc ve BuA monomerleri depolama şartları ve saklama süresine bağlı olarak 3 ppm-300 ppm arasında değişebilen miktarlarda inhibitör içermektedirler (Erbil,2000). Reaksiyon ortamında, polimerizasyonu engelleyici bu maddelerin yanı sıra persülfat başlatıcının asidik ortamdaki davranışının da dönüşümü etkilediği bilinmektedir. Persülfat başlatıcıların parçalanması asidik ortamlarda hızlanır APS veya PPS başlatıcıları varlığında ve asidik ortamda, değişen emülgatör bileşimleri, etoksilasyon sayıları ve koruyucu kolloid olarak AMOL veya PVOH kullanılarak gerçekleştirilen kopolimerizasyonlarda, teorik katı madde miktarı ve elde edilen deneysel katı madde miktarlarından hesaplanan % dönüşüm

değerlerinin, genel olarak %99,78-99,84 arasında değiştiği bulundu.

7.2 Latekslerin Brookfield Viskoziteleri, Tane boyutları, Yüzey gerilim, Tg'leri Üzerine Emülgatör Bileşimi, Etoksilasyon Sayısı, Koruyucu Kolloid ve Başlatıcı Etkisi

Yapılan çalışmalardan bulunan sonuçlar aşağıdaki başlıklar altında toplanarak yorumlandı.

1) Değişen noniyonik emülgatör bileşiminin etkisi

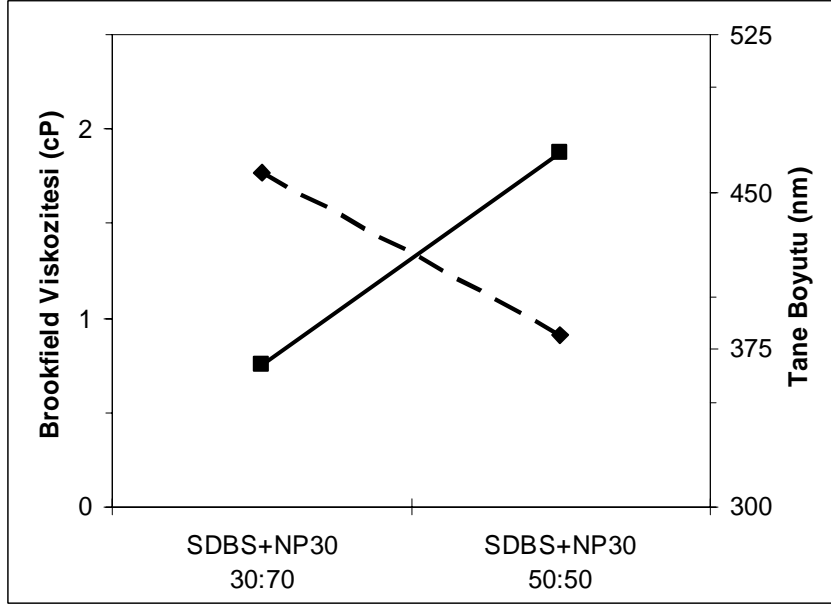
Su bazlı emülsiyon polimerlerinin karakterizasyonunda ilk olarak, polimerizasyon reçetesinde yer alan toplam emülgatör içindeki noniyonik emülgatör bileşiminin etkisi incelendi. Bu etkinin daha belirgin olarak ortaya çıkarılması amacıyla anyonik:noniyonik emülgatör oranı kütlece 30:70 ve 50:50 olarak seçildi. (Anyonik+noniyonik) emülgatör karışımındaki her iki yüzde bileşim noniyonik emülgatörün zincir uzunluğu artırılarak -30 ve 40 mol etoksilatlı nonil fenol kullanılarak- da çalışıldı. Değişen noniyonik emülgatör bileşiminin etkisi; emülgatör karışımında yer alan artan NP 30 ve artan NP 40 yüzdesine bağlı olarak elde edilen veriler iki başlık altında toplandı.

a) Emülgatör Karışımında Artan NP 30 Yüzdesine Göre,

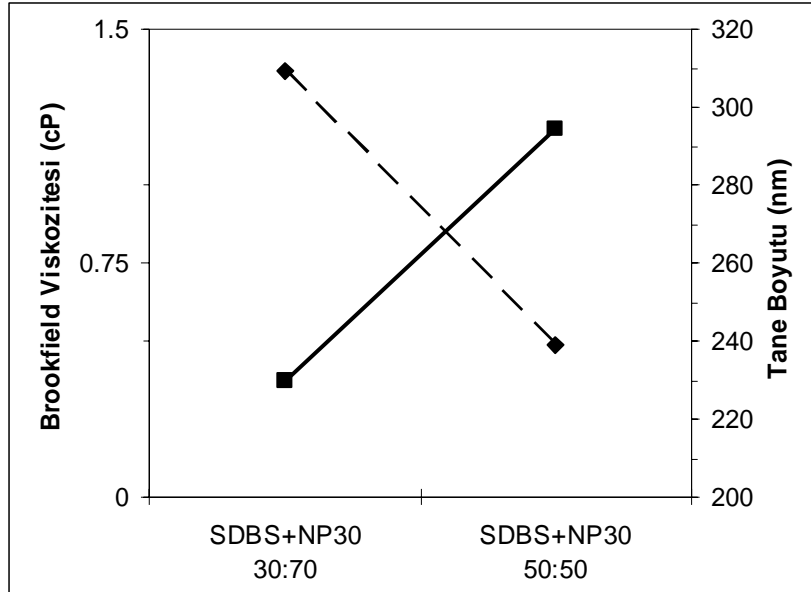
NP 30 yüzdesindeki artışın kopolimer latekslerin özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi, termal başlatıcı olarak APS ve PPS kullanılarak sentezlenen dört lateksin özellikleri karşılaştırılarak yapıldı. Bu seride koruyucu kolloid olarak PVOH kullanıldı.

Toplam emülgatör bileşiminde, NP 30 oranının %50'den %70'e arttırılarak APS varlığında hazırlanan latekslerde; Şekil 7.1 de görüldüğü gibi Brookfield viskozitesinde azalma, partikül büyüklüğünde artma gözlemlendi. Bu seride elde edilen latekslerin dar tane boyut dağılımına sahip olduğu da belirlendi.

Başlatıcı olarak PPS kullanıldığında; toplam emülgatör oranında noniyonik emülgatör bileşiminin %50'den %70'e artması ile elde edilen Brookfield viskozitesindeki azalma ve partikül büyüklüğündeki artma Şekil 7.2 de verildi. Bu serideki latekslerin de dar tane boyutu dağılımına sahip olduğu belirlendi. Bu sonuçlar; PPS varlığında toplam emülgatör miktarında anyonik emülgatör yüzdesinin azalmasıyla kararlı hale gelen kopolimer latekslerin yüzey alanının azaldığını ve tane boyutunun arttığını, viskozitenin de azaldığını gösterdi.

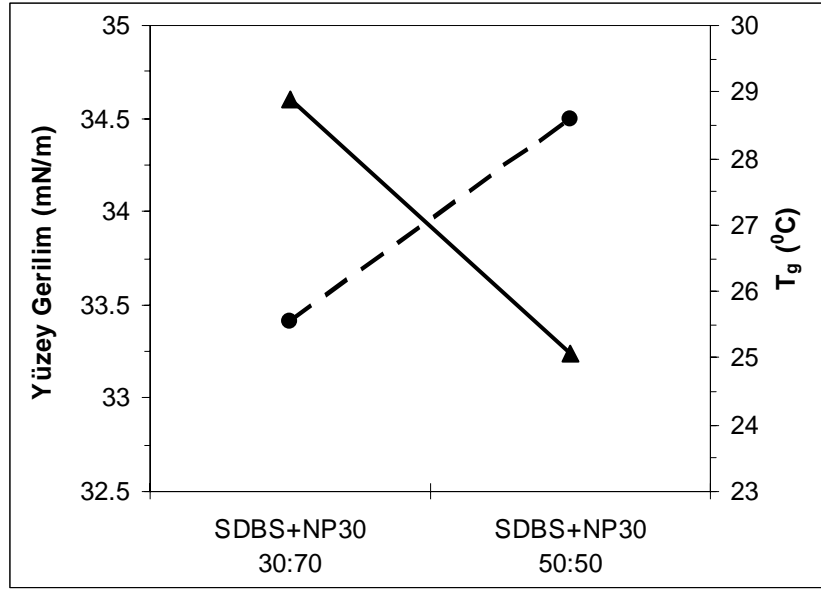


Şekil 7.1 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 30 bileşiminin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (--◆--) üzerine etkisi.



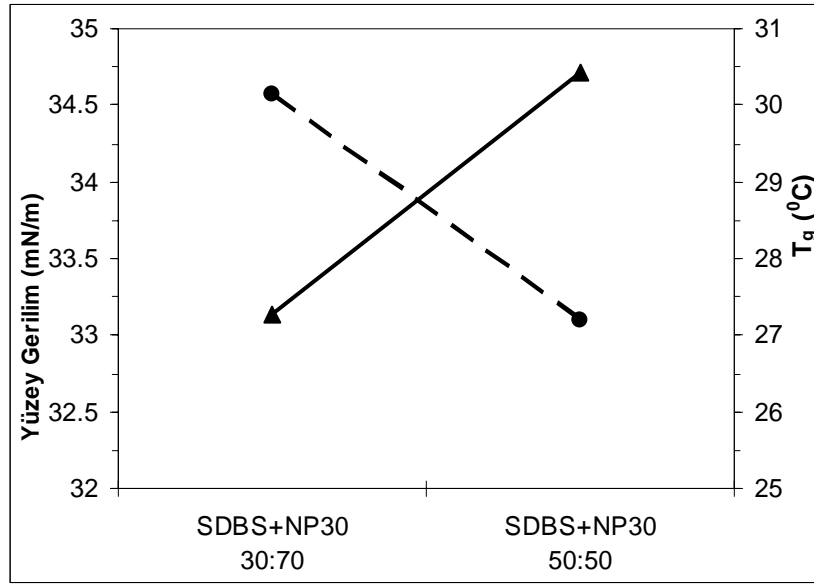
Şekil 7.2 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 30 bileşiminin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (--◆--) üzerine etkisi.

Viskozite ölçümleri, latekslerin reolojik ve akışkan özelliklerini belirleyerek, latekslerin endüstriyel uygulamalarıyla doğrudan ilişkilidirler. French, Brookfield viskozimetresi ile yaptığı çalışmalar doğrultusunda sabit katı madde miktarına sahip latekslerin viskozitelerinin tane boyutuyla değiştiğini; azalan ortalama tane boyutunun viskoziteyi arttırdığını ortaya koymuştur. Lateksler için ortalama tane boyutu azaldığında, polimer taneciklerinin toplam yüzey alanı artar. Latekslerin viskozitesindeki artış da, toplam yüzey alanındaki bu artıştan kaynaklanmaktadır (French, 1958). Dar tane boyu dağılımına sahip latekslerde tanecik boyutu arttığında, komşu taneciklerin yüzeyleri arasındaki ortalama uzaklık artar. Böylece, polimer taneciklerinin diğer taneciklerle etkileşimi azalır ve buna bağlı olarak lateksin viskozitesi azalır (Erbil, 2000). VAc-ko-BuA sistemi için benzer sonuçlar pek çok araştırmacı tarafından da bulunmuştur (Mısra vd., 1979; Vijayendran vd., 1981; Erbil, 2000; Lazaridis vd., 2001; Saraç vd., 2003; Saraç 2004a; Saraç vd., 2006; Kahraman ve Saraç, 2007).



Şekil 7.3 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP30 bileşiminin yüzey gerilim (- ● -) ve camısı geçiş sıcaklığı (▲) üzerine etkisi.

VAc-BuA kopolimerleri için başlatıcı olarak APS kullanılmasıyla, toplam emülgatör bileşimi içindeki NP 30 yüzdesinin %50'den %70'e artmasıyla, camısı geçiş sıcaklığında artma ve yüzey gerilimde azalma gözlemlendi (Şekil 7.3). Başlatıcı olarak PPS kullanılmasıyla, toplam emülgatör bileşimi içindeki NP 30 yüzdesinin %50'den %70'e artmasıyla, camısı geçiş sıcaklığında azalma ve yüzey gerilimde artma gözlemlendi (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 30 bileşiminin yüzey gerilim (- ● -) ve camısı geçiş sıcaklığı (—▲—) üzerine etkisi.

VAc-BuA kopolimerleri her iki başlatıcı varlığında ve emülgatör bileşimi olarak SDBS:NP 30 oranının 50:50 ve 30:70 olduğu toplam dört durum için de yüzey gerilim çok dar bir aralıkta değişti. Bu nedenle hem başlatıcı hem de emülgatör bileşiminin yüzey gerilim sonuçları üzerinde çok fazla etkili olmadığı belirlendi. Bu sonuçlar literatür bulguları ile de uyumludur (Saraç vd., 2003; Saraç 2004; Saraç vd., 2006a; Saraç vd., 2006b).

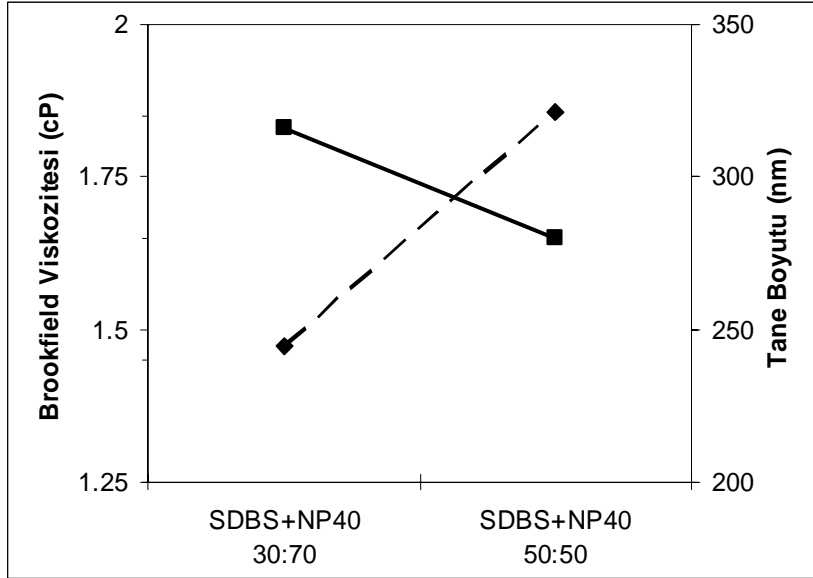
Bir lateksin yüzey gerilimi (serbest yüzey enerjisi), tanecik yüzeyleri ve bu taneciklerin çevresindeki sulu faz arasındaki etkileşimlerin büyüklüğünü (derecesini) termodinamik denge prensipleri ile açıklar. Lateksin sulu fazındaki moleküllerin yüzey gerilimi genellikle halka kopması yöntemiyle belirlenmektedir. Emülsiyon polimerizasyon ürünlerinde yüzey gerilimini düşüren faktörün emülgatör olduğu bilinmektedir. Yüzey gerilim, lateks içindeki serbest emülgatör miktarına bağlıdır ve bu miktardaki artış lateksin yüzey gerilimini azaltacak yönde etki eder. Ancak, polimer tanecikleri üzerine emülgatör adsorbsiyonu lateks içindeki serbest emülgatör miktarını düşüreceğinden, adsorbsiyonun artması ile yüzey geriliminde de artış meydana gelir. Lateksdeki su ve organik fazın yüzeyleri arasındaki bu emülgatör aktivitesi, emülgatör molekülünün yapısı, polarite ve organik fazın diğer moleküler etkileşimleri ile belirlenir. Yüzeyler arası serbest enerjiyi (yüzey gerilimi) belirleyen su ve polimer tanecikleri arasındaki polarite farkı, adsorbsiyonun büyüklüğünü etkileyen başlıca faktördür (Bovey,1965; Erbil, 2000).

Latekslerin sentezinde uygun emülgatör veya emülgatör sistemi seçiminin bir ölçüsü de latekslerin yüzey gerilim verileridir. Hazırlanacak latekslerin son uygulama yerlerine bağlı

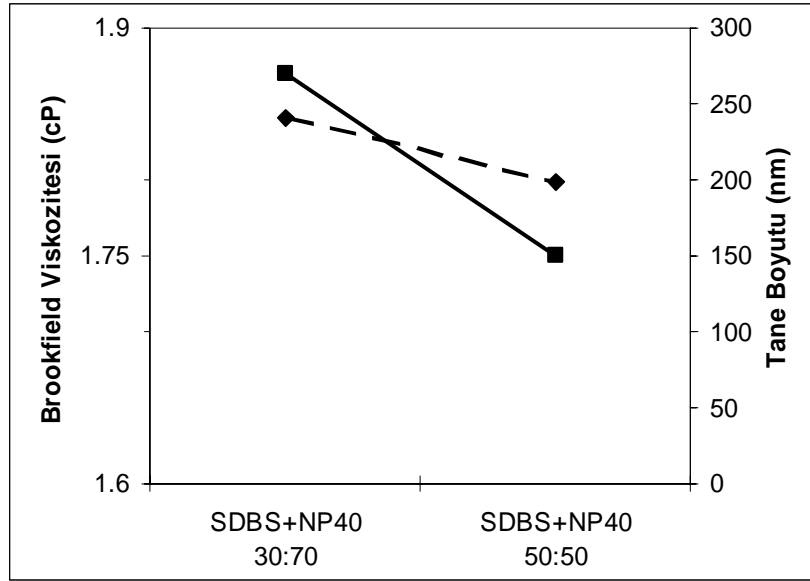
olmakla birlikte genel olarak, suyun yüzey gerilimini düşürmeleri ve orijinal lateksin de düşük yüzey gerilim değerlerine sahip olmaları beklenir/istenir. Hazırlanan latekslerin 24,55-36,22 arasında değişen yüzey gerilimlere sahip olduğu dikkate alındığında bütün latekslerin ıslatıcı yüzey kaplama vb. uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilceği açıktır.

b) Emülgatör Karışımında Artan NP 40 Yüzdesine Göre,

Artan noniyonik emülgatör yüzdesinin etkisinin incelenmesi için, noniyonik emülgatör olarak NP 40'ın kullanıldığı, iki farklı başlatıcıyla elde edilmiş 4 lateksin koloidal özellikleri karşılaştırıldı.



Şekil 7.5 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 40 bileşiminin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (--◆--) üzerine etkisi



Şekil 7.6 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 40 bileşiminin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (--◆--) üzerine etkisi.

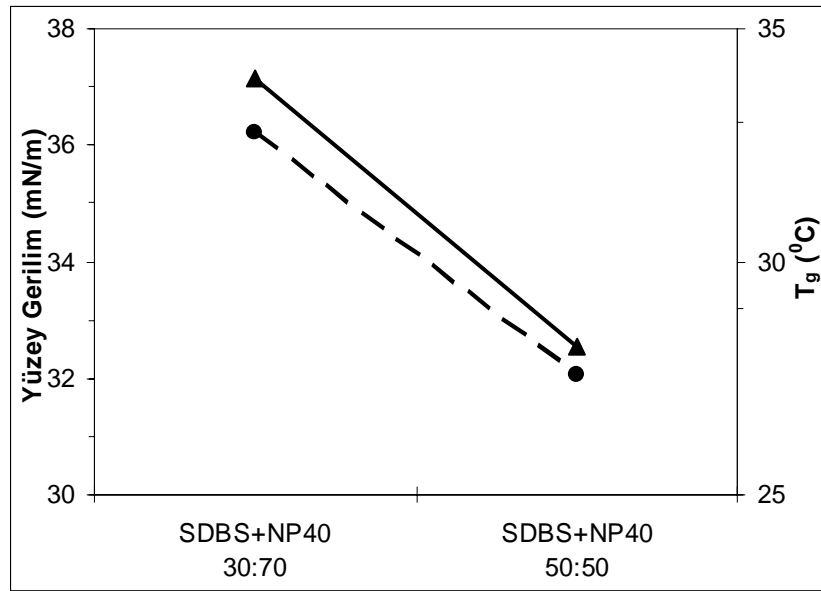
Toplam emülgatör bileşiminde, NP 40 oranının %50'den %70'e arttırılarak APS varlığında elde edilen latekslerde; Şekil 7.5'de görüldüğü gibi Brookfield viskozitesinde artma, partikül büyüklüğünde azalma gözlemlendi.

Grafiklerden Brookfield viskozitesi değerlerinin iki emülgatör bileşimi ve her iki başlatıcı için de, toplam emülgatör bileşiminde azalan anyonik emülgatör %'si ile ters orantılı olarak değiştiği görüldü. Genel olarak APS varlığında elde edilen kopolimerlerin viskoziteleri, PPS ile elde edilenlere göre daha yüksek bulunmuştur. Latekslerin sentezinde APS başlatıcısı kullanıldığında, etoksilasyon derecesinin artmasıyla polimerizasyonda oluşan misellerin hacimlerinde azalma meydana gelir. Böylece birim hacimdeki tanecik sayısının artmasıyla, latekslerin viskozitesi artma ile sonuçlanır.

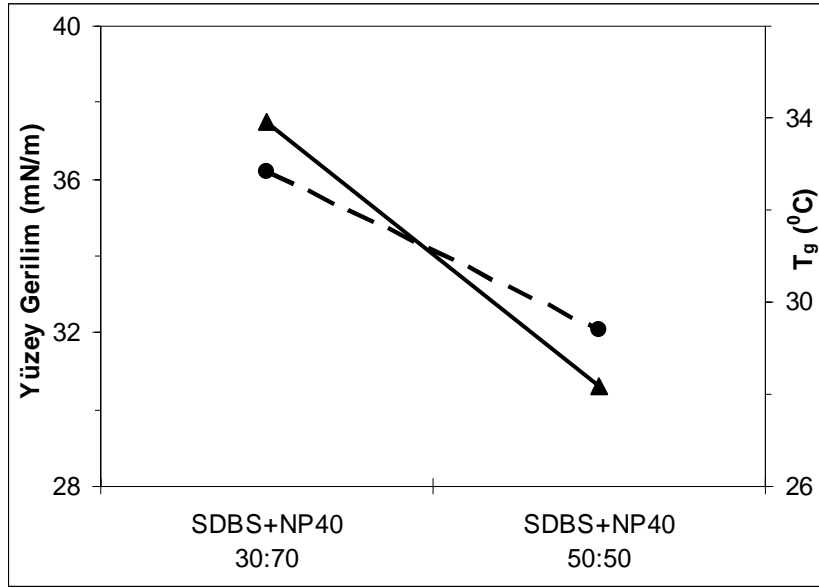
Polimerizasyon sistemi, anyonik ve noniyonik emülgatör karışımı ile kararlı hale getirildiğinde, sistemde NP 40 konsantrasyonu belirgin şekilde yüksek olduğunda, polimerizasyon klasik Smith-Ewart teorisini izlemez. Chern makalesinde St'nin emülsiyon polimerizasyonunda NP 40 ve SDS karışımında NP 40 konsantrasyonunun kütlece %30'dan az olması durumunda Smith- Ewart teorisini izlediğini belirtmiştir. Fakat polimerizasyon sistemi, özellikle NP 40 konsantrasyonu %50'den yüksek olduğu zaman Smith-Ewart teorisinden sapmaktadır. NP 40 sterik kararlılık etkisi sağlamak ve etkileşimli taneciklerin topklanmasını önlemek için yeterince kuvvetli değildir. Bu nedenle Chern, NP 40'ın

anyonik emülgatör ile karıştırılarak kullanılmasını önermiştir. Anyonik ve noniyonik emülgatörler polimerizasyon sisteminin sinerjik etkiler sebebiyle koloidal kararlılığını artırabilir. Sinerjik etkiler koloidal kararlılığı hem elektrostatik hem de sterik mekanizmalar ile sağlarlar. Böylece taneciklerin sınırlı da olsa topaklanma ve çökmesi engellenir. SDS'nin polimerizasyon sistemine az miktarda eklenmesi, tane boyutunu azaltmakta ve geniş tanecik dağılımına sebep olmaktadır.

VAc-BuA kopolimerleri için başlatıcı olarak APS kullanılmasıyla, toplam emülgatör bileşimi içindeki NP 40 yüzdesinin %50'den %70'e artmasıyla, camsı geçiş sıcaklığı ve yüzey gerilim aynı yönde değişti (Şekil 7.7). Başlatıcı olarak PPS kullanılmasıyla, toplam emülgatör bileşimi içindeki NP 40 yüzdesinin %50'den %70'e artmasıyla, camsı geçiş sıcaklığı ve yüzey gerilimde artma gözlemlendi (Şekil 7.8).



Şekil 7.7 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 40 bileşiminin yüzey gerilim (- ● -) ve camsı geçiş sıcaklığı (— ▲ —) üzerine etkisi.



Şekil 7.8 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde NP 40 bileşiminin yüzey gerilim (--●--) ve camı geçiş sıcaklığı (—▲—) üzerine etkisi.

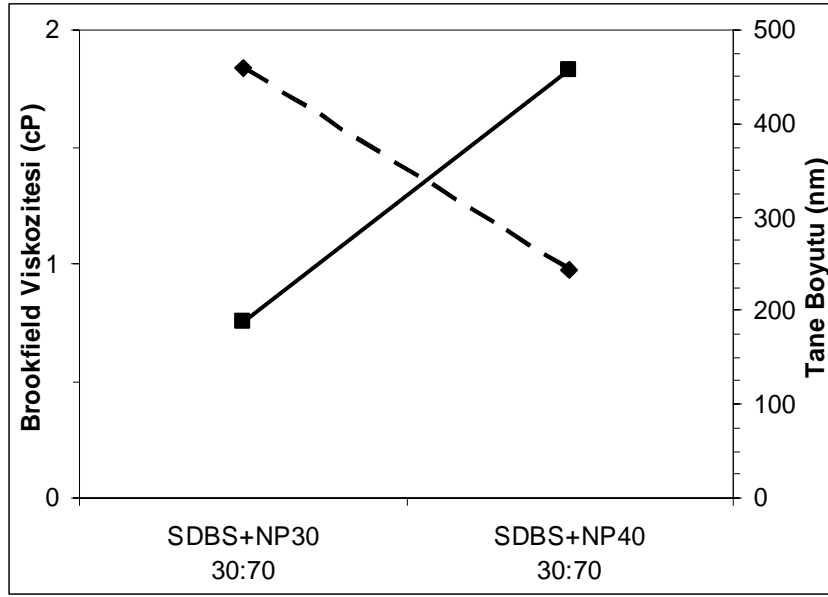
VAc-BuA kopolimerleri her iki başlatıcı varlığında ve emülgatör bileşimi olarak SDBS:NP 40 oranının 50:50 ve 30:70 olduğu toplam dört durum için de yüzey gerilim önceki seriye göre daha geniş bir aralıkta değişti. Bu nedenle hem başlatıcı hem de emülgatör bileşiminin yüzey gerilim sonuçları üzerinde etkili olduğu belirlendi. NP 30'a göre daha uzun zincirli olan NP 40'ın varlığı yüzey gerilimin üzerinde belirgin değişikliğe neden oldu.

2) Emülgatör karışımındaki noniyonik emülgatörün artan etoksilasyon sayısının etkisi

Formülasyondaki noniyonik ve anyonik emülgatör yüzdeleri sabit tutularak, noniyonik emülgatörün etoksilasyon sayısının 10 ile 40 arasında artırılması ile, başlatıcı olarak PPS veya APS nin kullanılması ile hazırlanan 8 lateks 2 seri halinde karşılaştırıldı.

a) Noniyonik – Anyonik Emülgatör Oranı 30:70 olması durumu,

Artan etoksilasyon sayısının etkisinin incelenmesi için, noniyonik-anyonik emülgatör oranı 30: 70 olarak hazırlanan (SDBS+NP30) ve (SDBS+NP 40) anyonik ve noniyonik emülgatör karışımı kullanılarak APS ve PPS başlatıcıları ile 4 lateks elde edildi.



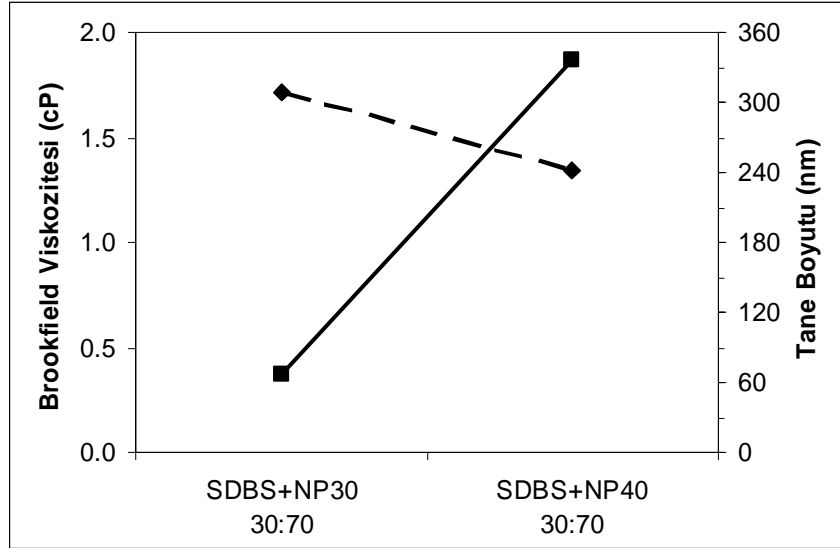
Şekil 7.9 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ile Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (◆) üzerine etkisi

Saraç ve Yıldırım (2006) VAc ve BuA'nın emülsiyon polimerizasyonunda noniyonik emülgatörün etoksilasyon sayısındaki artışın etkisi üzerine çalışmıştır. Bu çalışmada başlatıcı olarak APS kullanılması ile artan etoksilasyon sayısı ile lateksin viskozitesi belirgin bir şekilde artmakta, buna karşılık PPS başlatıcı varlığında artan etoksilasyon sayısı ile viskozite çok fazla olmasa da azalmaktadır.

Benzer sonuçlar; emülgatör bileşiminin kütlece aynı olduğu ancak etoksilasyon sayısının artması ve iki farklı başlatıcı kullanılması durumunda da gözlemlendi. Şekil 7.9 ve Şekil 7.10 'da anyonik:noniyonik emülgatör oranı kütlece 30:70 kullanılması durumunda APS ve PPS varlığında sentezlenen emülsiyon kopolimerlerinin Brookfield viskoziteleri ile tane boyutları arasındaki ilişki verildi. Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'dan iki termal başlatıcının lateksler üzerine etkileri de görülmektedir.

Noniyonik yüzey aktif maddelerin etkileri genel olarak, sadece sterik kararlılık mekanizması göstermeleri sebebiyle, kararlı lateks taneciklerinin sentezlenmesinde belirgin farklılıklar göstermektedir. Fakat sadece iyonik yüzey aktif maddelerden meydana gelen düşük tane yüzeyi yük yoğunluğu özelliği, noniyonik yüzey aktif maddeler ile kararlı hale getirilen emülsiyon polimerizasyonunu önemli şekilde geliştirmiştir. Tanecik topaklanmasının sınırlanması, tane çekirdeklenmesinde ve tane oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle, genellikle geniş tane boyutlarında lateks ürünleri sağlanmaktadır. Bu durum

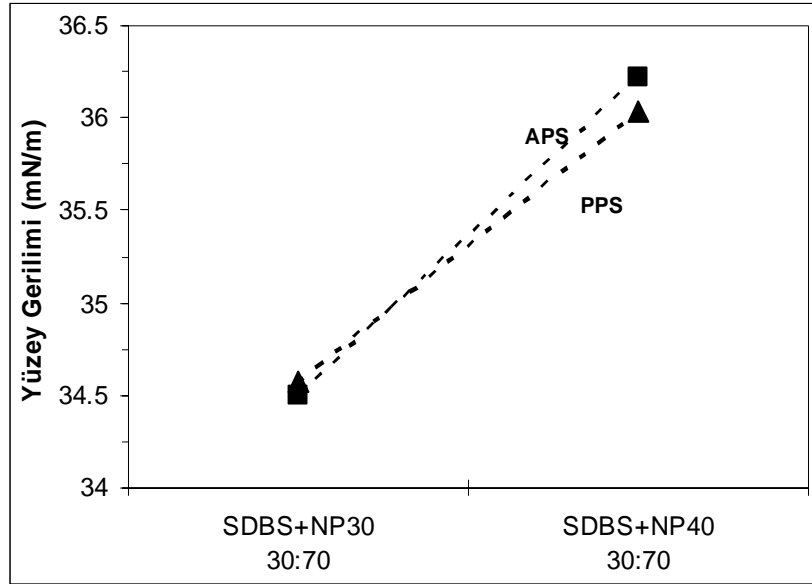
emülsiyon polimerizasyonu sırasında, kolloidal kararlılığın yeterli şekilde sağlanmasında, statik ve elektrostatik kararlılık mekanizmasının meydana getirdiği sinerjik etkilerin önemini göstermektedir.



Şekil 7.10 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (◆) üzerine etkisi (30:70 emülgatör oranı için)

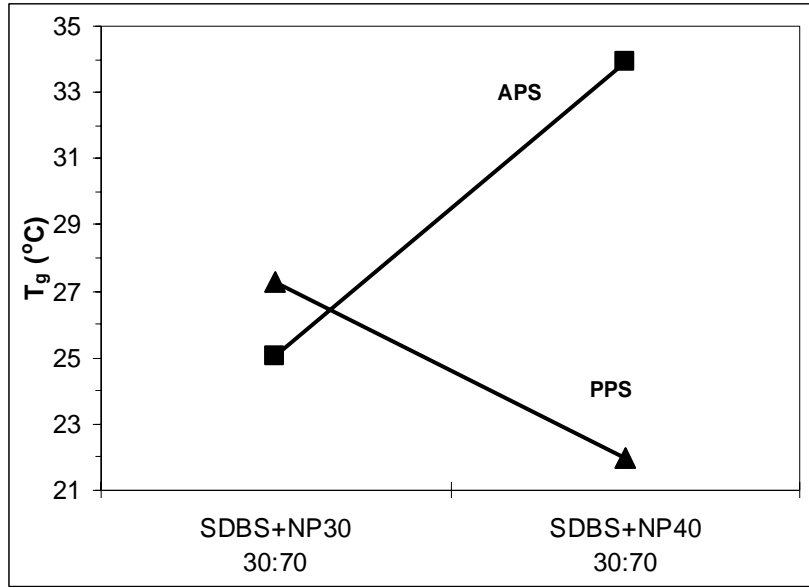
Anyonik+noniyonik emülgatör karışımı kullanılarak APS ve her iki koruyucu kolloid varlığında hazırlanan VAc-ko-BuA latekslerinin Brookfield viskoziteleri, noniyonik emülgatördeki artan EO ünitesine bağlı olarak arttı, buna karşılık tane boyutu ve tane boyutu dağılımında azalma ile sonuçlandı. Bu monomer sisteminde sadece noniyonik emülgatör kullanıldığı ve EO birimlerinin oluşturduğu zincir uzunluğundaki artma tane boyutunu azaltmakta ancak ortalama tane boyutu 300 nm'den küçük olmamakta ve geniş tane boyut dağılımlı lateksler elde edilmektedir (Saraç, 1998). Anyonik emülgatör SDBS'in belirli bir miktarının sisteme eklenmesi ile lateks partiküllerinin sayısı belirgin bir şekilde artar, buna karşılık üretilen lateksin partikül boyutu da azalır. Emülgatör karışımındaki anyonik emülgatör bileşiminin artması, hem elektrostatik hem de sterik stabilizasyonla sağlanır, sinerjetik etkiler yoluyla da büyük ölçüde geliştirilebilir. Bu arada az da olsa çökme işlemi geciktirilir. Bu hareket lateks partiküllerinin sayısını önemli ölçüde artırır ve de verilen yarı-sürekli prosesle hazırlanan VAc-ko-BuA latekslerinin son partikül boyutunu azalttı. Bu etki hem etoksilasyon sayısının artması hem de noniyonik emülgatör bileşiminin artması durumunda bulundu (Şekil 7.1, 7.2, 7.6, 7.9, 7.10).

Anyonik emülgatörler oldukça küçük partiküllerin hazırlanması için kullanılır. Anyonik+noniyonik emülgatör karışımları ise dengelenmiş özellikleri sağlamada etkilidirler. Partikül yüzeyine emülgatör adsorpsiyonu, polimer yüzeyinin polaritesinin artması ile azalır. Dispersiyonunun artması, polar, yönlenmiş ve hidrojen bağlarının etkileşimlerine bağlı olarak emülgatör molekülleri polimer-sıvı ara yüzeyinde adsorplanır. Emülgatör molekülleri, molekülün polar kısmında daha büyük bir etkileşim olması sonucu iki boyutlu düzenlenebilir. Böylelikle daha az miktarda emülgatör poli(VAc) yüzeyinin oluşumunu için harcanabilir ki toplam yüzey alanının artmasına ve partikül boyutunun azalmasına yardım eder (Lovell, vd., 1997; Erbil, 2000; Chen, 1997; Chern, vd., 1997). Bu nedenle yüksek viskoziteli, düşük tane boyutlu ve dar tane boyut dağılımlı VAc-ko-BuA lateksler hazırlamak için anyonik+noniyonik emülgatör karışımı kullanılmalıdır.



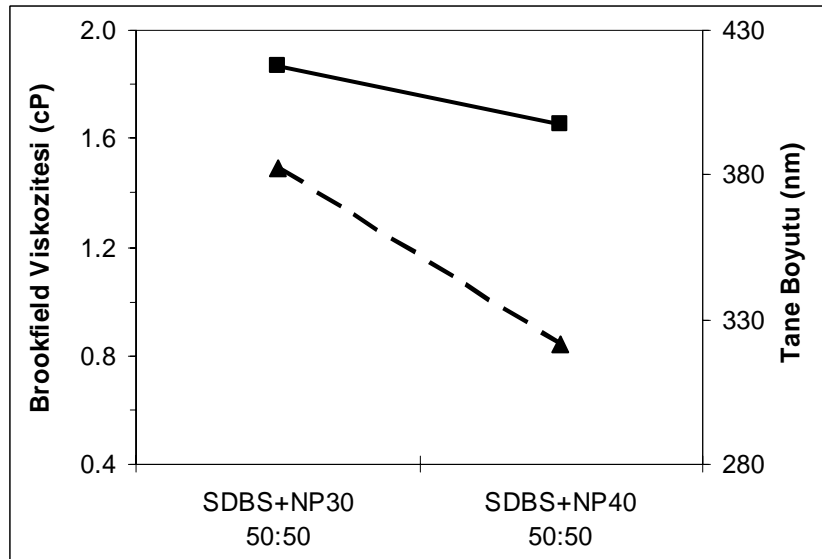
Şekil 7.11 PVOH varlığında kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ve başlatıcının yüzey gerilim (--●--) üzerine etkisi. (30:70 emülgatör oranı için)

Anyonik+noniyonik emülgatör karışımı kullanılarak PVOH ve her iki başlatıcı varlığında hazırlanan VAc-ko-BuA latekslerinin yüzey gerilimleri , noniyonik emülgatördeki artan EO sayısının 30 dan 40 a artmasıyla arttı (Şekil 7.11).

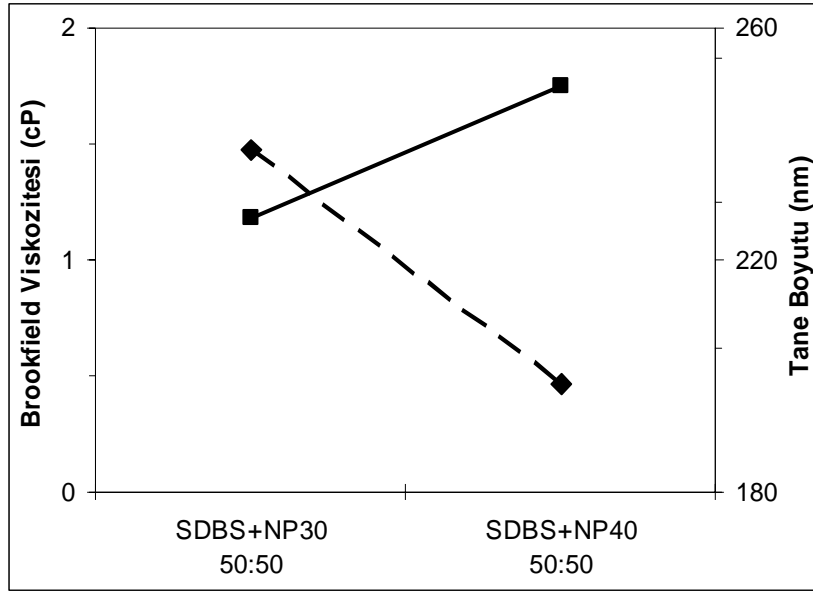


Şekil 7.12 PVOH varlığında kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ve başlatıcının camı geçiş sıcaklığı değişimi (30:70 emülgatör oranı için)

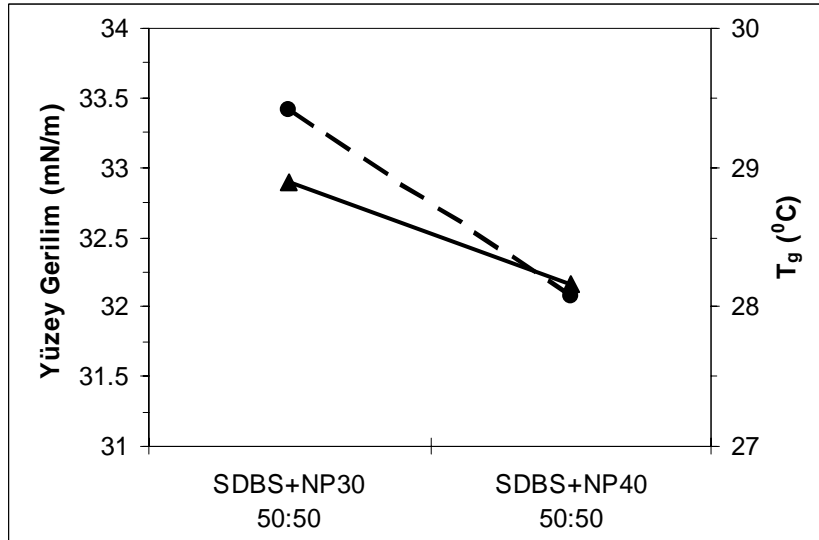
b) Noniyonik – Anyonik Emülgatör Oranı 50:50 olması durumu



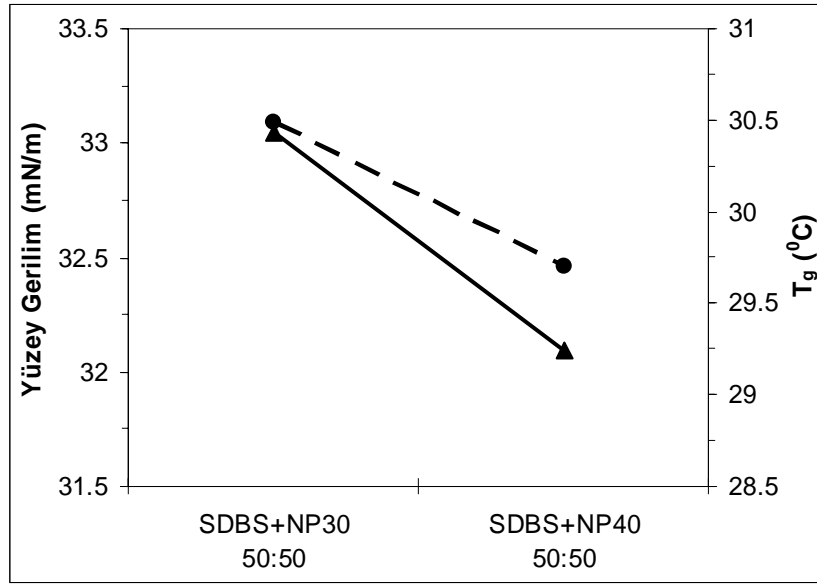
Şekil 7.13 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ile Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (---▲---) üzerine etkisi (50:50 emülgatör oranı)



Şekil 7.14 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ile Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (--◆--) değişimi. (50:50 emülgatör oranı için)



Şekil 7.15 APS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ile yüzey gerilim (--●--) ve camı geçiş sıcaklığı (__▲__) değişimi. (50:50 emülgatör oranı için)

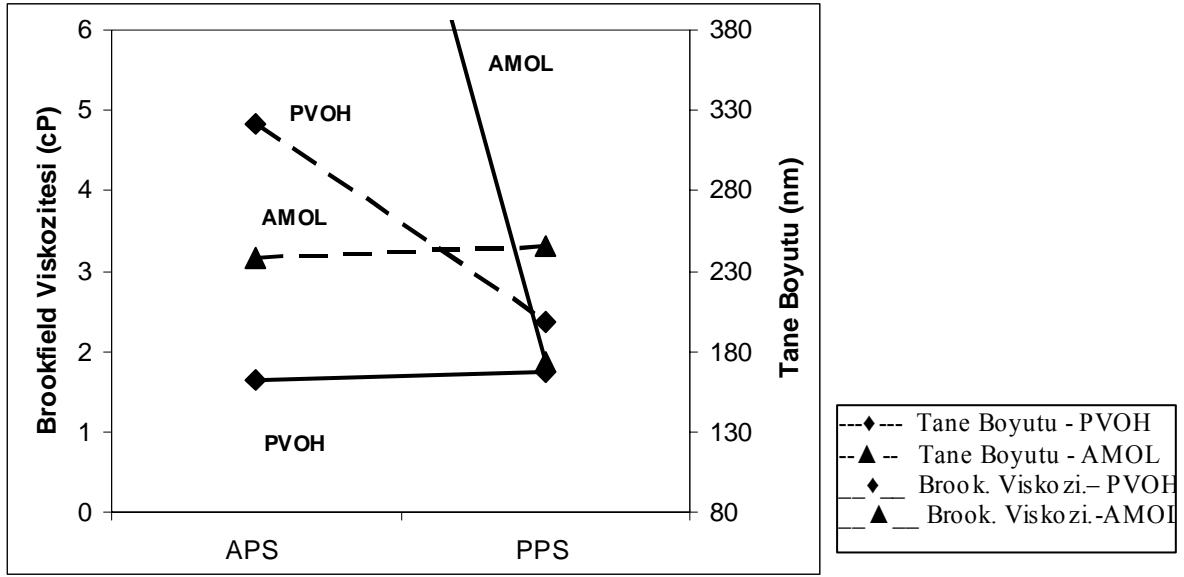


Şekil 7.16 PPS ve PVOH varlığında sentezlenen kopolimer latekslerde artan EO ünitesi ile yüzey gerilim (--●--) ve camısı geçiş sıcaklığı (▲) değişimi. (50:50 emülgatör oranı için)

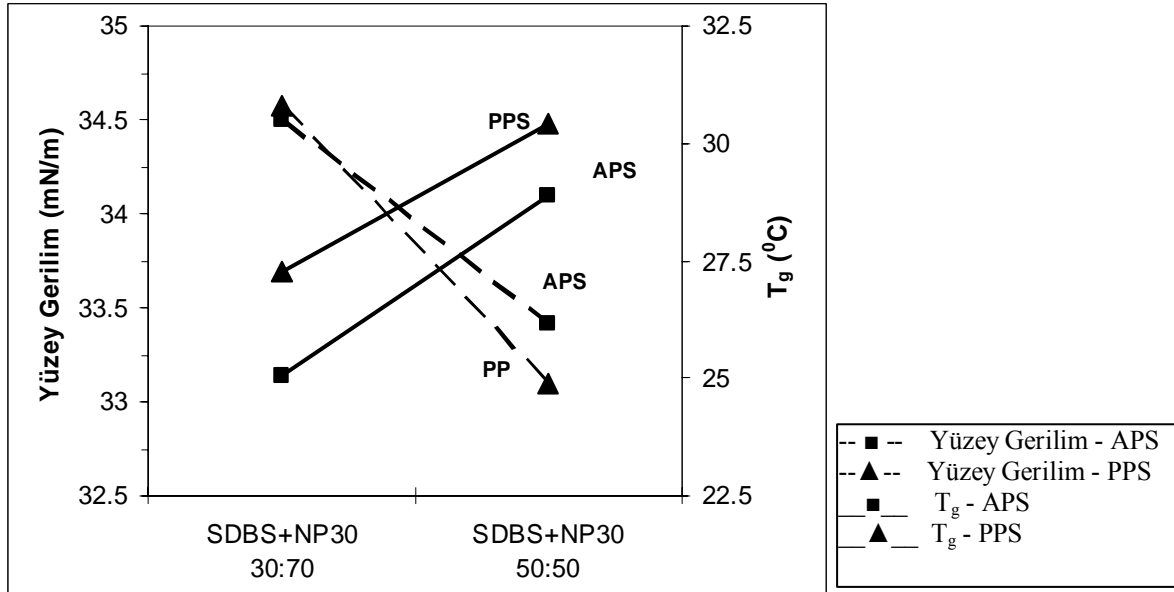
50:50 bileşimde anyonik+noniyonik emülgatör karışımı kullanılarak PVOH ve her iki başlatıcı varlığında hazırlanan VAc-ko-BuA latekslerinin, noniyonik emülgatördeki EO sayısının 30 dan 40 a artmasıyla, yüzey gerilimleri ve camısı geçiş sıcaklıklarında azalma gözlemlendi (Şekil 7.15 – 7.16).

3) Başlatıcı Ve Koruyucu Kolloid Etkisi

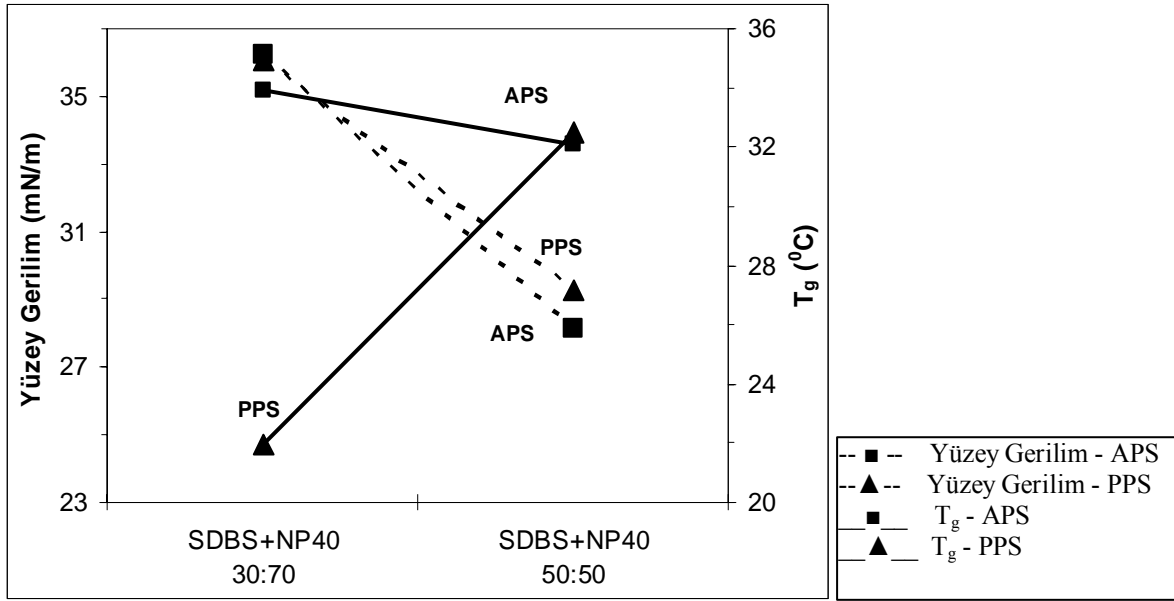
Bazı suda çözünebilen polimerler, örnek olarak polivinil alkol ve hidroksietil selüloz genel olarak vinil asetat bazlı emülsiyon polimerizasyonlarının kararlılığında koruyucu kolloid olarak kullanılmaktadır. Suda çözünebilen polimer zincirleri üzerine hidrofobik VAc'ın graflaşma reaksiyonu, ampifilik graft kopolimer zinciriyle sonuçlanmaktadır. Bu da sürekli olarak su fazında, kararlı tanecik çekirdeklenmesinin oluşumuna neden olur. Fakat polimerizasyon sırasında, tanecik yüzeyinin kolloidal kararlılığı üzerine, suda çözünebilen polimer moleküllerinin adsorpsiyonunun katkısı gerekmez. Bu, VAc bazlı lateks ürünleri laminasyon, yapıştırıcı ve yüzey kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır.



Şekil 7.17 Hazırlanan kopolimer latekslerin koruyucu kolloid ve başlatıcıya bağlı olarak Brookfield viskozitesi ve tane boyutu değişimi. (SDBS + NP40 50:50 emülgatör oranı için)



Şekil 7.18 PVOH varlığında hazırlanan kopolimer latekslerin değişen emülgatör bileşimi ve başlatıcıya bağlı olarak yüzey gerilim ve camsı geçiş sıcaklığı değişimi. (NP 30 için)



Şekil 7.19 PVOH varlığında hazırlanan kopolimer latekslerin değişen emülgatör bileşimi ve başlatıcıya bağlı olarak yüzey gerilim ve camsı geçiş sıcaklığı değişimi (NP 40 için)

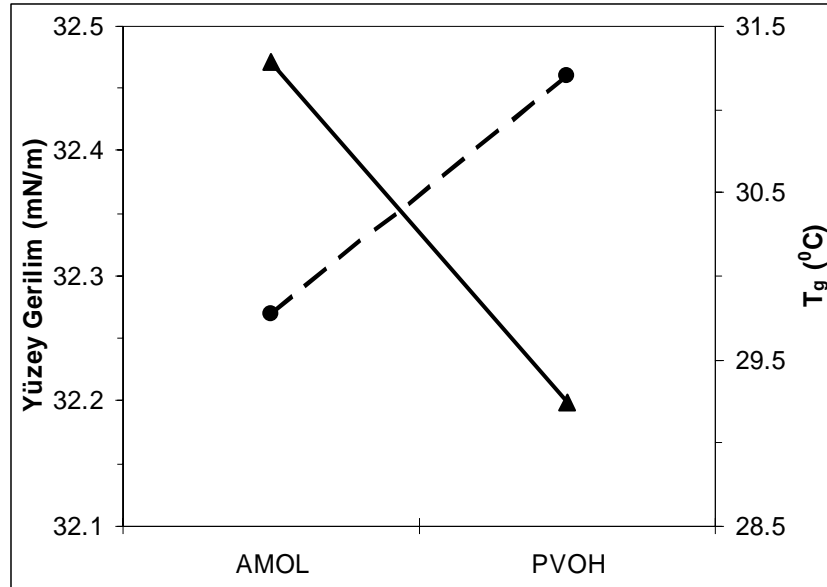
Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristalin erime sıcaklığı (T_e), polimerleri ve kopolimerleri ısısal olarak karakterize eden iki önemli özelliktir. VAc ve BuA homo- ve ko-polimerlerine ait camsı geçiş sıcaklıkları, kopolimer sentezinde kullanılan emülgatör bileşimine, EO zincir uzunluğuna, başlatıcıya ve koruyucu kolloide bağlı olarak Şekil 7.18-7.19'de verildi.

Kopolimer latekslerin ölçülen T_g 'ları; Fox eşitliği'nden (Eşitlik 7.1) hesaplanan teorik değerle karşılaştırıldığında, lateksin sentezinde kullanılan emülgatör sistemine bağlı olmakla birlikte 21,52-33,93 arasında değiştiği için 36,72 teorik değerine yaklaştığı belirlendi. Teorik değere en yakın sonuçlar SDBS+NP40 emülgatör sisteminin 30:70 oranında olduğu APS ve PVOH kullanılarak sentezlenen latekslerde bulundu. Bu da sentezlenen tüm örneklerin çekirdek-kabuk yapısında taneciklere sahip latekslerden olduğunun bir diğer kanıtıdır. Fox eşitliği, özellikle çekirdek-kabuk partikül yapısına sahip (VAc-BuA gibi sert kabuk-yumuşak çekirdek veya sert çekirdek-yumuşak kabuk) kopolimerler için uygulanır.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_a}{T_{ga}} + \frac{w_b}{T_{gb}} \quad (7.1)$$

Bu eşitlikte; T_g , T_{ga} ve T_{gb} sırasıyla kopolimerin, monomer a monomer b'nin homopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarını göstermektedir. w_a ve w_b ise sırasıyla a ve b monomerlerinin ağırlık fraksiyonlarını temsil eder.

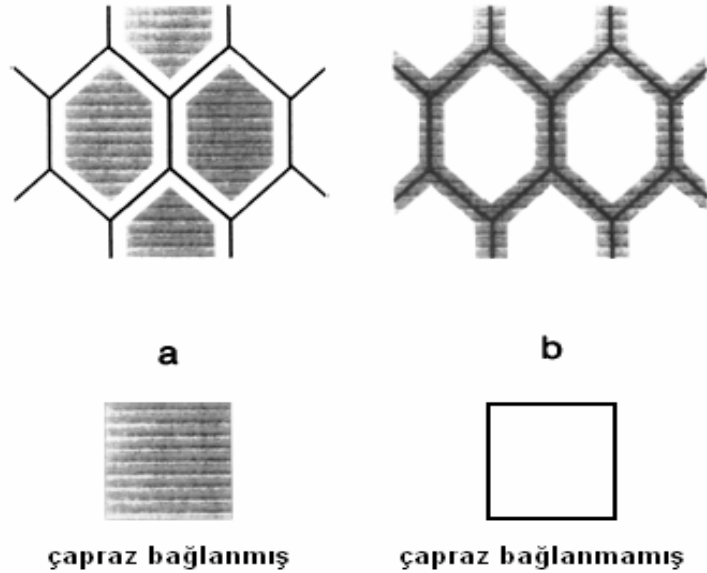
Düşük molekül ağırlıklı AMOL içeren kopolimerin hemen hemen tamamının T_g değerleri, yüksek molekül ağırlıklı PVOH içeren kopolimerlerin T_g değerlerinden daha yüksektir. AMOL içeren latekslerin film oluşturması sırasında çapraz bağlanma meydana gelmektedir. Çapraz bağlanmayı meydana getiren kısa AMOL zincirlerinin uç gruplarındaki fonksiyonlu gruplardır. Bu çapraz bağlı yapılar kopolimerlerin T_g 'larını arttırmaktadır. Pichot'un bir çalışmasında, N-metilol akrilamid molekülü için film oluşumu sırasında meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonları verilmektedir (Pichot,1989). Bu reaksiyonlar oligomerik yapıda hazırlanan AMOL için de literatürde verildi (Berber, 2005). AMOL için de yazılabilen bu reaksiyonlar, AMOL'ün kendi molekülleri arasında meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonlarıdır. Ayrıca, çapraz bağlanma reaksiyonları AMOL ve PVAc zincirleri arasında da meydana gelir. Bu reaksiyonlar sonunda AMOL hidrofilik gruplarını kaybeder, su ve mekanik direnci yüksek (PVOH'a göre) örgü yapılı filmler elde edilir. Kopolimer filmlerin kuruması sırasında da AMOL'ün çapraz bağlanması sonucu T_g si yüksek lateks filmler oluşmaktadır. Buna karşılık PVOH ise VAc ile polimerizasyonu sırasında kısmen graflaşması nedeniyle reaksiyon sırasında yapıya bağlanmaktadır (Finch, 1973).Şekil 7.20 deki sonuçlar literatürle uyumludur.



Şekil 7.20 Emülgatör bileşimi SDBS:NP 40 50:50 oranında PPS varlığında hazırlanan kopolimer latekslerin değişen koruyucu koloid PVOH ve Amol e bağlı olarak yüzey gerilim (--●--) ve cam geçiş sıcaklığı (—▲—) değişimi.

Sulu dispersiyonlardan izole edilmiş taneciklere sahip lateks filmlerinde homojen ağların olması oldukça ender görülen bir durum olmakla birlikte, emülsiyon polimerlerinin çapraz

bağlanması ağ yapılara yol açan durumlar yaratır. Şekil 7.21'de verilen ağ oluşum modellerinin iki limit durumu lateks filmlerinde meydana gelen olayı yansıtabilir: herhangi bir çapraz bağlanma olmaksızın ön-çapraz bağlanmış taneciklerden filmlerin oluşumu Şekil 7.21a'da, hidrofilik iki fonksiyonlu monomerlerin film oluşumu sırasında yada sonrasında çapraz bağlı taneciklerinden çapraz bağlanmamış filmlerin oluşumu Şekil 7.21b'de gösterildi. BuA ve reaktif monomer olan N-(bütoksimetil)akrilamidin emülsiyon kopolimerizasyonu Şekil 7.21a'ya göre ön-çapraz bağlanmış taneciklerin oluşturduğu filmlerle sonuçlanır. BuA'nın benzer kopolimerleri ve reaktif monomer N-metilol akrilamid (AMOL), ki AMOL BuA'tan daha yüksek polaritelidir, ile kopolimeri farklı T_g 'ye sahip iki bileşenli ve ikili faz yapıları filmlerinin oluşmasına yol açar. Bu fazlar; orijinal partiküllü BuA'ça zengin bir faz ve tanecikler arası çapraz bağlanmanın olduğu AMOL'ce zengin bir fazı içerir ki bu da Şekil 7.21b'de gösterildiği gibi homojen olmayan bir ağ yapıyı ifade eder (Zosel, 1994). Oligomerik AMOL varlığında hazırlanan VAc-ko-BuA lateksleri açıklanan mekanizma nedeniyle PVOH'lü kopolimer latekslerden daha yüksek su dayanımına sahiptir ve daha yüksek T_g değerleri verir. Böylelikle PVOH'lü latekslerin zayıf olan su dirençleri de artırılmış olur.



Şekil 7.21 Amol/PVOH içeren lateks filmlerde ağ yapıları: a) çapraz bağlanmış partiküllerden oluşan film. b) partikül içi çapraz bağlanma ile oluşan film.

7.3 Film Üzerine Saf Su Damlatılarak Elde Edilen Değme Açısı, Su Absorbsiyonu ve UV Absorbansları

Su bazlı emülsiyon polimerleri, su dayanımları zayıf olan polimerler olarak özellikle hidrofilik karakterleri ile tanımlanır. Lateks filmlerin % su absorpsiyon derecesi ve değme açıları, hidrofobikliğin karakterize edilmesi için iki önemli parametredir. Latekslerden hazırlanan filmler üzerine saf su damlatılarak goniometreden okunan değme açıları ve % su absorpsiyonları Çizelge 7.1'de verildi. Bu değerler yardımıyla hazırlanan filmlerin hidrobofik-hidrofilik karakterleri belirlendi. Artan EO zinciri ve APS başlatıcısı kullanılması ile elde edilen latekslerden hazırlanan filmlerin daha kısa zincirli emülgatörler ile hazırlananlara göre hidrofilik karakterinin arttığı belirlendi. Genel olarak latekslerin yüzey gerilim değerleri de hidrofilikliğin bir ölçüsü olduğundan bu latekslerin yüzey gerilim değerleri de diğerlerine göre daha yüksek bulundu.

Lateks filmlerin % su absorpsiyon sonuçları da genel olarak değme açıları ile orantılı ve uyumlu sonuçlar verdi. Su absorpsiyonu yüksek olan filmlerin değme açılarının da arttığı belirlendi.

Çizelge 7.1 Lateks filmlerin su absorpsiyonu – değme açısı ilişkisi

	% su Absorbsiyonu	Değme Açısı (θ)	% su Absorbsiyonu	Değme Açısı (θ)
PVOH	APS		PPS	
SDBS + NP30 30: 70	24,96	57,69	21,72	41,07
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	20,95	51,34	25,08	59,96
SDBS + NP30 50: 50	22,43	50,55	-	-
SDBS + NP 40 30: 70	-	-	21,18	68,12
SDBS + NP 40 50: 50	24,09	64,05	17,08	15,62
AMOL	APS		PPS	
SDBS + NP 30 30: 70	23,53	69,44	24,37	71,75
SDBS + NP 30 50: 50	-	-	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	-	-	22,10	59,86

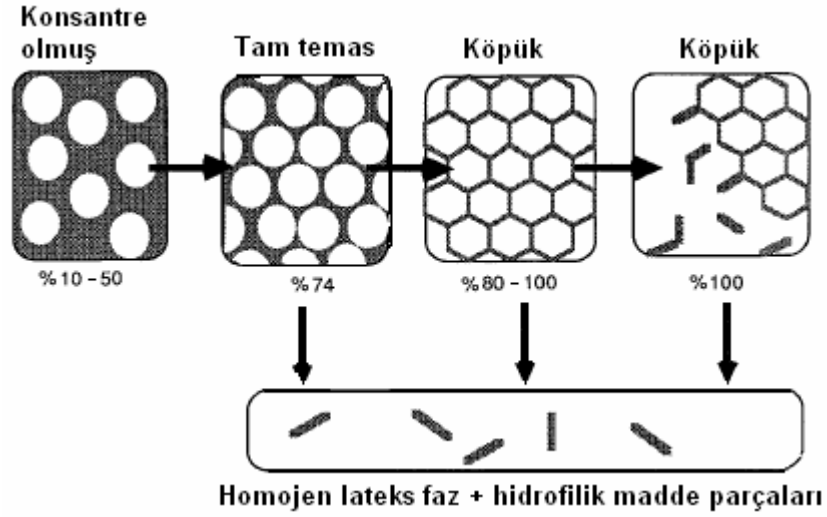
Su absorpsiyonu ile latekslerin tane boyu arasında da bir ilgi kurulmuş ve Çizelge 7.2 de verilen sonuçlardan da görüldüğü gibi tane boyunun artması ile lateksin yüzey alanının artmasına paralel olarak su absorpsiyonu da artmıştır.

Çizelge 7.2 Lateksin tane boyutu-su absorpsiyonu ilişkisi

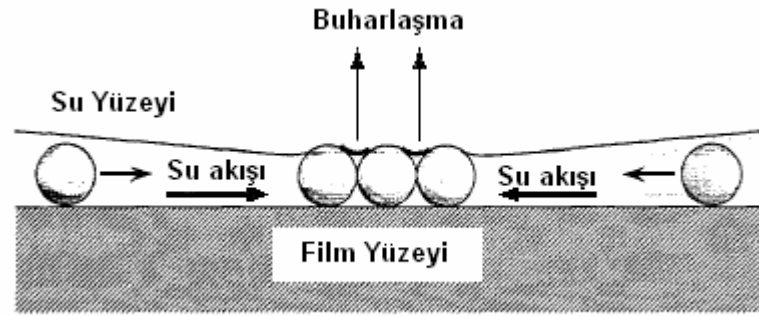
	%su Absorpsiyonu	Tane Boyutu (nm)	%su Absorpsiyonu	Tane Boyutu (nm)
PVOH	APS		PPS	
SDBS + NP30 30: 70	24,96	459,6	21,72	309,1
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	20,95	208,2	25,08	480,1
SDBS + NP30 50: 50	22,43	382,0	-	-
SDBS + NP 40 30: 70	-	-	21,18	241,0
SDBS + NP 40 50: 50	24,09	321,3	17,08	198,7
AMOL	APS		PPS	
SDBS + NP 30 30: 70	23,53	293,4	24,37	233,5
SDBS + NP 30 50: 50	-	210,3	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	-	238,0	22,10	245,5

Latekslerden filmlerin hazırlanması sırasında yapısal dönüşüm Şekil 7.22'de ve filmin kuruması sırasında taneciklerin yüzeye bağlanması Şekil 7.23'de gösterildi.

Latekslerden hazırlanan çatlaksız yüzeyli filmlerin büyük bir kısmı oldukça şeffaf (transparency), bazıları ise yarı-şeffaf görünümlüydü. Filmlerin; mikro yapılarına ya da mikro-heterojenliklerine, kalınlıklarına ve su içeriklerine bağlı olarak şeffaflıklarının da değiştiği belirlendi. Lateks filmlerin şeffaflığı, homojen çözeltinin yayılıp kuruması sırasında yeni oluşan filmlerin film kalınlığının düşük olduğu kısımlardaki mikro-heterojen yapılar nedeni ile değişiklik gösterir. Filmlerin şeffaflığının belirlenebilmesi UV spektrofotometresinde 500 nm'de absorbans ya da % transmitansları ölçülerek yapılır. (Feg, vd., 1997; Zou, vd., 2005).



Şekil 7.22 Bir lateks filmin kuruma sırasında yapısal dönüşümü. (Chevalier vd., 1992)



Şekil 7.23 Film yüzeyine partikül bağlanmasının şematik gösterimi ve daha hızlı buharlaşma bölgelerinde su akışıyla moleküler düzenlenme (Keddie, 1997).

Orijinal latekslerden kalıplara ~1 mm kalınlığında dökülen filmler, oda sıcaklığında vakumda 1 hafta kurutularak hazırlandı. Zou vd. nin verdiği bilgilere göre hazırlanan filmlerin, Eşitlik 7.2'den hesaplanan şeffaflık oranları (TR) ve tane boyutları Çizelge 7.3'de verildi (Zou, vd., 2005).

$$TR = 10^{(-A/d)} \quad (7.2)$$

Eşitlikte: TR, 1 mm kalınlığındaki filmin 500 nm deki şeffaflık oranı; A, lateks filmin 500 nm'de ölçülen absorbanı; d ise mm cinsinden lateks filmin kalınlığını ifade eder.

Çizelge 7.3 Lateks filmlerin tane boyutu-şeffaflık oranı ilişkisi

	500 nm			
	Tane Boyutu (nm)	Şeffaflık Oranı (TR)	Tane Boyutu (nm)	Şeffaflık Oranı (TR)
PVOH	APS		PPS	
SDBS + NP30 30: 70	459,6	0,13	309,1	0,17
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	208,2	0,30	480,1	0,12
SDBS + NP30 50: 50	382,0	0,14	-	-
SDBS + NP 40 30: 70	244,5	0,27	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	321,3	0,18	198,7	0,33
AMOL	APS		PPS	
SDBS + NP 30 30: 70	293,4	0,19	233,5	0,29
SDBS + NP 30 50: 50	-	-	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	-	-	245,5	0,28

Bulunan sonuçlara göre şeffaflık oranı değerlerinin % 12,0 ile % 33,0 arasında değiştiği bulundu. Lateks filmlerin şeffaflık oranı, bazı kullanım alanları için oldukça önemlidir. Şeffaflık oranı, genellikle tane boyutu dağılımı ve taneciklerin bir araya toplanma eğilimi gibi faktörlerden etkilenmektedir. Tane boyutu arttıkça TR'nin azaldığı bulundu. Bu sonuç literatürle de uyumludur (Zou, vd., 2005).

Kiparissides vd.1980'de yaptıkları çalışmada 350-700 nm dalga boyunda %0,2-0,04 oranında seyreltilmiş lateksin absorbanlarını ölçmüş ve elde edilen değerlerin partikül boyutu ile orantılı olduğunu belirtmiştir. Bu çalışma temel alınarak %0,243 konsantrasyonuna seyreltilen örneklerin 350 nm deki absorbanları ölçüldü ve sonuçlar tane boyutu ile karşılaştırılarak Çizelge 7.4'de verildi. 1/Absorbans değerindeki artışa paralel olarak tane boyunda da artma meydana geldi.

Çizelge 7.4 % 0.243 Seyreltilmiş latekslerin tane boyutu- 1/absorbans ilişkisi

	% 0.243 konsantrasyonuna seyreltilmiş örnekler			
	1/Absorbans (350 nm)	Tane boyutu (nm)	1/Absorbans (350 nm)	Tane boyutu (nm)
PVOH	APS		PPS	
SDBS + NP30 30: 70	1,709	459,6	1,325	309,1
SDBS+ NP10+ NP30 33:33:34	0,967	208,2	1,904	480,1
SDBS + NP30 50: 50	1,652	382,0	-	-
SDBS + NP 40 30: 70	1,271	244,5	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	1,354	321,3	0,909	198,7
AMOL	APS		PPS	
SDBS + NP 30 30: 70	1,319	293,4	1,144	233,5
SDBS + NP 30 50: 50	-	-	-	-
SDBS + NP 40 50: 50	-	-	1,291	245,5

8 SONUÇLAR

Endüstriyel öneme sahip vinil asetat/bütül akrilat monomerlerinin sabit 85:15 oranında, koruyucu kolloid olarak oligomerik N-metilol akrilamid (Amol) veya poli(vinil alkol), anyonik emülgatör olarak sodyum dodesil benzen sülfonat ve noniyonik emülgatör olarak 10, 30 veya 40 mol etoksilatlanmış nonil fenolün farklı kompozisyonları ve her bir bileşim için amonyum persülfat veya potasyum persülfat başlatıcıları kullanılarak 70°Cde sentezlenen vinil asetat-ko-bütül akrilat latekslerde;

- ❖ Sentezlenen 16 lateksin teorik katı madde miktarı % 48,69 olarak sabit tutuldu. Her bir grup çalışma için gravimetrik yöntemle bulunan pratik katı madde miktarları % 48,58-48,61 arasında değişti.
- ❖ Koruyucu kolloid olarak PVOH içeren latekslerin deneysel katı madde miktarları AMOL içeren örneklere göre kısmen daha fazla bulundu.
- ❖ Elde edilen bütün latekslerin dar tane boyutu dağılımına sahip olduğu belirlendi.
- ❖ VAc-BuA kopolimerlerin her iki başlatıcı APS ve PPS varlığında ve emülgatör bileşimi olarak SDBS:NP 30 bileşiminin 50:50 ve 30:70 olduğu toplam dört durum için de yüzey gerilim çok dar bir aralıkta değişti. NP 30 varlığında hem başlatıcı hem de emülgatör bileşiminin yüzey gerilim sonuçları üzerinde çok fazla etkili olmadığı belirlendi.
- ❖ SDBS:NP 40 bileşimini 50:50 ve 30:70 olduğu her iki başlatıcı varlığı için de yüzey gerilim geniş bir aralıkta değişti. NP 30'a göre daha uzun zincirli olan NP 40'ın varlığı yüzey gerilim üzerinde belirgin değişikliğe neden oldu.
- ❖ Elde edilen lateklerin 24,55-36,22 arasında değişen yüzey gerilimlere sahip olduğu dikkate alındığında bütün latekslerin ıslatıcı, yüzey kaplama, laminasyon vb. uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilmesi açıktır.
- ❖ Emülgatör bileşimi olarak 50:50 oranında SDBS:NP 40 kullanıldığı, koruyucu kolloid olarak Amol ve başlatıcı olarak APS varlığında elde edilen lateksin çökmeye karşı en kararlı lateks olduğu belirlendi.
- ❖ Emülgatör bileşimi olarak 33:33:34 oranında SDBS+ NP10+ NP30, koruyucu kolloid olarak PVOH, başlatıcı olarak da PPS kullanılan ve emülgatör bileşimi olarak 30:70 oranında SDBS + NP 30, koruyucu kolloid olarak PVOH ve başlatıcı olarak APS kullanılan iki lateksin su absorpsiyon yüzdesi ve tane boyutu en fazla olan iki lateks olarak belirlendi.

- ❖ Artan etoksilasyon zinciri ve APS başlatıcısı kullanılması ile elde edilen latekslerden hazırlanan filmlerin daha kısa zincirli emülgatörler ile hazırlanan latekslere daha göre hidrofilik karakter kazandığı belirlendi
- ❖ Lateks filmlerin şeffaflık oranının % 12 ile % 33 arasında değiştiği bulundu. En yüksek şeffaflık oranı en küçük tane boyutuna sahip, emülgatör bileşimi olarak 50:50 SDBS+NP 40 kullanılan, koruyucu koloid olarak PVOH ve başlatıcı olarak APS kullanılarak elde edilen latekste olduğu belirlendi.
- ❖ Koruyucu koloid olarak Amol kullanılarak elde edilen kopolimerlerin hemen hemen tamamının T_g değerleri, yüksek molekül ağırlıklı PVOH içeren kopolimerlerin T_g değerlerinden daha yüksek bulundu.
- ❖ Elde edilen latekslerin T_g değerlerinin 21,52-33,93⁰C aralığında değişmesi sebebiyle, laminasyon amacıyla bu latekslerin kullanımının kısıtlı olacağı, BuA % si arttırılarak daha düşük T_g değerlerine sahip lateklerin sentezlenmesinin uygun olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

- Akovalı G.,(1984), “Temel ve Uygulamalı Polimer”, A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara.
- Allcock, H.R. ve Lampe, F.W., (1990), Contemporary Polymer Chemistry,Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Atıcı O.G., (1991), “Yüzey Aktif Maddeler”, İTÜ Basımevi, İstanbul.
- Bataille, P. ve Bourassa, H. J., (1989), Polym Sci: Part A: Polym Chem, 27;357.
- Baysal B., (1994), ‘Polimer kimyası’, ODTÜ, 2. baskı, Ankara
- Berber H., (2005), “Amonyum Persülfat İle Başlatılmış Vinil Asetat-Butil Akrilat Kopolimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü.
- Bonardi, C., Christou, Ph., Llauro-Darricades, M.F., Guillot, J., Guyot, A. ve Pichot, C., (1989), Polymer Latex III International Conference, Published by Plastics and Rubber Institute: 6/1-6/14, London.
- Bovey, F.A., Kolthoff, I.M., Medalia, A.I. ve Meehan, E.J, (1965), Emulsion Polymerization, Interscience Publishers Inc., New York.
- Cernakova, L., Chrastova, V., Volfova, P. ve Zahoranova, A., (2002), Macromol Symp, 179: 305-314 .
- Chevalier,Y., Pichot, C., Graillat, C., Joanicot, M., Wong, ,K., Maquet,, J., Lindner, P.ve Cabane, B., (1992), “Film formation with latex particles”, Colloid Polym Sci., 270:806-821.
- Chen, L. J., Lin, S. Y., Chern, C. S. ve Wu, S. C., (1997), Coll. Surf. A: Phys. Eng. Aspects, 122:161.
- Chern, C. S., Lin, S. Y, L. J. Chen, S. C. Wu, (1997), Polymer, 38(8):1977.
- Chern C.S., (2006), “Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics”, Prog. Polym. Sci., 31: 443–486.
- Chujo, K., Harada, Y., Tokuhara, S. ve Tanaka, K. J., (1969), Polym Sci Part C, 27:321-332.
- De La Cal, J., Urzay, R., Zamora, A., Forcada, J. ve Asua, J. M., (1990), J Polym Sci: Part A: Polym Chem , 28:1011.
- Delgado, J., El-Aasser, M. S., Silebi, C. A. ve Vanderhoff, J. W., (1989), J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 27:193.
- Dimitratos, J., El-Aasser, M. S., Georgakis, C. ve Klein, A., (1990), J Appl Polym Sci, 40: 1005.
- Dimitratos, J., Georgakis, C., El-Aasser, M. S. ve Klein, (1991), A. Chem Eng Sci, 46:3203.

- Dimitratos, J., Elicabe, G. ve Georgakis, C., (1994), *AIChE Journal*, 40(12):1993.
- Dittman-McBain, C.B. ve Piirma, I., (1989), "Influence of Length in Electrosteric Surfactants on Emulsion Polymerization", *J Appl Polym Sci*, 37(5): 1415-1422.
- Dobler F. ve Holl Y., (1996), "Mechanisms of Latex Film Formation", *TRIP*, 4(5):145-151.
- Du, H., Chen, P., Liu, F., Meng, F., Li, T. ve Tang, X., (1997), "Preparation and assembly of nanosized polymer latex", 51: 277-282.
- El-Aasser, M.S. ve Vanderhoff, J.W., (1981), "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", Applied Science Publication, Londra.
- El-Aasser M.S., Makgawinata T., Misra S., Vanderhoff J.W., Pichot C. ve Llauro M.F., (2006), In *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, El-Aasser M.S., Vanderhoff JW (eds)., Applied Science Publishers, London., 215-252.
- El-Aasser, M.S., Makgawinata, T. ve Vanderhoff, J.W., (1983), *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 21:2363-2382.
- Elias, (1977), *Macromolecules*, John Wiley& Sons, New York.
- Eliseeva V.I., Ivanchev S.S., Kuchanov S.I ve Lebedev A.V., (1981), *Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry*, Plenum Publishing Corporation, New York.
- 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.
- Feng, J. ve Winnik, M. A., (1997), "Effect of Water on Polymer Diffusion in Latex Films", *Macromolecules*, 30, 4324-4331
- Finch, C.A., (1973), *Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications*, John Wiley & Sons, London.
- French, D.M., (1958), *J Polym Sci*, 32: 395.
- Grulke, E., (1989), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed. Mark, H. F., John Wiley& Sons, New York, 443.
- Gugliotta, L. M., Leiza, J. R. ve Asua, J., (1995), *Polymer*, 36, 2019.
- Kahraman, A., (2007), "Çeşitli Emülgatörler Kullanılarak Vinil Asetat-Ko-Bütül Akrlilat Emülsiyon Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Koloidal Ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü.
- Kahraman A., Saraç A., "A Study on the Vinyl Acetate-co-Butyl Acrylate Latexes in the Presence of N-methylol Acrylamide and Mixed Type Emulsifiers", *Macromolecular Symposia*, 254(1), 136-140, 2007.

- Keddie Joseph L., (1997), "Film formation of latex", *Materials Science and Engineering*, 21: 101-170.
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (1969), 2.Edition, Vol.19.
- Kipparisides, C., MacGregor, J.F., Hamielse, A. E.; Singh, S., (1980), "Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part III. Detection of Reactor Performance by Turbidity spectra and Liquid Exclusion Chromatography", *J. Can. Chem. Eng.*, 58: 65-71.
- Landfester K., (2007), "Recent Development in Miniemulsions-Formation and Stability Mechanisms", *Macromol. Symp.*, 150:171-178.
- Lazaridis, N., Alexopoulos, AH., Chatzi, E.G. ve Kiparissides, C., (2001), "Semi-batch emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate using oligomeric nonionic surfactants", *Macromol. Chem. Phys.*, 202(12): 2614–2622.
- Lee, I. D., (2005), "The effects of latex coalescence and interfacial crosslinking on the mechanical properties of latex films", *Polymer*, 46:1287- 1293.
- Lovell, P.A. ve El-Aasser, M.S. (1997), "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", John Wiley and Sons, Chichester.
- McKenna, T. F., Graillat, C. ve Guillot, J., (1995), *Polymer Bulletin*, 34:361.
- Misra, S. C., Pichot, C., El-Aasser, M. S. ve Vanderhoff, J. W., (1979), *J. Polym. Sci: Polym Lett Ed*, 17:567.
- Nakamae, M., Yuki, K., Sato, T. ve Maruyama, H., (1999), "Preparation of Polymer Emulsions Using a Poly(vinyl alcohol) as Protective Colloid", *Colloids and Surfaces: Part A*, 153: 367-372.
- Netschey, A., Napper, D.H. ve Alexander, A.E., (1973), *Polym. Lett.*, 11: 115-120.
- Okaya, T., Tanaka, T. ve Yuki, K., (1993), *Journal of Applied Polymer Science*, 50: 745.
- Makgavinata, T., (1981), *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, El-Aasser, M.S. ve VanderHoff, J.W., Applied Science Publishers, London and New Jersey.
- Pichot, C., Guyot, A., Bonardi, C., Christou, L., Guillot, J. ve Llaura-Darricades, M.F., (1989), "Characterization of Acrylic Latexes Functionalized by N- Methylol Acrylamide", *Polymer Latex III, International Conference*, 27-29 June.1989, London.
- Pişkin, E., (1987), *Polimer Teknolojisine Giriş, İnkilap Kitabevi, Anka Ofset A.Ş., İstanbul*.
- 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*.
- Saraç, A., Erbil, H. Y. ve Yıldırım, H. , (2002), "Semi-Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate: Effect of Ethoxylation Degree of Non-Ionic Emulsifiers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 86(4) 8:44-851.

- Saraç, A. ve Yıldırım H., J., (2003), "Effect of Initiators and Ethoxylation Degree of Non-Ionic Emulsifiers on Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Emulsion Copolymerization in the Loop Reactor", *Appl. Polym. Sci.*, 90(2):537-543.
- Saraç, A., (2004), "Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using Different Initiators and Different Chain Length Emulsifiers", *Macromol. Symp.*, 217:161-167.
- Saraç, A. ve Yıldırım H., (2006a), "Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using A New Protective Colloid. Part 1. Effect of Different Emulsifiers", *Polym. Adv. Techn.*, 17:855-859.
- Saraç A., Berber H. ve Yıldırım H., (2006b), "Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using A New Protective Colloid. Part 2. Effect of Monomer Ratio and Initiator", *Polym. Adv. Techn.*, 17, 860-864.
- Saraç A., Şenkal B.F., Yavuz E. ve Gürsel Hepuzer Y., (2006) "Preparation of a New Polymeric Surfactant for Emulsion Polymerization", *Macromolecular Symposia*, 239(1), 43-50.
- Schick, M. J. (1966), "Nonionic Surfactants", Marcel Dekker, New York.
- Sharma, R.C. ve Sharma, M.M., (1970), *Bulletin Chem. Society, Japan*, 43: 642.
- Urretabizkaia, A., Arzamendi, G., Unzue, M. J. ve Asua, J. M., (1994), *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 32:1779.
- Vijayendran, B.R. (1979), "Effect of Carboxylic Monomer on Acid Distribution in Carboxylated Polystyrene Latices", *J. Appl. Polym. Sci.*, 23:893-901.
- Vijayendran, BR., Bone, T. ve Gajria, C., (1981), "Surfactant interactions in poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-butyl acrylate) latexes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 26:1351-1359.
- Volfova, P., Chrastova, V., Cernakova, L., Mrenica, J. ve Kozankova, J., (2001), *Macromol Symp*, 170:283-290.
- Warson, H., (1983), "Grafting and Morphological Problems in the Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", *Chemistry and Industry*, 220.
- 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.
- Zou, M., Wang, S., Zhang, Z., ve Ge, X., (2005), *European Polymer Journal*, 41:2602-2613.
- Zosel, A., (1994), "Mechanical Properties of Films from Polymer Latices", *Polymers for Advanced Technologies*, 6:263-269.

ELEKTRONİK (İNTERNET) KAYNAKLARI

- [1] <http://www.ambalajrehberi.com.tr/files/documents/1153130660406.doc>
- [2] <http://www.ambalajrehberi.com.tr/files/documents/1172058503500.doc>
- [3] [www./indiaeng.com/TNPLA/tech_topics_window.com](http://www.indiaeng.com/TNPLA/tech_topics_window.com)
- [4] <http://waterbasedadhesives.blogspot.com/>

ÖZGEÇMİŞ

Adı/ Soyadı	Yelda TIĞCI	
Doğum tarihi	13.10.1984	
Doğum yeri	Karadeniz Ereğlisi	
Lise	1999-2002	Kdz. Ereğli Anadolu Lisesi
Lisans	2002-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Lisans Bölümü
Yüksek lisans	2006-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

İş Deneyimleri

Çalıştığı Kurumlar :

02. 2007- 08.2007 Koroza Ambalaj A.Ş.