

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FONKSİYONLU VİNİL MONOMERLERİ KULLANILARAK NANO BOYUTLU
EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ, MODİFİKASYONU VE
KARAKTERİZASYONU**

HALE BERBER

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HÜSEYİN YILDIRIM**

İSTANBUL, 2012

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FONKSİYONLU VİNİL MONOMERLERİ KULLANILARAK NANO BOYUTLU
EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ, MODİFİKASYONU VE
KARAKTERİZASYONU**

HALE BERBER

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HÜSEYİN YILDIRIM**

İSTANBUL, 2012

ÖNSÖZ

Derin bilgi birikimi ve çok geniş bir alanda tecrübe sahibi değerli hocam Prof.Dr. Hüseyin Yıldırım'a çalışmalarımı özgürce yapabilmeme olanak sağladığı, kendi ayaklarımın üzerinde durmayı öğrettiği ve bilgiye ulaşabilme, bilgiyi kullanabilme ve bilgiyi hayata geçirebilmeyi öğrenmemi gösterdiği için teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Hiçbir karşılık beklemeden laboratuvarını kullanımına açan, her zaman bilgisi, tecrübesi, iyi niyeti ve sevgisi ile yoluma ışık tutan değerli hocam Prof.Dr. Ayfer Saraç'a her şey için sonsuz teşekkürler.

Prof.Dr. Ferdane Karaman ve Prof.Dr. Nergis Arsu'ya laboratuvar imkanlarını benimle paylaştıkları için teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu çalışmanın hem deneysel hem yazım aşamasında çok önemli katkıları olan, önce öğrencim, sonra arkadaşım ve şimdi de dostum olan sevgili Yasemin Tamer'e desteği için, güler yüzü için ve altı yıldır yoldaşım olduğu için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama katkılarından dolayı, Burcu Kekevi ve Ecem Temelkaya'ya çok teşekkür ederim.

Tezin deneysel kısmında katkılarını esirgemeyen ve her zaman dostluğundan mutluluk duyduğum, eksikliğini her daim hissettiğim ve hissedeceğim sevgili arkadaşım Dr. Feyza Karasu Kılıç'a çok teşekkür ederim.

Her başım sıkıştığında bana destek olduğu, çözüm ürettiği ve tezimin deneysel kısmına katkıda bulunduğu için Dr. Dolunay Şakar'a çok teşekkür ederim.

Tezimin hem deneysel hem de yazım aşamalarındaki katkılarından dolayı ve her daim bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Dr. Demet Karaca Balta ve Araş.Gör. Mehmet Arif Kaya'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tezin deneysel aşamasındaki katkıları, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaştığı ve yol gösterici olduğu için Sayın Mesut Eren'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Deneysel çalışmadaki katkılarından dolayı Seda Can'a teşekkür ederim.

Laboratuvardaki tüm çalışma arkadaşlarıma gösterdikleri anlayış ve destek için çok

teşekkür ederim.

Manevi desteklerinden dolayı, Mine'ye, Derya'ya ve Vehbiye'ye çok teşekkürler...

Bu tez çalışmasında bazı kişiler vardı ki; onlar olmasa gerçekten bu tez olmazdı dediğim kişiler. Onlar benim görünmez kahramanlarımdı:

Benimle üzülen, benimle gülen, benim hissettiğim her şeyi aynen hisseden, derdim dertleri, sevincim sevinçleri, başarımlar gururları olan çok sevgili annem, babam, kardeşim emekleriniz için çok teşekkürler...

Yusuf ve Neva'nın çok sevgili babaanneleri, Reccep dedeleri ve halaları, doktora tezimin tamamlanabilmesi için geçen çok uzun süreçte beni yalnız bırakmadığınız, her türlü desteğiniz, anlayışınız ve en önemlisi sabrınız için çok teşekkür ederim. İyi ki vardınız!

Sevgili çocuklarım, yavrularım, Yusuf ve Neva, bu süreçte sanırım en çok siz zarar gördünüz. Sizden çaldığım her anınızı size geri vereceğim söz veriyorum. Yitirdiklerimizi, kaçırdıklarımızı, eksiklerimizi telafi edeceğiz söz veriyorum. Yaşama sevincim, umudum, sabrım, gücüm kısacası her şeyim olduğunuz için çok teşekkür ederim. Sizi çok seviyorum. Varlığınız için şükür ediyorum.

Son on bir yıldır beni düşmek hiç korkutmadı. Dört bir yanımda sen vardın, beni düşmeden tutacak! Bana hep güvendin, beni hep destekledin, en umutsuz zamanlarımda umut verdin, güç verdin, kalbime ferahlık verdin. Çok teşekkür ederim "*Sevgili Eşim*" hayatımı paylaştığın için, varlığın için... Sen olmasan bu doktora hiç olmazdı.

Kasım, 2011

Hale BERBER

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	İİx
KISALTMA LİSTESİ	X
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	XV
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
TEORİK BÖLÜM	6
2.1 Polimer Dispersiyonları..	6
2.2 Polimer Dispersiyonlarının Özellikleri.....	7
2.3 Emülsiyon Polimerizasyonu	10
2.4 Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri.....	11
2.4.1 Monomer	11
2.4.2 Dağıtma Ortamı (Sürekli Faz)	12
2.4.3 Emülsiyon Yapıcı Maddeler (Emülgatörler)	13
2.4.4 Başlatıcı.....	18
2.4.5 Emülsiyon Polimerizasyonunun Diğer Bileşenleri.....	19
2.4.5.1 Zincir Transfer Ajanları	19
2.4.5.2 İyon Tutucu Ajanlar.....	19
2.4.5.3 Elektrolitler.....	19
2.5 Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması	20
2.5.1 I. Aşama: Başlama Aşaması	20

2.5.1.1	Misel İçi Çekirdeklenme	21
2.5.1.2	Homojen Çekirdeklenme	23
2.5.1.3	Diğer Çekirdeklenme Mekanizmaları	26
2.5.2	II. Aşama: Çoğalma Aşaması	27
2.5.2.1	Radikallerin Reaksiyon Ortamına Giriş Mekanizması	28
2.5.2.2	Radikallerin Reaksiyon Ortamından Çıkış Mekanizması	28
2.5.3	III. Aşama: Sonlanma Aşaması	29
2.5.4	Emülsiyon Polimerizasyonu Mekanizmasının Şematik Gösterimi	29
2.6	Emülsiyon Polimerizasyonunun Kinetiği	32
2.6.1	Başlama	33
2.6.2	Çoğalma	33
2.6.3	Sonlanma	34
2.7	Emülsiyon Polimerizasyonu Proses Türleri	35
2.7.1	Kesikli (Batch) Proses	36
2.7.2	Yarı-Kesikli (Semi-Batch) veya Yarı-Sürekli (Semi-Continuous) Proses	37
2.7.3	Sürekli (Continuous) Proses	40
2.7.4	Emülsiyon polimerizasyonunda Diğer Proses Türleri	42
2.7.4.1	Çekirdeklenme (Seeded) Prosesi	42
2.7.4.2	Püskürtmeli Büyütme (Shot-Growth) Prosesi	43
2.7.4.3	Güç Beslemeli (Power Feed) Proses	44
2.8	Emülsiyon Polimerizasyon Sistemlerinin Sınıflandırılması	44
2.9	Emülsiyon Polimerizasyonunda Taneciklerin Kararlılığı	46
2.9.1	Elektrostatik Olarak Kararlılık	47
2.9.2	Sterik Olarak Kararlılık	49
2.9.3	Elektrosterik Olarak Kararlılık	50
2.10	Emülsiyon Polimerizasyonlarında Kararlılığın Bozulması	51
2.10.1	Kremleşme	52
2.10.2	Flokülasyon	52
2.10.3	Koagülasyon	53
2.10.4	Faz Ayrılması	54
2.11	VAc Emülsiyon Homopolimeri Ve Kopolimerleri	55
2.11.1	VAc Monomeri	56
2.11.2	VAc Homopolimer Lateksleri	57
2.11.3	VAc Kopolimer Lateksleri	59
2.11.3.1	Etilen-VAc (EVA) Kopolimeri	60
2.11.3.2	Butil Akrilat-VAc (BuA/VAc) Kopolimeri	61
2.11.3.3	Stiren-VAc (St/VAc) Kopolimeri	61
2.11.3.4	Vinil Versatat-VAc (VeoVa/VAc) Kopolimeri	61
2.11.3.5	Metil Metakrilat-VAc (MAA/VAc) Kopolimeri	62
2.11.3.6	Maleik Asit Diesterleri-VAc (DOM/VAc ve DBM/VAc) Kopolimerleri	62
2.12	VAc Latekslerinin Fonksiyonlandırılması	63

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEMLER	65
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	65

3.2	Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri, Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler	65
3.2.1	Reaktif Sürfaktan o-NMA'nın Yapı Analizi	65
3.2.2	Kopolimer Latekslerin Karakterizasyonu.....	67
3.2.2.1	Polimerizasyon Veriminin Belirlenmesi.....	67
3.2.2.2	Tane Boyutu ve Tane Boyut Dağılımı Analizi.....	68
3.2.2.3	Viskozimetrik Analiz	68
3.2.2.4	Yüzey Gerilim Analiz.....	68
3.2.2.5	İletkenlik Analizi	68
3.2.2.6	Donma-Çözölme Kararlılığı Analizi	68
3.2.2.7	İyonik Güce Karşı Direnç Analizi	68
3.2.2.8	Zeta Potansiyeli Analizi.....	69
3.2.2.9	Minimum Film Oluşum Sıcaklığı (MFFT) Analizi	69
3.2.2.10	Sıcaklığa Karşı Direnç Analizi	69
3.2.3	Kopolimer Filmlerinin Karakterizasyonu	69
3.2.3.1	Kopolimer Filmlerinin Hazırlanması.....	69
3.2.3.2	FTIR-ATR Analizi.....	70
3.2.3.3	Ortalama Molekül Ağırlığı ve Heterojenlik İndeksi Analizi	70
3.2.3.4	Camsı Geçiş Sıcaklığı, Tg Analizi	70
3.2.3.5	Değme Açısı, θ Tayini	70
3.2.3.6	Su Direnci Analizi	70
3.3	Polimerizasyon Düzenegi.....	71
3.4	Vinil Asetat-Maleik Asit Diesteri Kopolimer Latekslerinin Sentezi.....	71
3.4.1	Reaktördeki Başlangıç Başlatıcı Miktarı Değıştirilerek Poli(Vinil Asetat-ko-Dioktil Maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi.....	72
3.4.2	Reaktördeki Başlangıç Reaktif Sürfaktan, o-NMA Miktarı Değıştirilerek Poli(Vinil Asetat-ko-Dioktil Maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi	74
3.4.3	Toplam emülgatör Miktarı Değıştirilerek Poli(Vinil Asetat-ko-Dioktil Maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi.....	74
3.4.4	Kopolimer Bileşiminde VAc'nin DOM'a Ağırlıkça Oranı (VAc/DOM) Değıştirilerek Poli(Vinil Asetat-ko-Dioktil Maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi.....	75
3.4.5	Kopolimer Bileşiminde VAc'nin DBM'a Ağırlıkça Oranı (VAc/DBM) Değıştirilerek Poli(Vinil Asetat-ko-Dibutil Maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi.....	75

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER	76
4.1 Reaktif Sürfaktan o-NMA'nın Sentezi ve Yapısının İncelenmesi	76
4.1.1 o-NMA'nın FTIR-ATR Analizi.....	77
4.1.2 o-NMA'nın NMR Analizi	79
4.1.3 o-NMA'nın MALDI-TOF MS Analizi	81
4.1.4 Sonuç	82
4.2 Poli(Vinil Asetat-ko-Dioktil Maleat) Latekslerinin Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi ile Sentezinde Polimerizasyon Koşullarının Belirlenmesi	83
4.2.1 Emülgatör Seçimi	84

4.2.2	Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi	88
4.2.3	Sonuç	91
4.3	Reaktördeki Başlangıç Başlatıcı Miktarı Değişimin Poli(Vinil Asetat-ko-Dioktil Maleat) Lateksleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi	91
4.3.1	Polimerizasyon Verimindeki Değişim	93
4.3.2	Kopolimerlerin Lateks Özelliklerinin Belirlenmesi	93
4.3.2.1	Ortalama Tanecik Boyutu ve Tanecik Boyut Dağılımındaki Değişim	93
4.3.2.2	Viskozitedeki Değişim	96
4.3.2.3	Yüzey Gerilimindeki Değişim	97
4.3.2.4	İletkenlikteki Değişim	98
4.3.2.5	Zeta (ξ) Potansiyelindeki Değişim	100
4.3.2.6	Donma-Çözülme Kararlılığındaki Değişim	101
4.3.2.7	İyonik Güce Karşı Dirençteki Değişim	101
4.3.2.8	Minimum Film Oluşum Sıcaklığındaki (MFFT) Değişim	104
4.3.3	Kopolimer Filmlerin Özelliklerinin Belirlenmesi	104
4.3.3.1	FTIR-ATR Analizi	105
4.3.3.2	Molekül Ağırlıklarındaki ve Polidispersite Değerindeki Değişim	106
4.3.3.3	Camsı Geçiş Sıcaklığındaki Değişim	108
4.3.3.4	Değme Açısındaki Değişim	108
4.3.3.5	Suya Karşı Dirençteki Değişim	110
4.3.3.6	Sonuç	110
4.4	Reaktördeki Başlangıç Reaktif Sürfaktan, o-NMA Miktarındaki Değişimin Poli(Vinil Asetat-ko-Dioktil Maleat) Lateksleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi	110
4.4.1	Polimerizasyon Verimindeki Değişim	112
4.4.2	Kopolimerlerin Lateks Özelliklerinin Belirlenmesi	112
4.4.2.1	Ortalama Tanecik Boyutu ve Tanecik Boyut Dağılımındaki Değişim	112
4.4.2.2	Viskozitedeki Değişim	117
4.4.2.3	Yüzey Gerilimindeki Değişim	118
4.4.2.4	İletkenlikteki Değişim	120
4.4.2.5	Zeta (ξ) Potansiyelindeki Değişim	121
4.4.2.6	Donma-Çözülme Kararlılığındaki Değişim	123
4.4.2.7	İyonik Güce Karşı Dirençteki Değişim	123
4.4.2.8	Sıcaklığa Karşı Dirençteki Değişim	125
4.4.2.9	Minimum Film Oluşum Sıcaklığındaki (MFFT) Değişim	126
4.4.3	Kopolimer Filmlerin Özelliklerinin Belirlenmesi	127
4.4.3.1	FTIR-ATR Analizi	127
4.4.3.2	Molekül Ağırlıklarındaki ve Polidispersite Değerindeki Değişim	128
4.4.3.3	Camsı Geçiş Sıcaklığındaki Değişim	130
4.4.3.4	Değme Açısındaki Değişim	131
4.4.3.5	Suya Karşı Dirençteki Değişim	132
4.4.3.6	Sonuç	132
4.5	Toplam Emülgatör Miktarı Değişiminin Poli(Vinil Asetat-ko-Dioktil Maleat) Lateksleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi	133
4.5.1	Polimerizasyon Verimindeki Değişim	134
4.5.2	Kopolimerlerin Lateks Özelliklerinin Belirlenmesi	134
4.5.2.1	Ortalama Tanecik Boyutu ve Tanecik Boyut Dağılımındaki Değişim	134
4.5.2.2	Viskozitedeki Değişim	139

4.5.2.3	Yüzey Gerilimindeki Değişim	140
4.5.2.4	İletkenlikteki Değişim	141
4.5.2.5	Zeta (ξ) Potansiyelindeki Değişim	142
4.5.2.6	Donma-Çözülme Kararlılığındaki Değişim	143
4.5.2.7	İyonik Güce Karşı Dirençteki Değişim.....	144
4.5.2.8	Sıcaklığa Karşı Dirençteki Değişim	145
4.5.2.9	Minimum Film Oluşum Sıcaklığındaki (MFFT) Değişim.....	146
4.5.3	Kopolimer Filmlerin Özelliklerinin Belirlenmesi	147
4.5.3.1	FTIR-ATR Analizi.....	147
4.5.3.2	Molekül Ağırlıklarındaki ve Polidispersite Değerindeki Değişim	148
4.5.3.3	Camsı Geçiş Sıcaklığındaki Değişim.....	149
4.5.3.4	Değme Açısındaki Değişim	150
4.5.3.5	Suya Karşı Dirençteki Değişim.....	151
4.5.3.6	Sonuç.	152
4.6	Komonomer Türü ve Oranının VAc Esaslı Kopolimer Lateksleri ve Filmleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi	152
4.6.1	Polimerizasyon Verimindeki Değişim	153
4.6.2	Kopolimerlerin Lateks Özelliklerinin Belirlenmesi	154
4.6.2.1	Ortalama Tanecik Boyutu ve Tanecik Boyut Dağılımındaki Değişim	154
4.6.2.2	Viskozitedeki Değişim.....	160
4.6.2.3	Yüzey Gerilimindeki Değişim	162
4.6.2.4	İletkenlikteki Değişim	163
4.6.2.5	Zeta (ξ) Potansiyelindeki Değişim	165
4.6.2.6	Donma-Çözülme Kararlılığındaki Değişim	166
4.6.2.7	İyonik Güce Karşı Dirençteki Değişim.....	166
4.6.2.8	Sıcaklığa Karşı Dirençteki Değişim	167
4.6.2.9	Minimum Film Oluşum Sıcaklığındaki (MFFT) Değişim.....	170
4.6.3	Kopolimer Filmlerin Özelliklerinin Belirlenmesi	171
4.6.3.1	FTIR-ATR Analizi.....	171
4.6.3.2	Molekül Ağırlıklarındaki ve Polidispersite Değerindeki Değişim	174
4.6.3.3	Camsı Geçiş Sıcaklığındaki Değişim.....	177
4.6.3.4	Değme Açısındaki Değişim	178
4.6.3.5	Suya Karşı Dirençteki Değişim.....	180
4.6.3.6	Sonuç.	180
KAYNAKLAR		1183
EK-A Tanecik Boyut Dağılımı Eğrileri		195
EK-B DSC Termogramları.....		198
ÖZGEÇMİŞ.....		201

SİMGE LİSTESİ

ξ	Zeta potansiyeli
θ	Değme açısı
d_n	Sayıca ortalama tanecik boyutu
d_w	Kütlece ortalama tanecik boyutu
d_v	Hacimce ortalama tanecik boyutu
d_a	Yüzey alanı ortalama tanecik boyutu
d_z	z-ortalama tanecik boyutu
f	Başlatıcının etkinlik sabiti
$[I]$	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu
k_d	Başlatıcının parçalanma hız sabiti
k_p	Çoğalma hız sabiti
k_t	Sonlanma hız sabiti
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
$[M.]$	Aktif zincir konsantrasyonu
$[M]$	Monomer konsantrasyonu
R_i	Serbest radikalik polimerizasyonun başlama hızı
R_p	Serbest radikalik polimerizasyonun çoğalma hızı
R_t	Serbest radikalik polimerizasyonun sonlanma hızı

KISALTMA LİSTESİ

AA	Akrilik asit
ABS	Akrilonitril/Bütadien/Stiren
ATR	Attenuated Total Reflectance
BuA/VAc	Bütil akrilat-Vinil asetat
c.c.c	Minimum elektrolit konsantrasyonu
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
CMC	Karboksimetil selüloz
DMSO	Dimetil sülfoksit
DLS	Dinamik ışık saçılması
DBM	Dibütil maleat
DBM/VAc	Dibutil maleat–Vinil asetat
Disponil SUS 87	Disodyum alkil poliglikol eter sülfosuksinat
DOM	Dioktil maleat
DOM/VAc-	Dioktil maleat–Vinil asetat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
EVA	Etilen-Vinil asetat
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HEC	Hidroksietil selüloz
HI	Heterojenlik indeksi
HLB	Hidrofil-lipofil dengesi
¹ H-NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
IA	İtakonik asit
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
k.k.k	Kritik koagülasyon konsantrasyonu
K ₂ S ₂ O ₈	Potasyum persülfat
MAA	Metakrilik asit
MALDI-TOF	Matrix-assisted laser desorption/ionisation-time of flight
Maranil A 25	Sodyum dodesil benzen sülfonat
MFFT	Minimum film oluşum sıcaklığı
MMA	Metil metakrilat
MMA/VAc	Metil metakrilat-Vinil asetat

MSD	Çok modlu boyut dağılım (Multimodal size distribution)
Na ₂ CO ₃	Sodyum bikarbonat
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Amonyum persülfat
NMA	N-metilol akrilamid
NP 10	10 etoksilatlı nonilfenol
NP 30	30 etoksilatlı nonilfenol
PB	Polibütadien
PMMA	Polimetil metakrilat
PS/AN	Polistiren/Akrilonitril
PSD	Tanecik boyut dağılımı
PVAc	Poli(vinil asetat)
PVOH	Poli(vinil alkol)
SLES	Sodyum lauril eter sülfat
St	Stiren
St/VAc	Stiren-vinil asetat
TKM	Teorik katı madde miktarı
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
THF	Tetrahidrofuran
VAc	Vinil asetat
VeOVA/VAc	Vinil versatrat-Vinil asetat

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Polimer dispersiyonu7
Şekil 2.2	Polimer dispersiyonunun içeriği.....8
Şekil 2.3	Farklı tanecik morfolojileri9
Şekil 2.4	Emülgatör molekülünün yapısı.....13
Şekil 2.5	Polimerleşebilen emülgatörler17
Şekil 2.6	Emülsiyon polimerizasyonu süresince misellerin durumu: a)çekirdeklenmemiş misel, b)monomerin misel içinde çözündürülmesi, c)monomer damlası, d)polimer taneciği.....23
Şekil 2.7a	Polimerizasyon başlamadan önce sistemin başlangıç durumu.....30
Şekil 2.7b	Misellerin ve monomer damlalarının bulunduğu polimerizasyonun başlama basamağı30
Şekil 2.7c	Monomer damlalarının var olup misellerin kaybolduğu aşama31
Şekil 2.7d	Monomer damlalarının kaybolduğu aşama31
Şekil 2.7e	Polimerizasyonun tamamlandığı durumu.....32
Şekil 2.8	Başlama aşaması.....33
Şekil 2.9	Çoğalma aşaması33
Şekil 2.10	Sonlanma aşaması35
Şekil 2.11	Kesikli reaktör36
Şekil 2.12	Yarı-kesikli reaktör39
Şekil 2.13	Sürekli reaktör.40
Şekil 2.14	Dört tip sürekli reaktörün şekli.....41
Şekil 2.15	Çekirdeklenme reaktörü42
Şekil 2.16	Lateks taneciklerinin potansiyel morfolojileri.....43
Şekil 2.17	Diğer teknikler için kullanılan reaktörler44
Şekil 2.18	Potansiyel enerji diyagramı48
Şekil 2.19	Elektrostatik olarak kararlılık.....49
Şekil 2.20	Sterik olarak kararlılık50
Şekil 2.21	Elektrosterik kararlılık mekanizması.....51
Şekil 2.22	Kremleşme52
Şekil 2.23	Flokülasyon.....53
Şekil 2.24	Koagülasyon53
Şekil 2.25	Kararlı bir sistemde faz ayrılması ile sonuçlanan değişimler 55
Şekil 2.26	Bazı fonksiyonlu monomerler64
Şekil 3.1	Polimerizasyon bileşenleri66
Şekil 3.2	Polimerizasyon düzeneği71
Şekil 4.1	Oligomerik N-metilol akrilamid'in sentezi77

Şekil 4.2	Oligomerik N-metilol akrilamid'in FTIR-ATR spektrumu	78
Şekil 4.3	Oligomerik N-metilol akrilamid'in ¹ H NMR spektrumu	79
Şekil 4.4	Oligomerik N-metilol akrilamid'in MALDI-TOF MS Spektrumu.....	81
Şekil 4.5	Oligomerik N-metilol akrilamid'in parçalanma ürünleri.....	82
Şekil 4.6	[% 50 NP 30 + % 50 NP 10] Emülgatör karışımının CMC değeri.....	86
Şekil 4.7	Polimerizasyon koşullarının şematik gösterimi.....	92
Şekil 4.8	VAc-DOM kopolimer latekslerin ortalama tanecik boyutlarının reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi	94
Şekil 4.9	VAc-DOM kopolimer latekslerin tanecik boyut dağılımlarının reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi	95
Şekil 4.10	VAc-DOM kopolimer latekslerin viskozitelerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi.....	97
Şekil 4.11	VAc-DOM kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi.....	98
Şekil 4.12	VAc-DOM kopolimer latekslerin iletkenlik değerlerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi	98
Şekil 4.13	VAc-DOM kopolimer latekslerin zeta potansiyellerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi	101
Şekil 4.14	Reaktördeki başlangıç başlatıcı miktarı değiştirilerek sentezlenen VAc-DOM kopolimer filmlerinin FTIR-ATR spektrumları.....	106
Şekil 4.15	VAc-DOM kopolimer filmlerinin molekül ağırlıklarının reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi.	107
Şekil 4.16	Suyun VAc-DOM kopolimer filmleri ile yaptığı değme açılarının reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi.	109
Şekil 4.17	o-NMA'nın tamamının reaktörde bulunduğu durumda sentezlenen VAc-DOM kopolimer lateksinin MSD modundaki tanecik boyut dağılımı	117
Şekil 4.18	VAc-DOM kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi.....	119
Şekil 4.19	VAc-DOM kopolimer latekslerin iletkenlik değerlerinin reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi.....	121
Şekil 4.20	VAc-DOM kopolimer latekslerin zeta potansiyellerinin reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi.....	122
Şekil 4.21	VAc-DOM kopolimer latekslerin viskozite - sıcaklık grafiklerinin reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi.....	126
Şekil 4.22	Reaktördeki başlangıç o-NMA oranı değiştirilerek sentezlenen VAc-DOM kopolimer filmlerinin FTIR-ATR spektrumları.....	128
Şekil 4.23	VAc-DOM kopolimer filmlerinin molekül ağırlıklarının reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi.....	129
Şekil 4.24	Suyun VAc-DOM kopolimer filmleri ile yaptığı değme açılarının reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi.....	132
Şekil 4.25	VAc-DOM kopolimer latekslerin ortalama tanecik boyutlarının toplam emülgatör miktarı ile değişimi	135
Şekil 4.26	VAc-DOM kopolimer latekslerin tanecik boyut dağılımlarının toplam emülgatör miktarı ile değişimi	138
Şekil 4.27	VAc-DOM kopolimer latekslerin viskozitelerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi.....	140

Şekil 4.28	VAc-DOM kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi.....	141
Şekil 4.29	VAc-DOM kopolimer latekslerin iletkenlik değerlerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi.....	142
Şekil 4.30	VAc-DOM kopolimer latekslerin zeta potansiyellerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi.....	143
Şekil 4.31	VAc-DOM kopolimer latekslerin viskozite - sıcaklık grafiklerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi	146
Şekil 4.32	Toplam emülgatör miktarı değiştirilerek sentezlenen VAc-DOM kopolimer filmlerinin FTIR-ATR spektrumları.....	147
Şekil 4.33	VAc-DOM kopolimer filmlerinin molekül ağırlıklarının toplam emülgatör miktarı ile değişimi.....	148
Şekil 4.34	Suyun VAc-DOM kopolimer filmleri ile yaptığı değme açılarının toplam emülgatör miktarı ile değişimi	151
Şekil 4.35	Kopolimer latekslerin ortalama tanecik boyutlarının komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi	155
Şekil 4.36	VAc-DBM kopolimer latekslerin tanecik boyut dağılımlarının DBM oranı ile değişimi	159
Şekil 4.37	VAc-DBM kopolimer latekslerin tanecik boyut dağılımlarının DOM oranı ile değişimi	160
Şekil 4.38	Kopolimer latekslerin viskozitelerinin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi	161
Şekil 4.39	Kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin komonomer oranı ve komonomer türü ile değişimi.....	163
Şekil 4.40	Kopolimer latekslerin iletkenliklerinin komonomer oranı ve komonomer türü ile değişimi	164
Şekil 4.41	Kopolimer latekslerin zeta potansiyellerinin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi	165
Şekil 4.42	Kopolimer latekslerin viskozite - sıcaklık grafiklerinin komonomer türü ve oranı ile değişimi.....	169
Şekil 4.43	DBM oranı değiştirilerek sentezlenen VAc-DBM kopolimerlerinin FTIR-ATR spektrumları	173
Şekil 4.44	DOM oranı değiştirilerek sentezlenen VAc-DOM kopolimerlerinin FTIR-ATR spektrumları	173
Şekil 4.45	VAc-DBM kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının DBM oranı ile değişimi	175
Şekil 4.46	VAc-DOM kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının DOM oranı ile değişimi	175
Şekil 4.47	Suyun VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimer filmleri ile yaptığı değme açılarının komonomer oranı ile değişimi	179

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Polimerizasyon bileşenlerinin reaksiyon ortamındaki miktarları72
Çizelge 4.1	Kararlı bir ön emülsiyon oluşturmada emülgatörlerin ve HLB değerlerinin etkisi86
Çizelge 4.2	Reaktördeki emülgatör miktarı değişiminin lateks özellikleri üzerine etkisi87
Çizelge 4.3	Polimerizasyon koşulları89
Çizelge 4.4	Ön denemelere ait karakterizasyon sonuçları91
Çizelge 4.5	VAc-DOM kopolimer latekslerinin deneysel katı madde miktarları ve polimerizasyon verimlerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi93
Çizelge 4.6	VAc-DOM kopolimer latekslerinin iyonik güce karşı dirençlerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi103
Çizelge 4.7	VAc-DOM kopolimer latekslerinin ortalama tanecik boyutlarının ve tanecik boyut dağılımlarının reaktördeki reaktif o-NMA miktarı ile değişimi113
Çizelge 4.8	VAc-DOM kopolimer latekslerinin viskozitelerinin reaktördeki reaktif o-NMA miktarı ile değişimi118
Çizelge 4.9	VAc-DOM kopolimer latekslerinin iyonik güce karşı dirençlerinin reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi124
Çizelge 4.10	VAc-DOM kopolimer latekslerinin T_g değerlerinin reaktördeki reaktif o-NMA oranı ile değişimi131
Çizelge 4.11	VAc-DOM kopolimer latekslerinin iyonik güce karşı dirençlerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi144
Çizelge 4.12	VAc-DOM kopolimer latekslerinin T_g değerlerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi149
Çizelge 4.13	Polimerizasyon veriminin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi154
Çizelge 4.14	Kopolimer latekslerinin iyonik güce karşı dirençlerinin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi167
Çizelge 4.15	Kopolimer latekslerin MFFT'lerinin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi170
Çizelge 4.16	VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimer latekslerinin polidispersite değerlerinin komonomer oranı ile değişim174
Çizelge 4.17	VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimer latekslerinin T_g değerlerinin komonomer oranı ile değişimi177

**FONKSİYONLU VİNİL MONOMERLERİ KULLANILARAK NANO BOYUTLU
EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ, MODİFİKASYONU VE
KARAKTERİZASYONU**

Hale BERBER

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

Bu çalışmada ilk olarak, vinil asetat (VAc) esaslı kopolimerlerde reaktif surfaktan olarak kullanılmak üzere tasarlanmış fonksiyonlu uç gruplar ve doymamışlık olmak üzere iki farklı fonksiyonluluğa sahip oligomerik N-metilol akrilamid (o-NMA) bileşiğinin yapısı aydınlatıldı. Daha sonraki aşamada, VAc'nin iki maleik asit diesteri olan dibütil maleat (DBM) ve dioktil maleat (DOM) ile gerçekleştireceği emülsiyon polimerizasyonunun proses tipinin, bileşenlerinin ve miktarlarının, ve diğer koşulların belirlenmesine yönelik ön çalışmalar yapıldı. Bu çalışmalarda edinilen bilgiler doğrultusunda, en verimli polimerizasyonun gerçekleştirilebileceği düşünülen ve daha sonraki aşamalarda uygulanmak üzere bir kopolimerizasyon reçetesi (prosedürü) geliştirildi. Temelini bu reçetenin oluşturduğu, komonomer türü ve oranı, emülgatör miktarı, başlatıcı ve reaktif surfaktan o-NMA'nın reaktör ve beslemedeki miktarlarının değişiminin incelendiği beş farklı seriden oluşan kopolimerizasyonlar gerçekleştirildi. Bu değişimlerin, elde edilen kopolimer lateksleri ve bunların filmleri üzerinde yarattığı etkiyi ortaya koyabilmek için çok sayıda karakterizasyon yöntemi uygulandı.

Birinci seride; VAc/DOM monomer çiftinin yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonunda, kullanılan termal başlatıcı potasyum persülfatın ($K_2S_2O_8$) toplam miktarı değiştirilmeksizin başlangıçta reaktördeki (çekirdeklenme aşamasında) ağırlıkça oranı % 10-50 arasında çeşitli değerler alacak şekilde beş farklı kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Kopolimer latekslerin ve bunların filmlerinin karakterizasyonu

sonucunda en kararlı lateksin elde edildiği oran % 50 olarak belirlendi ve daha sonraki deney serilerinde bu oran esas alındı.

İkinci seride; VAc/DOM monomer çiftinin yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonunda, kullanılan fonksiyonlu reaktif surfaktan o-NMA'nın toplam miktarı değiştirilmeksizin başlangıçta reaktördeki (çekirdeklenme aşamasında) ağırlıkça oranı % 0-100 arasında çeşitli değerler alacak şekilde beş farklı kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Hem lateks hem de filmlere uygulanan karakterizasyonlar, o-NMA reaktörde yer almadığında diğer bir deyişle tamamı beslemede olduğunda kopolimerizasyona katılımının en yüksek olduğunu gösterdi. Bu bileşiğin reaktördeki oranının % 50'nin üzerine çıkarılmasının kopolimer latekslerin kararlılığını azaltacak yönde etki ettiği belirlendi. Bu durumun reaktif bileşiğin su fazında homopolimerleşme eğiliminden kaynaklandığı sonucuna varıldı. Daha sonraki deney serilerinde o-NMA'nın başlangıçta reaktördeki oranının ağırlıkça % 50 olarak kullanılmasına karar verildi.

Üçüncü seride, türü, bileşimi ve reaktördeki oranı ön denemeler sonucunda belirlenen 10 etoksilatlı nonilfenol ve 30 etoksilatlı nonilfenol'den (NP 10 ve NP 30) oluşan noniyonik emülgatör sisteminin toplam miktarı değiştirilerek sentezlenen beş farklı kopolimerin lateks ve film özellikleri incelendiğinde, VAc/DOM yarı-kesikli sistemi için limit bir emülgatör oranının düşünülmesi gerektiği sonucuna varıldı.

Son iki seride ise; DOM ve DBM komonomerleri kullanılarak ve bu komonomerlerin monomer karışımındaki oranları değiştirilerek VAc/DOM ve VAc/DBM olmak üzere iki farklı monomer çifti ile toplam dokuz polimerizasyon gerçekleştirildi. Bu iki komonomerin VAc emülsiyon polimeri üzerinde yarattığı etkiler kıyaslandı. Komonomerlerin monomer karışımındaki oranının değişmesinin kopolimerlerin fiziksel, fizikokimyasal ve film özellikleri üzerinde belirgin farklar yarattığı görüldü. Her iki komonomer için de belli bir oranın üzerine çıkıldığında, lateks kararlılığı, minimum film oluşum sıcaklığı (MFFT), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve suya karşı direnç gibi başlıca özelliklerde VAc homopolimerine göre önemli derecede üstünlük sağlandığı saptandı.

Anahtar Kelimeler: Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu, kopolimerizasyon, vinil asetat, dioktil maleat, dibütil maleat, reaktif surfaktan, oligomerik N-metilol akrilamid.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS, MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF NANO-SIZED EMULSION POLYMERS USING FUNCTIONAL VINYL MONOMERS

Hale BERBER

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

In the first part of this work; the structure of oligomeric N-methylol acrylamide (o-NMA) having two different functionality, reactive functional end groups and unsaturation, was determined. It was designed to be used as a reactive surfactant in vinyl acetate (VAc) based copolymers. At a later stage, preliminary studies were done for the determination of process type, components, quantities and the other conditions of emulsion polymerization of VAc with two maleic acid diester, dibutyl maleate (DBM) and dioctyl maleate (DOM). Using information from these studies, a copolymerization procedure that thought the most efficient polymerization would be carried out and would be used at the other studies was developed. Formed the basis for this recipe, the copolymerizations were composed of five different series. In these series comonomer type and ratio, the amount of emulsifier and the changes of amounts of initiator and reactive surfactant, o-NMA, in the reactor and nutrition were examined. A large number of characterization methods were applied for the revealing the impact on resulting copolymer latexes and their films.

In the first series, without changing the total amount of thermal initiator potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) five different copolymerizations were performed in the semi-batch emulsion polymerization of VAc/DOM monomer pair. In these polymerizations the amount of VAc/DOM used in the reactor initially (in nucleation process) were changed

between 10-50% by weight. As a result of characterization of copolymer latexes and their films, the most stable latex was obtained the rate of 50% and a later series of experiments were based on this rate.

In the second series, without changing the total amount of functional, reactive surfactant, o-NMA, that used in the semi-batch emulsion polymerization of VAc/DOM monomer pair, five different copolymerizations were performed. In these copolymerizations the amount of VAc/DOM used in the reactor initially (in nucleation process) were changed between 0-100 % by weight. The characterizations of both latexes and films showed that participation of o-NMA in copolymerization is the highest when it is not in the reactor in other words all of it is in the feeding. The stability of copolymer latexes would be reduced if the ratio of this compound in the reactor got over 50%. It was concluded that this situation caused by the tendency to homopolymerization of reactive compound in the water phase. The later series of experiments it was decided to use the rate 50 % by weight of o-NMA in the reactor initially.

In the third series, five different copolymers that contained various amount of emulsifier were synthesized. In these copolymerizations, type, composition and ratio in the reactor of non-ionic emulsifier system of 10-ethoxylated nonylphenol and 30-ethoxylated nonylphenol (NP 10 and NP 30) were determined as a result of preliminary experiments. When the latex and film properties of copolymers were analyzed, it was concluded a limit emulsifier ratio should be considered for the VAc/DOM semi-batch system.

In the last two series, using the DOM and DBM comonomers and changing the ratio of these comonomers in monomer mixture nine polymerizations were performed with these two different monomer pairs, VAc/DOM and VAc/DBM. The effects of these two comonomers on emulsion polymer of VAc were compared. It was seen that the changes in the ratio of comonomers in monomer mixture were created significant differences on physical, physicochemical and film properties of copolymers. When the amount of these two comonomers came up a certain rate the main characteristics of comonomers such as latex stability, minimum film forming temperature (MFFT), glass transition temperature (T_g) and resistance to water had provided a significant advantage against the homopolymer of VAc.

Keywords: Semi-batch emulsion polymerization, copolymerization, vinyl acetate, dioctyl maleate, dibutyl maleate, reactive surfactant, oligomeric N-methylol acrylamide.

1.1 Literatür Özeti

Su bazlı polimer dispersiyonları, çok çeşitli endüstriyel proseslerde kullanılan önemli hammaddeler olarak tanımlanabilir. Başta sentetik kauçuklar olmak üzere plastikler, boyalar, yapıştırıcılar, zemin cilaları, dolgular, çimento, konsantre katkı maddeleri ve hatta kontrollü ilaç salım sistemlerini kapsayan çok geniş bir ürün aralığında uygulama alanına sahiptirler. Bu dispersiyonlar emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen ve su fazında dağılmış küçük polimer taneciklerinden oluşan süt görünümlü akışkanlardır. Polimer dispersiyonlarının koloidal ve kimyasal davranışlarının karmaşıklığı, birçok uygulama alanında önemlidir ve birçok bilimsel disiplin için ilgi çekici bir çalışma alanıdır [1],[2].

Su bazlı polimer dispersiyonları, “sentetik lateksler” veya yalnız “lateksler” olarak bilinirler [3]. Latekslerin ilk endüstriyel üretimi, sentetik kauçuk olarak Amerika’da poli(bütadien-ko-stiren) ve yapıştırıcı olarak Almanya’da poli(vinil asetat) ile gerçekleştirildi. Bu ilk üretimlerden sonra, geniş çeşitlilikteki uygulamalar için çok farklı polimer grupları geliştirildi ve geliştirilmeye devam etmektedir [4]. Emülsiyon polimerleri arasında poli(vinil asetat) lateksleri, yegane özelliklerinden dolayı büyük endüstriyel öneme sahip olup, yapıştırıcı, iç ve dış cephe boyaları, halı tabanı yapıştırıcıları, kâğıt kaplama yapıştırıcıları ve diğer birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu polimerler yüksek dayanıklılık göstermeleri, düşük maliyetli olmaları, kolay temin edilebilmeleri ve su bazlı olmaları nedeniyle organik esaslı emülsiyon polimerlerinin zehirli, yanıcı ve pahalı olma özelliklerini ortadan kaldırmaktadırlar. Özellikle boyalar için uygulamak ve uygulamada kullanılan

ekipmanları gecikmeden su ile temizlemek kolaydır. Ayrıca bu emülsiyonlar, yüksek katı madde oranında bile akışkanlıklarını koruyabildiklerinden ve kurutulduklarında sürekli film oluşturabilmelerinden dolayı pek çok uygulama alanında avantaj sağlarlar [5],[6].

Poli (vinil asetat) homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 30 °C ve minimum film oluşum sıcaklığı yaklaşık 20 °C'dir. Bu değerler birçok uygulama için uygun değildir. Bunun yanı sıra, suya karşı direncinin az ve kolayca hidroliz oluşu diğer istenmeyen özellikleridir. Poli(vinil asetat) emülsiyon polimerinin istenmeyen bu özellikleri, diğer monomerlerle kopolimerizasyonu sonucu geliştirilebilir. Vinil asetatın ticari olarak kopolimerleştirildiği diğer monomere vinil klorür, vinil propionat, vinil versatat, akrilatlar, metakrilatlar, maleatlar, fumaratlar, etilen ve akrilonitril örnek verilebilir. Ayrıca, vinil asetatın terpolimerleri de yaygın olarak üretilmektedir [5],[6]. Herhangi bir uygulama için üretilecek latekste kullanılacak komonomerin seçimi, öncelikli olarak komonomerin fonksiyonel uygunluğuna ve maliyetine bağlıdır. Seçilen komonomerin moleküler yapısına ve kopolimer bileşimine göre çok geniş bir aralıkta molekül ve tanecik morfolojisine sahip latekslerin üretimi mümkün olabilmektedir [7].

1.2 Tezin Amacı

Vinil asetat polimerinin yapıştırıcı ve bağlayıcı olarak kullanılabilmesi için plastikleştirme yöntemi ile camsı geçiş sıcaklığının düşürülmesi, bu polimeri bu uygulamalarda daha uygun kılar [6]. Bu amaç için dış plastikleştiriciler kullanılabilir. Ancak bu bileşikler, yıllanma veya atmosferik koşullara dayanma sürecinde, etkilerini kaybetme eğilimi gösterirler. Bunun yanı sıra, bu bileşikler migrasyon yapabilirler ve organik çözücüler karşısında polimerden ayrılabilirler. Vinil asetat polimerinin camsı geçiş sıcaklığını düşürmek için en tatmin edici yaklaşım, komonomerlerin kullanımı ile vinil asetatın kopolimerizasyonu sonucu içten plastikleştirilmesidir. Poli(vinil asetat) polimerinin içten plastikleştirilmesi, maleik asit diesterleri kullanılarak başarılabılır. Bu komonomerler ile vinil asetat lateks filmlerinin dayanıklılık, esneklik, su ve çözücüye karşı dirençleri gibi bir çok özelliklerinde iyileşme sağlanabilmektedir. Bunun da ötesinde bu diesterler, lateks taneciklerle kuvvetli bir etkileşim içinde olarak kopolimer latekslere daha iyi bir kararlılık kazandırırılar [6],[8]. Hatta son zamanlarda, bu

özelliğinden dolayı bu bileşiklere hidrofilik gruplar bağlanarak surfaktan olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar artmıştır [9].

Maleik asit diesterleri, kolay temin edilebilen ve ucuz olan maleik anhidrid bileşiğinden kolaylıkla üretilebilirler. Elde edilen maleik asit diesterleri bir çiftte bağ, iki ester grubu ve iki alkil zincirine sahiptirler. Yapılarındaki doymamış gruptan dolayı kolaylıkla kopolimerleşme eğilimi gösterirler ancak homopolimerleşmezler. Bu özellikleri ile komonomer olarak kullanılmasının yanı sıra, sahip olduğu fonksiyonlu gruplar ve farklı uzunluktaki alkil zincirlerinin seçimi ile istenilen özellikte kopolimer üretimine olanak verirler [8],[9],[10].

Maleik asit diesterleri hidrofobik bileşiklerdir ve vinil asetat gibi kısmen suda çözünürlüğü olan bir monomerle kıyaslandıklarında suda çözünürlükleri yoktur denilebilir. Bunun yanı sıra, bu komonomerlerin polimerizasyonu geciktirici etkileri mevcuttur. Vinil asetat ve maleik asit diesterleri arasındaki bu önemli derecedeki farklar, kontrollü bir polimerizasyon gerçekleştirilmesini ve homojen kopolimer taneciklerinin elde edilmesini güçleştirir [11],[12],[13] . Bundan dolayı, komonomer oranına da bağlı olarak kopolimer lateksin moleküler ve tanecik morfolojik özellikleri istenmeyen bir şekilde etkilenebilir. Kopolimer latekslerinin özellikleri öncelikli olarak; komonomer türü ve kopolimer bileşimine bağlıdır. Buna ek olarak, seçilen emülsiyon polimerizasyonu prosesi (kesikli, yarı-kesikli, sürekli), kullanılan stabilizasyon sistemi ve miktarı, polimerizasyon bileşenlerinin yapısı ve reaksiyon ortamına eklenme şekli ve diğer polimerizasyon koşulları (sıcaklık, süre, karıştırma) son lateks özelliklerini etkileyen çok önemli parametrelerdir. Uygun kopolimerizasyon koşullarının seçimi ile monomer çiftinin farklı özelliklerinden kaynaklanan problemlerin önüne geçilebilir [7],[11],[14],[15] .

Bu çalışmanın iki amacı vardır. Birincisi, farklı komonomer özelliklerine sahip iki maleik asit diesteri olan dibütil maleat ve dioktil maleat komonomerleri kullanılarak vinil asetat emülsiyon polimerinin fiziksel, fizikokimyasal ve film özelliklerinin geliştirilmesidir. Diğer ise, bu monomer çiftleri ile yüksek verimde ve homojen tanecik yapısında latekslerin elde edilebilmesi için uygun emülsiyon polimerizasyonu prosesinin, diğer polimerizasyon bileşenlerinin (emülgatör, başlatıcı, yardımcı reaktif

surfaktan), bu bileşenlerin miktarlarının ve reaksiyon ortamına eklenme biçimlerinin belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada ilk olarak, kopolimerizasyonların ve elde edilen emülsiyon kopolimerlerinin kararlılığına katkıda bulunması, lateks ve film özelliklerini iyileştirmesi amacı ile kullanılan, fonksiyonlu uç gruplar ve doymamış bir grup içeren o-NMA bileşiğinin reaktif surfaktan olarak etkinliğinin anlaşılabilmesi için yapısının aydınlatılmasına yönelik karakterizasyonlar gerçekleştirildi. Fonksiyonlu o-NMA reaktif surfaktanın FTIR, ^1H NMR ve MALDI-TOF MS ile moleküler yapısı aydınlatılıp, molekül ağırlığı belirlendi.

Bir sonraki aşamada ise; vinil asetat ve maleik asit disterleri ile oluşturulan monomer çiftleri için, polimerizasyon süresince kararlılığın korunduğu, yüksek verimde ve kararlı latekslerin elde edildiği kopolimerizasyonların gerçekleştirilmesine yönelik ön çalışmalar yapıldı. Bu çalışmalarda, emülsiyon polimerizasyonu prosesi, emülgatör tipi ve emülgatörün reaksiyondaki dağılımı, sıcaklık, karıştırma hızı ve çekirdeklenme, besleme ve tamamlanma süreleri polimerizasyon verimi, elde edilen lateksin kararlılığı ve ortalama tanecik boyutuna bakılarak belirlendi.

Ön çalışmalarda elde edilen veriler ve gözlemlerin sonucunda, vinil asetat-dibütil maleat ve vinil asetat-dioktil maleat kopolimer lateksleri yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi uygulanarak sentezlendi. Kopolimerizasyonlarda; termal başlatıcı potasyum persülfat, noniyonik emülgatörler (10 etoksilatlı nonilfenol ve 30 etoksilatlı nonilfenol) ve reaktif surfaktan o-NMA kullanıldı. Vinil asetat-dioktil maleat monomer çiftinin yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu sisteminde en uygun koşulların belirlenebilmesi için, başlatıcının ve reaktif surfaktanın reaktör ve besleme arasındaki dağılımı, toplam emülgatör miktarı ve monomer bileşimindeki dioktil maleat oranı değiştirilerek dört seri deney gerçekleştirildi. Dioktil maleat ve dibütil maleatın vinil asetat emülsiyon polimerlerinin özellikleri üzerine etkilerinin kıyaslanabilmesi için de monomer bileşiminde dioktil maleat yerine dibütil maleat kullanılması ve bu komonomerin oranının değiştirilmesi ile bir seri daha kopolimerizasyon yapıldı. Farklı etkilerin incelendiği ve beş deney serisinden oluşan kopolimerizasyonlar sonucu elde

edilen latekslere, polimerizasyon verimi, ortalama tanecik boyutu ve boyut dağılımı, viskozite, yüzey gerilim, elektriksel iletkenlik, zeta potansiyeli, donma-çözülme kararlılığı, iyonik güce ve sıcaklığa karşı direnç ve minimum film oluşum sıcaklığı analizleri uygulandı. Sentezlenen kopolimerler latekslerden elde edilen filmlerin özellikleri üzerine uygulanan reaksiyon koşullarının etkilerini ortaya çıkarmak amacı ile de çeşitli karakterizasyonlar gerçekleştirildi. Kopolimer filmlerin yapı analizi FTIR, molekül ağırlığı analizi jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), camcı geçiş sıcaklığı diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve yüzey analizi goniometre ile belirlendi. Uygulanan analizler sonucunda, vinil asetat emülsiyon polimerinin zayıf lateks ve film özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunacak maleik asit diesteri türü ve oranı, emülgatör miktarı, başlatıcı ve reaktif surfaktanın polimerizasyondaki dağılımı ortaya çıkarıldı.

BÖLÜM 2

TEORİK BÖLÜM

2.1 Polimer Dispersiyonları

Dispersiyon terimi, sürekli sıvı faz içerisinde çok iyi bir şekilde dağılmış katı taneciklerden meydana gelen iki fazlı bir sistemi tanımlar. Dispersiyona örnek olarak badana verilebilir. Badanada, kalsiyum hidroksit su içerisinde çözünübilirlik sınırının üzerindedir. Dağılan ve sürekli fazların her ikisi de sıvı ise, dispersiyon terimi “emülsiyon” olarak kullanılabilir. Örnek olarak süt, su içerisindeki yağ damlalarından meydana gelir ve damlalar su içerisinde proteinlerle dengede tutulur. Dispersiyonların ve emülsiyonların her ikisinde de, sürekli faz bir sıvıdır. Dispersiyonlarda dağıtılan madde katı iken, emülsiyonlarda ise sıvıdır. Dağıtılan madde olarak polimerlerden bahsedildiğinde, kesin olarak katı veya sıvı olup olmadıklarını tanımlamak zordur. Camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve zincir uzunluklarına bağlı olarak polimerler, düşük T_g ve düşük molekül ağırlığında viskoz sıvılar veya yüksek T_g ve yüksek molekül ağırlığında ise kırılması zor katılar olurlar. Sıcaklık ve gerilim süresi diğer önemli parametrelerdir [1].

Polimerlerin sıvı ve katı arasındaki davranışı, “dispersiyonlar” olarak bahsedilmesi için bir sebeptir. “Emülsiyon” veya “emülsiyon polimeri” terimlerinin kullanımı için diğer sebep, bu ürünler için çok önemli üretim yönteminin emülsiyon polimerizasyonu olmasından ileri gelir. Bunların aksine “lateks” ismi de kullanılır. Lateks ismini doğal kauçuk sütünden alır ve çok yaygın bir şekilde “su bazlı sentetik organik polimer koloidleri” özellikle doğal lateksin yerine geçen ürünler, bütadien-stiren kopolimer

emülsiyonları, için kullanılır. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), lateks ve polimer dispersiyonu olmak üzere iki isim önerir [16]. Bununla beraber, yazarların terciğine göre de; “polimer dispersiyonu”, “dispersiyon”, “emülsiyon polimeri”, “emülsiyon”, “lateks” ve “polimer koloidleri” terimleri eş anlamlı olarak kullanılır. Bu terimlerin hepsi, sürekli faz içerisinde dağılmış polimer tanecikleri (Şekil 2.1) olarak tanımlanabilir [1],[3].



Şekil 2.1 Polimer dispersiyonu

2.2 Polimer Dispersiyonlarının Özellikleri

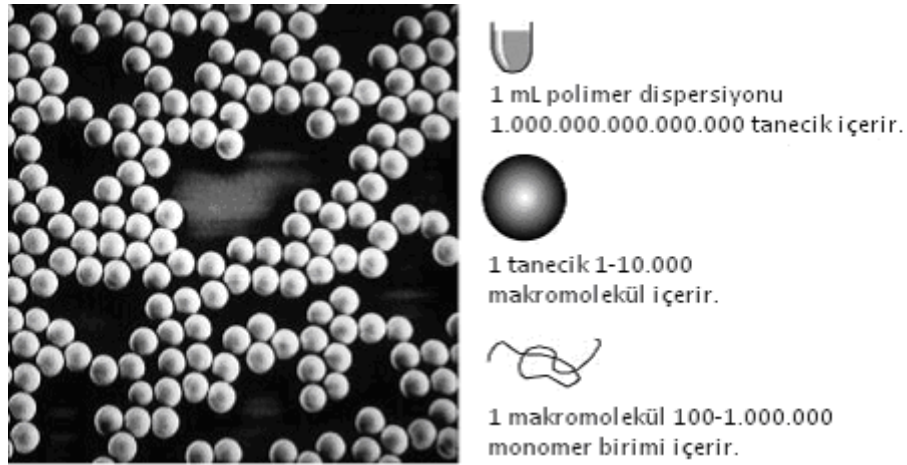
Polimer dispersiyonları, doğal veya sentetik yapıda olabilir. Doğal yapıdaki polimer dispersiyonlarına en önemli örnek doğal kauçuktur. Su fazında dağılmış poli(1,4-cis-isopren) yapısındaki doğal kauçuk dispersiyonları, kararlı kılıcı olarak davranan proteinler ve nişasta, alkaloid, şeker, yağ, sakız, tanin, reçine gibi birçok madde bulundurlar. Kauçuk ağacı olarak da bilinen “hevea brasiliensis”, doğal polimer dispersiyonu üreten bitkilerden en yaygın olanıdır. Bu bitkilerin salgıladığı, hava ile karşılaştığında katılaştıran, yapışkan ve süt görünümlü öz suyu “doğal lateks” olarak adlandırılır [3].

Ticari kullanımda en büyük miktar, sentetik polimer dispersiyonlarını kapsar. Bu dispersiyonlar, emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretilirler ve “sentetik lateks” olarak adlandırılırlar [17]. Sentetik monomerlerden sentetik lateks üretimi için ilk başarılı girişim, monomerlerin sabun varlığında su içinde emülsiyeye edilmesini kapsamıştır [18]. Bu girişimi serbest radikal oluşturan başlatıcı eklenmesi izledi ve bu, emülsiyeye edilmiş monomerlerin polimerizasyonu ile sonuçlandı. Bu nedenle, “emülsiyon polimerizasyonu” terimi doğdu. Çünkü bunu keşfedenler polimerizasyonun emülsiyeye edilmiş monomer damlacıklarında gerçekleştiğini varsaymışlardı [19]. Bu

yöntemin dışında sentetik polimer dispersiyonları, düşük molekül kütleli polimerlerin akışkan ortamda mekanik dağıtılmasıyla da oluşturulabilir. Bazen, çözücü olmayan bir madde eklenerek çözeltinin çöktürülmesi ya da polimer çözeltisinin çözücü olmayan madde içerisine boşaltılması ile de polimer dispersiyonları oluşturulabilir. Her iki durumda da koloid olarak oluşan taneciklerin kararlılığı, yüzey aktif madde ya da polimer içerisinde yapılanmış kararlı kılıcı grupların varlığını gerektirir [17].

Polimer dispersiyonlarında, sürekli ortam genellikle sudur. Bunun yanı sıra, dağılan fazın sulu polimer çözeltisi olduğu organik ortamlarda da büyük miktarda üretim yapılır. Gelişmeye başlayan diğer alan, ortam olarak süper kritik sıvıları da içerir. Polimer içeriği ise, “organik” ya da “inorganik” olabilir [1],[17].

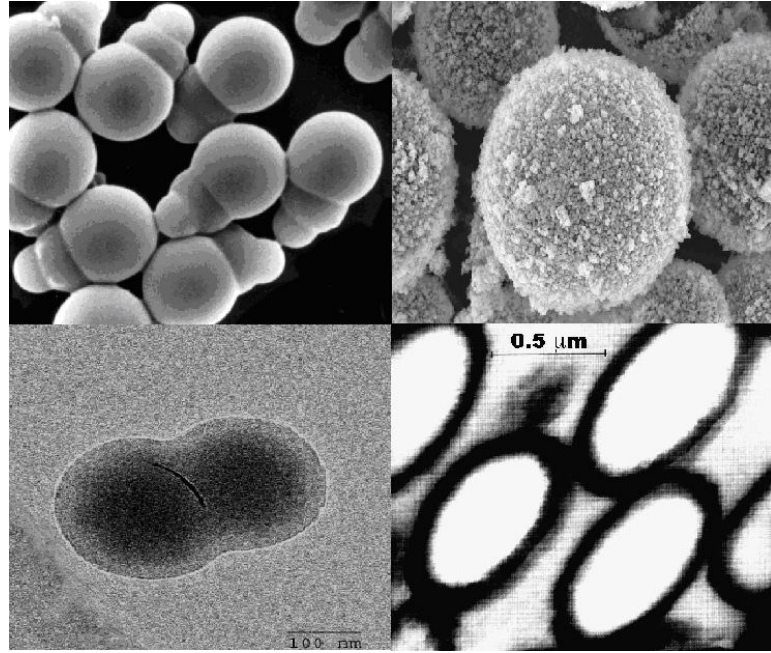
Endüstriyel olarak önemli polimer dispersiyonları genellikle su içerisinde ağırlıkça % 40-60 polimer içerirler. Hemen hemen su gibi düşük viskoziteye sahiptirler. Fakat bazı koşullar altında çok viskoz olabilirler. Bu sistemlerin yüzey gerilimi, 20 nMm^{-1} ’den saf suyun yüzey gerilimine kadar ($72,8 \text{ nMm}^{-1}$) değişebilir. Her bir mL dispersiyonda, 50-500 nm çapında yaklaşık 10^{15} tanecik bulunur. Bir tanecik, 1-10000 makromolekül ve her makromolekül, yaklaşık $100-10^6$ monomer birimi içerir (Şekil 2.2) [1],[3].



Şekil 2.2 Polimer dispersiyonunun içeriği

Polimer dispersiyonlarında tanecik çapı 10 nm ile 1000 nm arasında değişebilir ve dispersiyonlar, normalde küresel taneciklerden oluşurlar. Son zamanlarda heterojen tanecik yapısında polimer dispersiyonları ilgi konusu olmaktadır. Hayal edilebilen her

şekil neredeyse görülmüştür. Dondurma külahı, ahududu, halter ve çekirdek-kabuk gibi farklı tanecik morfolojisine sahip tanecikler (Şekil 2.3) üretilebilmiştir [3],[17].



Şekil 2.3 Farklı tanecik morfolojileri

Polimer dispersiyonları, endüstriyel uygulamalarında ıslak halleri ile kullanılabilirler. Bunun yanı sıra pek çok uygulamada su, dispersiyondan uzaklaştırılır. Bileşime ve/veya sıcaklığa bağlı olarak, polimer filmi veya tozu oluşturulur. Bu halde, dayanım, kopma anında uzama, elastiklik, ışık geçirgenliği, çözücü ve çevre direnci, T_g , yapışma gibi polimer özellikleri önem kazanır. Bu özellikler, kopolimerlerin kimyasal bileşimi, molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı, polimer taneciklerinin morfolojisi ve polimer filminin morfolojisi ile belirlenir. En önemli polimer sınıfları, bütadien-stiren kopolimerleri, vinil asetat homopolimerleri ve kopolimerleri, ve poliakrilatlardır. Stiren/bütadien dispersiyonları elastik özelliklerinden dolayı sentetik kauçuk olarak, akrilik dispersiyonlar hava ile oksidasyon ve ışık ile bozunmaya karşı dirençlerinden dolayı kaplama ve yapıştırıcı alanında, vinil asetat homopolimeri ve kopolimerleri ise yapıştırıcılarda ve kaplamalarda olduğu kadar yapı endüstrisinde de kullanılırlar. Diğer polimer dispersiyonları, etilen, stiren, vinil ester, vinil klorür, viniliden klorür, kloropren kopolimerlerini ve poliüretanı kapsar. Polimer dispersiyonları için verilen tüm bu örnekler, küçük hacim ve büyük hacim uygulamalarının her ikisinde de kullanılırlar ve dünya çapında kullanımları artmaktadır. Bu duruma ana sebepleri, emülsiyon

polimerizasyonu ile başarılıdır polimer özelliklerinin çeşitlendirilmesi neredeyse sınırsız olması, emülsiyon polimerizasyonunun bu ürünler için pahalı olmayan bir üretim yöntemi olması, polimer dispersiyonlarının akışkan hallerinin işlenmesinin kolaylığı ve suyun çevre dostu oluşudur [1].

2.3 Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu ilk kez II. Dünya Savaşı sırasında Japon deniz kuvvetlerinin savaş gereksinimlerini karşılayabilmek için, güneydoğu Asya'yı doğal kauçuk kaynaklarına erişimle tehdit etmesiyle 1,3-Bütadien ve stirenden sentetik kauçuk üretme çalışmaları ile başlamıştır. Bu girişim ABD' deki sentetik kauçuk endüstrisinin de başlangıcı olmuştur [18]. Günümüzde ise emülsiyon polimerizasyonu vinil monomerlerinin polimerizasyonu için tercih edilen önemli bir polimerizasyon yöntemi haline gelmiştir [19]. Bu polimerizasyon, monomer ve bu monomerin çözünmediği ya da önemsenmeyecek derecede çözünebildiği genellikle su olan bir dağıtma ortamından oluşan bir sistemde gerçekleştirilir. Monomerin bu ortamda dağıtılmasını ve polimerizasyon sonunda polimer-su emülsiyon ürününün kararlılığını sağlayan emülsiyon yapıcı maddelerin (emülgatör) yanı sıra suda çözünebilen başlatıcılar kullanılır [20].

Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre önemli avantajları vardır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcı, lateks köpük, kauçuk, vb. gibi birçok uygulamada ürün, sentetik lateks olup, saflaştırma yapılmaksızın doğrudan kullanılır. Bu yöntemle, yüksek polimerizasyon hızında, yüksek molekül ağırlığına sahip polimer üretimi mümkün olup, molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi kolaylıkla kontrol edilebilir. Diğer polimerizasyon yöntemlerinde, polimerizasyon hızı polimerizasyon derecesiyle (ortalama molekül ağırlığıyla) ters orantılıdır. Molekül ağırlığındaki büyük artışlar sadece, reaksiyon sıcaklığı ve başlatıcı konsantrasyonunun düşürülmesi sonucunda polimerizasyon hızındaki azalmayla sağlanabilir. Oysa emülsiyon polimerizasyonu, polimerizasyon hızı düşürülmeksizin, polimerlerin molekül ağırlığının arttırılmasını sağlayan tek yöntemdir. Bu yüksek dönüşüm hızı, üretim maliyetini düşürür. Düşük viskoziteli emülsiyonlarda, daha hızlı ısı transferi gerçekleşmesinden dolayı polimerizasyon süresince sıcaklık kontrolü daha iyi sağlanabilir. Latekslerin

viskozitesi, polimerin molekül ağırlığından bağımsızdır ve böylece polimer çözeltilerinden farklı olarak düşük viskozitede yüksek katı madde miktarına sahip emülsiyonlar elde edilebilir. Bu da, karıştırma, ısı, pompalama ve nakil sürecinde maddenin transferi bakımından kolaylık sağlar. Emülsiyon polimerizasyonu tekniğinde; dağıtma ortamı olarak kullanılan suyun maliyetinin düşük, kolay temin edilebilir ve kokusuz olması, yanma, patlama ve toksik etkisinin olmaması, diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkânı sağlaması bu yöntemin endüstriyel amaçlı kullanılmasını yaygınlaştırır. Ancak, emülsiyon yapıcı ve diğer katkı maddelerinin varlığı, saf halde bir polimer sentezine olanak vermez. Katı ürün elde etmek için polimeri dispersiyon ortamından ayırmak gerekir. Katı polimerin dönüşümü için uygulanacak ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemlerinin ilave malzeme ve araçlar gerektirmesi ve işlemin maliyetini arttırması bu yöntemin dezavantajlarıdır [6],[20].

2.4 Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri

Emülsiyon polimerizasyonunun laboratuvar ölçekli çalışmalarında, monomer, dağıtma ortamı, emülsiyon yapıcı madde (emülgatör) ve başlatıcı olmak üzere dört temel bileşeni vardır. Ticari emülsiyon polimerizasyonları ise, yirmi veya daha fazla bileşeni ile genellikle daha karmaşıktır. Bileşenlerin karmaşıklığı ve sistem kinetiğinin hassasiyeti, reaksiyon koşullarındaki küçük değişikliklerin oluşan ürünün kalitesinde kabul edilemez değişikliklerle sonuçlanacağı anlamına gelir [6],[21].

2.4.1 Monomer

Monomerler, emülsiyon polimerizasyon sistemlerinin en önemli bileşenidir. Çoğunlukla bu sistemle polimerleştirilen organik monomerler, stiren, bütadien, vinil asetat, akrilik ve metakrilik asit, ve özellikle bunların etil akrilat, bütül akrilat ve metakrilatları gibi organik esterleri, etilen, akrilo nitril ve vinil klorür olarak sıralanabilir. Bu sistemde, özellikle birden fazla monomer kullanarak polimer üretmek çok yaygındır [6].

Monomerler emülsiyon polimerizasyonu sisteminin sınıflandırılmasında da öncelikli olarak rol oynarlar. Bu sınıflandırma, monomerlerin doğasına göre yapılar ve farklı suda çözünürlük verileri esas alınır [22].

Emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde monomerler üç gruba ayrılır:

İlk grup akrilonitril gibi suda çözünürlüğü yüksek olan (%8) monomerleri içerir. Suda çözünen peroksit başlatıcı varlığında polimer oluşumu monomer ve peroksitten oluşan sulu çözelti içinde başlar (işlem, kısmen emülsiyon yapıcı maddelerin oluşturduğu miseller içinde gerçekleşiyorsa, hız düşük olur). Polimerizasyon, kararlılığı yüzey aktif maddelerle sağlanan, polimer radikalleri ve sulu çözeltiden çöktürülen makromoleküllerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde sürdürülür (polimerin su içinde çözünmemesinden dolayı düşük polimerizasyon derecesindedir). İkinci grup, metil metakrilat ve diğer akrilatlar gibi sudaki çözünürlükleri % 1-3 olan monomerleri içerir. Polimerizasyon, miseller ya da sulu faz içindeki moleküllerle başlar ve sulu çözeltiden çöktürülen makromolekül yığınları ve misellerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde devam eder. Üçüncü grup ise, bütadien, izopren, stiren, vinil klorür ve viniliden klorür gibi neredeyse suda hiç çözünmeyen monomerleri içerir. Kullanılan başlatıcının niteliğine bakılmaksızın, polimerizasyon emülsiyon yapıcı maddelerin oluşturduğu miseller içinde başlar ve misellerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde devam eder [22].

Bu sınıflandırma, monomerin su içerisindeki çözünürlüğüne bağlı olmasına rağmen, oluşan polimerin monomerde ya da monomerin oluşan polimerde çözündüğünü her zaman dikkate almaz. Hetero fazlı sistemler bundan, jel etkisinden ya da monomer polaritesinden kaynaklanır. Genellikle ikinci ve üçüncü gruba ait monomerleri, belirtilen sınıflandırmaya göre ayırt etmek zordur. Sonuç olarak, emülsiyon polimerizasyonunun karakteristiği, monomerin doğasıyla ilgilidir. Ancak, her zaman monomerin sudaki çözünürlüğü ile ilişkilendirilemez, büyük ölçüde monomerin polaritesine de bağlıdır [22].

2.4.2 Dağıtma Ortamı (Sürekli Faz)

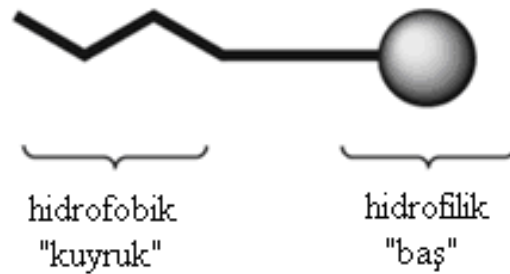
Emülsiyon polimerizasyonunda, monomerin çözünmediği bir dağıtma ortamı seçilir ve bu ortam genellikle sudur. Emülsiyon yapıcı maddeler sulu fazda dağılırken, başlatıcı da sulu fazda çözünür. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan suyun niteliği önemlidir. Sularda bulunan bazı metal iyonları, polimerizasyon reaksiyonlarını geciktirme ve önleme etkisinin yanında, misel oluşumunu ve polimer tanecikleri üzerinde kararlı kılıcı görevi gören emülsiyon yapıcı maddelerin adsorpsiyonunu da engeller. Bu sebeplerden

dolayı emülsiyon polimerlerinin üretiminde iyonlarından arındırılmış (de-iyonize) suyun kullanılması tavsiye edilir. Emülsiyon polimerizasyonunun sudan başka ortamlarda gerçekleştirilmesi mümkündür. Ancak bu, kullanışlı değildir. Ucuz oluşunun ve çevresel avantajlarının yanı sıra su, polimerizasyonlarda çok iyi ısı dağılımı sağlar [6].

2.4.3 Emülsiyon Yapıcı Maddeler - Emülgatörler

Emülgatör; yüzey aktif madde (surfaktan), sabun veya stabilizatör olarak da bilinen hem hidrofilik hem de hidrofobik kısmı bulunan bir moleküldür. Yağ-su ara yüzeyinde dizilmek gibi bir eğilim gösterdiklerinden bu grup moleküllere genel adıyla amfipatik denir [21].

Emülgatörler genel olarak, polar veya iyonik kısma tutunmuş 8-18 karbon atomlu düz veya dallanmış hidrokarbon veya florokarbon zinciri olan apolar kısım içerirler. Diğer bir deyişle, doğrusal yapıdaki emülgatör moleküllerinin bir ucunda; çözücü sistemine uygun bir fonksiyonel grup, aksi tarafta da çözücü sistemine uygun olmayan bir fonksiyonel grup vardır. Eğer ortam su ise, hidrofilik (su sever) ya da hidrofobik (su sevmez) terimleri kullanılır. Hidrokarbon zincirleri, sulu ortamda su molekülleri ile çok az etkileşirken, polar veya iyonik baş gruplar su molekülleri ile dipol veya iyon-dipol etkileşimleri yaparlar. Suda çözünebilen emülgatörlerde, su molekülleri ile kuvvetli etkileşim vardır. Bu sebeple oluşan dağılımın birleştirici etkisi ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağı, hidrokarbon zincirini suyun dışına sıkıştırır, bu yapıdan ötürü de bu zincirler hidrofobiktir. Şekil 2.4'de bir emülgatörün polar hidrofilik baş kısmı ve hidrokarbon zincirlerinden oluşan hidrofobik kuyruk kısmı gösterilmektedir [23].



Şekil 2.4 Emülgatör molekülünün yapısı

Emülgatörler, elektrik yüklerinin varlığına veya türüne bağlı olarak anyonik, katyonik, noniyonik (iyonik olmayan) ve amfoterik olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılmaktadırlar [6]:

Hidrofilik kısmı anyon olan **“anyonik emülgatörler”**: hidrofilik kısım negatif yüklenmiş polar bir gruptur ve bunlar; $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-SO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^{2-}$ gibidir. Molekülün hidrofobik kısmı, $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ den oluşan alkil ya da aril grupları olabilir. Sodyum lauril (dodesil) sülfat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+]$ ve sodyum dodesilbenzen sülfonat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+]$, en çok kullanılan anyonik emülgatörlerdir [24].

Hidrofilik kısmı katyon olan **“katyonik emülgatörler”**: hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Hidrofilik özellikleri azot atomundan, hidrofobik özellikleri ise azota bağlı hidrofobik gruptan kaynaklanır. Bu grubun endüstriyel önemi olan bileşikler primer amin, sekonder amin ve kuarterner amonyum tuzlarıdır [25].

Hidrofilik işlevinin pH’a bağlı olduğu **“amfoterik emülgatörler”**: hem anyonik hem katyonik grupları içerirler. Amfoteriklerin en temel özelliği çözündükleri çözeltinin pH’sına bağlı olmalarıdır. Asidik çözeltilerde molekül pozitif yüklenir ve katyonik emülgatör gibi davranırken; bazik çözeltilerde negatif yüklenip anyonikler gibi davranır. İki iyonik grubun da eşit olduğu (eşit iyonize olduğu) belli pH değeri çözeltinin izoelektrik noktası olarak tanımlanır. Amfoterik emülgatörler, bazen zwitter iyonlara karşılık gelirler. Genellikle bu tür emülgatörler, alkil amino veya alkil imino propiyonik asitlerdir [26].

Hidrofilik kısmı noniyonik olan **“noniyonik emülgatörler”**: sulu ortamda çözündükleri veya dağıldıkları zaman yüklü tanecik oluşturmeyen emülgatörlerdir. İyonize olmayan ve çok sayıda oksijen, azot ve kükürt atomları bulunan bir uç grup içerirler. Noniyonik emülgatörler sıvı ve katı vakslardır. Etoksilatlanmış alkoller, etoksilatlanmış alkil fenoller, etoksilatlanmış yağ asitleri, etoksilatlanmış monoalkilamidler, sorbitan esterleri ve onların etoksilatları, etoksilatlanmış yağlı aminler ve etilen oksit-propilenoksit kopolimerleri olarak sınıflandırılırlar. En çok kullanılan noniyonik emülgatörler ise, etoksilatlanmış alkoller ve sorbitan esterleri ve bunların etoksillenmiş türevleridir [26].

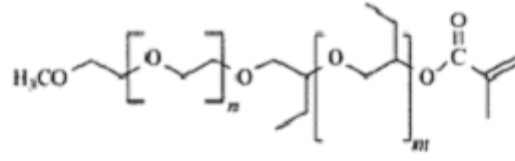
Emülgatörler, “**HLB (hidrofil-lipofil dengesi)**” değerlerine göre de sınıflandırılırlar. HLB, emülgatör molekülünün suyu seven hidrofilik kısmı ile yağı seven hidrofobik kısmı arasındaki ilişkiyi tanımlayan bir ifadedir. Molekülün hidrofilik kısmıyla hidrofobik kısmının birbirine oranı ile HLB değeri belirlenir. Molekülün hidrofob-hidrofil gruplarının oranı hidrofilikliğe doğru kaydığında HLB değeri yükselirken, hidrokarbon zincirinin uzunluğu arttığında HLB değeri düşmektedir. Diğer bir deyişle, emülgatörün HLB değeri ne kadar yüksekse suda çözünürlüğü o kadar fazladır. HLB’si düşük olan emülgatörlerin hidrofilikliği de düşüktür. HLB değerleri, gerçekleştirilen emülsiyon polimerizasyonları için uygun emülgatörlerin seçiminde doğrudan kullanılmaktadır. Düşük HLB değerine sahip emülgatörler (HLB < 9: emülgatör lipofilik karakterdedir), yağ fazını severler ve suda yağ emülsiyonu yapmaya yönelirler. HLB’si yüksek olanlar (HLB > 9: emülgatör hidrofilik karakterdedir) ise, daha çok hidrofiliktir ve yağda su emülsiyonu yaparlar [22], [27].

Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonundaki temel görevleri, misellerin üretimi, monomer damlacıklarının ve kararlı son ürüne giden büyüyen polimer taneciklerinin kararlılıklarının sağlanmasıdır. Birinci görevleri miselleri meydana getirmektir. Emülgatör molekülleri, sulu çözeltilerinde belli bir konsantrasyonun üzerinde bulunduklarında, hidrofobik hidrokarbon zincirleri içeriye doğru yönlenecek ve hidrofilik grubun sulu ortamda temasını sürdürmesi açısından bu gruplar dışarıda kalacak şekilde kümeleşirler. Bu kümelere “**misel**”adı verilir. Misellerin oluşması ve bu biçimlerinin korunabilmesi için çözelti içindeki emülgatör konsantrasyonunun belli bir değerde olması gerekir ve bu değer “kritik misel konsantrasyonu” (**CMC**) olarak tanımlanmaktadır. 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 oluşturmalarını engelleyici veya transfer ajanı olarak davranırlar [6],[21],[28].

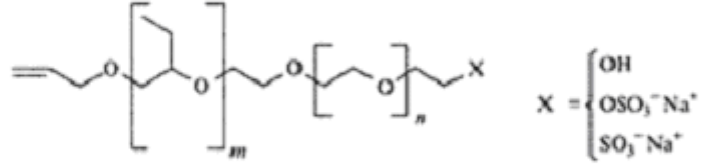
Diğer emülgatör türlerine, polimerik emülgatörler ve polimerleşebilen emülgatörler olmak üzere iki farklı tür daha örnek olarak verilebilir:

“Polimerik emülgatörler”, emülsiyon polimerizasyonunda tek başlarına veya diğer emülgatörlerle karışım halinde kullanılabilirler. Emülsiyonların hazırlanmasında ve kararlılığının sağlanmasında önemli rol oynarlar. Yüzey aktif madde özelliklerinden dolayı emülsiyon oluşumuna yardımcı olabilirler, ama genellikle kararlı kılıcı olarak daha da önemlidirler. En önemli görevleri, arayüzeylerde dayanıklı, mekanik ve termodinamik engeller oluşturarak, taneciklerin birbirine yaklaşmalarını ve birleşmelerini engellemektir. Diğer bir deyişle, bu bileşikler polimer tanecikleri içine girmez yalnız yüzeyinde kalır ve polimer taneciklerini sararak taneciklerin biraraya gelmesini (topaklaşmasını) önler. Suda çözünen bu polimerler emülsiyon taneciklerini kaplar ve su molekülleriyle sarar ya da çözer. Bundan dolayı “koruyucu koloid” (protective colloids) olarak da anılırlar. Bu özelliği, taneciklerin biraraya gelip koagüle olmasına neden olan polimer-polimer etkileşimini engeller. Bu etkilerinden dolayı sterik ve elektrostatik etkileşimlerden, arayüzey viskozitesi veya elastikiyetteki değişikliklerden veya sistemin viskozitesindeki değişikliklerden sorumludurlar. Kısacası, sistemde polimerik yapıların varlığı, sürekli fazda viskozite artışına sebep olarak kremleşme olayını geciktirir, aynı zamanda pıhtılaşmaya ve birleşmeye sebep olacak damlaların hızını azaltır ve bu damlacıkların karşılaşmalarını engeller. Bunun sonucunda emülsiyona kinetik kararlılık sağlarlar. Polimerik emülgatörler yani koruyucu koloidler, doğal veya modifiye edilmiş doğal ürünler ve sentetik ürünler olmak üzere iki gruba ayrılır. Proteinler, nişastalar, gumlar, selüloz ve onların türevleri (hidroksietil selüloz (HEC) ve karboksimetil selüloz) gibi doğal polimerler ve poli(vinil alkol), poli(vinil pirolidon), poli(metakril amid), sülfonlanmış poli(stiren), poli(metakrilik asit) ve poli(akrilik asit)’in alkali tuzları gibi sentetik polimerler örnek verilebilir. En yaygın kullanılan doğal koruyucu koloid HEC, sentetik koruyucu koloid poli(vinil alkol) (PVOH)’dır [6].

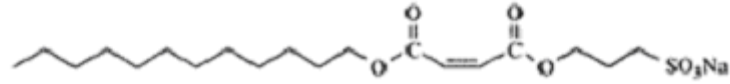
Bunlara ek olarak bir de, “yüzey aktif monomerler” olarak da nitelendirilebilen ve hidrofilik, hidrofobik fonksiyonel grubun yanı sıra polimerleşebilen gruba da sahip moleküller vardır, bunlara **polimerleşebilen emülgatörler** ve/veya **reaktif emülgatörler** denir. Bu isimlerin dışında, “reaktif surfaktan” ve/veya “polimerleşebilen surfaktan” (surfmmer) olarak da adlandırılabilirler. Şekil 2.5, lateks hazırlanmasında çok kullanılan reaktif emülgatörlerin önemlilerinden bir kaçını gösterir [29].



Metil uç gruplu etilen oksit ve butilen oksit blok kopolimerinin metakrilat esteri



Alil uç gruplu etilen oksit ve butilen oksit blok kopolimeri



Monododesilmonosülfopropil maleat

Şekil 2.5 Polimerleşebilen emülgatörler

Bu emülgatörler, mikroskobik olarak heterojendir ve polimerizasyon kinetiklerini, polimer yapısını ve özelliklerini etkiler. Polimerleşebilen emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyon işlemlerindeki avantajları, lateks kararlılığını, elektrolit eklenmesine ve donma çözülme döngüsüne karşı direnci arttırması ve köpüklenmeyi azaltmasıdır. Film oluşturan polimerlerde ise en ilgi çekici özellik, standart emülgatörlere göre üstün su direncidir. Polimerleşebilen emülgatörlerin taneciklere kovalent bağlarla bağlanması yüzeye göçü azaltacağından filmlerin hidrofobikliğindeki artış açıkça gözlenebilir. Su tutması önemli ölçüde azalır (suya batırıldıktan sonra ağırlık artışı standart yüzey aktiflerden 1/3 oranında daha azdır). Sonuç olarak kararlılık ve mekanik özellikler (direnç, uzama vb.) önemli ölçüde iyileşir ve filmin yapışma özelliği (adhezyonu) artar [29],[30].

Önemli bir koşul da, standart ve reaktif olmayan bir yüzey aktifin reaktif yüzey aktifle birlikte bulundurulmasının, lateksin hem tanecik boyut dağılımını hem de moleküler

ağırlığını önemli ölçüde değiştirebildiğidir. Bu durumda polimerleşebilen yüzey aktifin etkinliğide önemlidir. Eğer polimerleşebilen yüzey aktifin reaktivlik oranı formülasyondaki diğer monomerlerden daha fazla ise, büyümekte olan polimerin içinde kısmen gömülü olacaktır. Bu da polimerizasyon sırasında kararlılığın zayıflamasına ve tanecik boyut dağılımının genişlemesine yol açar [29].

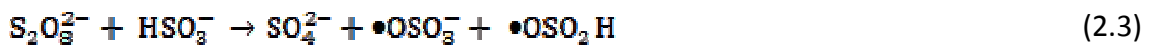
2.4.4 Başlatıcı

Emülsiyon polimerizasyonları çoğunlukla radikal mekanizmalar ile gerçekleşir. Bu polimerizasyonlarda başlatıcının görevi, serbest radikalleri oluşturup polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmaktır. Sürekli faz olarak suyun kullanıldığı emülsiyon polimerizasyonlarında suda çözünür, serbest radikal oluşturan başlatıcıların kullanımı yağda-çözünür türdekilere göre daha fazladır. Başlatıcılar, serbest radikal oluşumunu hızlandıran başka bir molekül olmaksızın ısısal olarak parçalanarak serbest radikalleri oluşturanlar ve elektron transfer mekanizmasına göre serbest radikal üreten ve redoks bileşenleri gibi en az iki tip molekülle serbest radikal oluşturan başlatıcı sistemleri olmak üzere belli başlı iki grupta sınıflandırılırlar [6].

Hidrojen peroksit (H_2O_2), organik peroksitler (benzoyl peroksit), persülfatlar (amonyum persülfat, $(NH_4)_2S_2O_8$; potasyum persülfat, $K_2S_2O_8$ ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikaller oluşturabilmektedirler. Peroksidisülfat tuzları da bu amaçla kullanılmaktadır.



Emülsiyon polimerizasyonunda en sık kullanılan redoks sistemleri, persülfat / demir (II) ve persülfat / bisülfid' dir.



Serbest radikal oluşturmak için kullanılan başka metotlar da vardır, γ -radyoliz ve yüksek enerjili elektron demetinden gelen elektronların ve fotobaşlatıcıların birlikte bulunduğu

ışık gibi. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda bu metodlar kinetik parametreleri elde etmek için kullanılır [21].

2.4.5 Emülsiyon Polimerizasyonunun Diğer Bileşenleri

Emülsiyon polimerizasyonlarında, polimerizasyonun dört temel bileşeninin yanında bazı yardımcı maddeler de kullanılmaktadır. Bu yardımcı maddelerin varlığında; dispersiyon ortamının kararlılığını arttırmak, kontrollü bir polimerizasyon sağlamak, polimerizasyon sırasında meydana gelen ve polimerizasyonu ters yönde etkileyen faktörlerin etkisini azaltmak veya ortadan kaldırmak mümkün olabilmektedir.

2.4.5.1 Zincir Transfer Ajanları

Emülsiyon polimerizasyonu yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşmasıyla sonlanabilir. Polimer zincirinin molekül ağırlığı başlıca polimerizasyon sıcaklığı ve başlatıcı miktarı ile belirlenir. Molekül ağırlığı üzerinde ek kontrol uygulamak için bir molekül ağırlığı değiştiricisi ya da bilinen adıyla zincir transfer ajanı kullanılır. Zincir transferi ile büyümekte olan polimer zinciri durdurulur ancak aynı zamanda sonraki monomer biriminin polimerizasyonunu başlatabilecek bir başka radikal üretilir ve böylece başka bir polimer zinciri başlatılmış olur. En sık kullanılan zincir transfer ajanı alkil bölümü 12-14 hidrokarbon içeren merkaptanlardır (R-SH) [1].

2.4.5.2 İyon Tutucu Ajanlar

Özellikle redoks sistemlerde bulunan metal iyonları, radikal oluşumunu kontrolsüz bir şekilde hızlandırabilir. Hem bu durumu engellemek hem de başlatıcı sisteminin çözündürülmesi ve suda eser miktarda var olan kalsiyum ve magnezyum iyonlarının etkinliğinin kaldırılması için etilen daimin tetra asetik asit (EDTA) gibi iyon tutucu ajanlar eklenir [19],[21].

2.4.5.3 Elektrolitler

Elektrolitler birkaç farklı amaç için kullanılırlar. Örneğin; pH'ı kontrol edebilirler. Özellikle bazı monomerler için belli pH değerlerinde çalışmak gerekir. Aynı zamanda pH'ın kontrolü, emülgatörün hidrolizini önler ve başlatıcının etkinliğini korur.

Elektrolitlerin eklenmesi daha dar dağılıma sahip taneciklerin oluşumuna yol açar ancak koagülasyona da sebep olabilir [21].

2.5 Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması

Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizmasının niteliğini ortaya koyan literatürdeki en önemli teori Harkins teorisidir. Harkins bu teoriyi hidrofobik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu üzerinde geliştirmiştir [31]. Smith ve Ewart, Harkins'in öne sürdüğü hidrofobik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu mekanizmasına ait bu nitel teoriyi temel alarak bu polimerizasyon için ilk nicel teoriyi geliştirmişlerdir. İlk olarak Smith ve Ewart tarafından önerilen bu nicel teoriyle lateks taneciklerinin sayısını ve polimerizasyon hızını belirleyen denklemler elde edilmiştir [32].

Standart bir emülsiyon polimerizasyon reaksiyonunun üç ayrı aşamaya bölünerek değerlendirilmesi uzun yıllardır yaygın şekilde uygulanılır. Buna göre I. aşama, tanecik çekirdeklenmesi ile son polimer taneciklerine dönüşecek oluşumların meydana geldiği aşamadır. II. aşamada polimerizasyon I. aşamada oluşturulan polimerizasyon merkezlerinde (loküs: locus, loci) devam eder ve monomerin fazlası ayrı bir damlacık fazı olarak bulunur. III. ve son aşamada ise polimerizasyon hala I. aşamada oluşturulan ve II. aşamada büyüyen loküslerde devam eder, ancak monomerin fazlası artık damlacık olarak ortamda bulunmaz. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, emülsiyon polimerizasyonları olarak sınıflandırılan reaksiyonların çoğunluğu için bu bölünmenin temel doğruluğu üzerine hiç şüphe bırakmaz [33].

2.5.1 I. Aşama: Başlama Aşaması

Başlama aşaması, reaksiyonda monomer-polimer dönüşümlerinin çoğunun gerçekleşeceği loküslerin ve daha sonra son lateks tanecikleri haline gelecek ilk birimlerin oluşturulduğu aşamadır. Bu aşama **tanecik çekirdeklenme** veya **loküs çekirdeklenme** aşaması olarak da bilinir. Reaksiyonun monomer dönüşümü-zaman eğrisine ilişkin olarak birinci aşama, reaksiyonun süresinin uzamasıyla polimerizasyon hızının arttığı reaksiyon basamağı olarak tanımlanır. Genellikle birinci aşamanın sonunda polimerleşmiş olarak bulunan monomer oranı çok düşüktür.

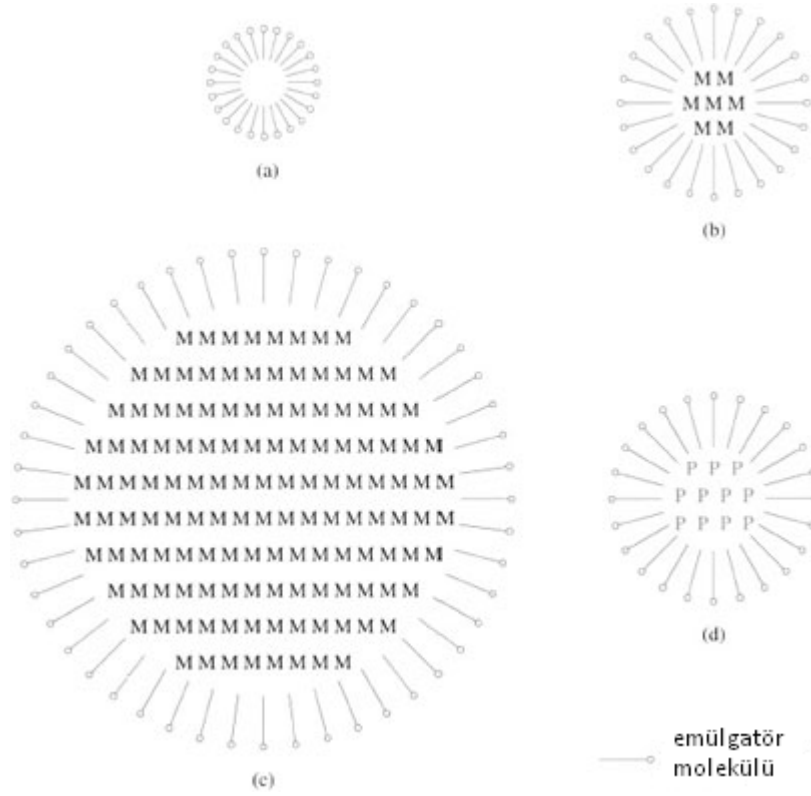
Emülsiyon polimerizasyon reaksiyonlarında, reaksiyon loküslerini ve oluşturulan lateksteki taneciklerin başlangıcını açıklamak üzere pek çok mekanizma öne sürülmüştür. Bu mekanizmalardan iki tanesi temel alınıp, ayrıntılı olarak incelenirken diğer iki tanesinden kısaca bahsedilir [33].

2.5.1.1 Misel İçi Çekirdeklenme

Misel içi çekirdeklenme teorisi ilk olarak Harkins tarafından öne sürülmüştür ve daha sonra Smith ve Ewart tarafından nicel olarak geliştirilmiştir. Teori, çekirdeklenmenin misel içi mekanizmayla gerçekleştiği emülsiyon polimerizasyon reaksiyonlarının nicel yönlerinin kapsamlı bir değerlendirmesi olarak Gardon tarafından yeniden incelenmiştir [31],[32],[34],[35],[36].

Misel içi mekanizmaya göre tanecikler, miseller olarak bilinen emülgatör molekül kümelerinin hidrofobik iç kısmına absorbe edilen monomer moleküllerinin polimerizasyonu ile oluşturulurlar [33]. Miseller genellikle 2-10 nm ($1 \text{ nm} = 10 \text{ Å} = 10^{-3} \mu\text{m}$) boyutundadır ve her misel 50-150 emülgatör molekülü içerir. Miseller çoğu zaman küre şeklinde ifade edilirler, ancak bu her zaman doğru değildir. Hem küre şeklinde hem de çubuksu miseller, emülgatöre ve miktarına bağlı olarak gözlenebilirler. Misellerin sayısı ve boyutu emülgatör miktarına bağlıdır. Emülgatör miktarının yüksek olması daha çok sayıda küçük boyutlu misel oluşmasını sağlar [19]. Misellerdeki emülgatörler, hidrofilik uçları suyla temas halinde, hidrofobik uçları ise su moleküllerinden olabildiğince uzak olacak şekilde yönlenmişlerdir. Bu şekilde miselin iç kısmı oluşturulmuş olur. Sonuç olarak misellerin içi hidrofobik olur ve diğer hidrofobik moleküllerin öncelikli olarak su fazına toplanabileceği bir ortam sağlanır. Misellerin oluşması ve bu biçimlerinin korunabilmesi için çözelti içindeki emülgatör konsantrasyonunun belli bir değerde (CMC) olması gerekir [33]. Bir çözeltinin koloidal duruma dönüşmesi, emülgatör konsantrasyonunun CMC'yi aşmasıyla, çözeltinin serbest enerjisini minimize etmek üzere gerçekleşir (ısı açığa çıkar) ve çözeltinin yüzey geriliminde keskin bir düşüş meydana gelir. Elektrik iletkenliği, iyon hareketlilikleri, viskozite ve diğer çözelti özellikleri CMC değerinde belirgin değişiklikler gösterir. Emülsiyon polimerizasyonlarında emülgatörler CMC'yi aştığında, emülgatörün çoğunluğu misellerin içindedir [19].

Monomerler gibi hidrofobik moleküller sulu çözeltide emülgatörlerin iç kısmına absorbe edilirler ve bu süreç “**çözündürme**” olarak bilinir. Çözündürmenin anlamı, sulu fazdaki hidrofobik maddenin görünen çözünürlüğünü arttırmaktır. Misel içi çekirdeklenme teorisine göre, çözündürülmüş monomer molekülü içeren misellerin küçük bir oranı kendisini çevreleyen su fazından bir serbest radikal ele geçirir. Çözündürülmüş monomerin polimerizasyonu bu şekilde başlatılır. Monomer polimerizasyonla tükendikçe, miselin içine daha çok monomer absorbe edilir. Monomer moleküllerinin misel içine hareketlendirilmesi, monomer moleküllerinin kimyasal potansiyelinin, dengede yani reaksiyon sisteminin tüm fazlarında aynı değerde tutulması gerekliliğindendir. Fazla monomer ayrı bir damlacık fazı olarak bulundukça (ki çoğu emülsiyon polimerizasyon reaksiyonlarının I. aşamasında bu böyledir), denge şartı (çekirdeklenmiş ya da çekirdeklenmemiş) tüm misellerde monomerin kimyasal potansiyeli, monomer damlacıklarında da olduğu gibi, aynı değere sahip olacaktır. Polimerizasyonun başlatılmış olduğu miseller monomerin daha fazla emiliminin bir sonucu olarak boyca büyürler. Bu misellerin yüzey alanı artar ve yüzeydeki emülgatör moleküllerinin konsantrasyonu azalır. Bu, emülgatör moleküllerinin su fazından emilimine ve bu nedenle de polimerizasyonun başlatılmadığı emülgatör misellerinin ayrışmasına (disosiyasyonuna) yol açar. Sonunda çekirdeklenmemiş misellerden sağlanan emülgatör molekülleri tükenmiş olur. Misellerin daha fazla çekirdeklenmesi artık mümkün olmaz. Tanecik çekirdeklenmesi durur. Çekirdeklenmemiş misellerin reaksiyon ortamından kaybolması I. aşamanın sonunu ve II. aşamanın başlangıcını işaret eder. I. aşamanın sonunda çekirdeklenmiş olarak bulunan miseller, en sonda oluşturulan lateksteki polimer taneciklerini oluşturacak oluşumları ifade eden ***gizli lateks tanecikleri (latent latex particles)*** olarak tanımlanırlar. Tipik bir emülsiyon polimerizasyon reaksiyon sisteminde başlangıç su fazında bulunan misellerin konsantrasyonu ile son latekste bulunan taneciklerin konsantrasyonu arasındaki ilişki, gizli lateks taneciklerini oluşturmak üzere çekirdeklenen misellerin bir bölümünün çok küçük olduğunu (yaklaşık 0,001) gösterir. Misellerin büyük bölümü, çekirdeklendikten sonra büyürlerken taneciklere emülgatör sağlamak için harcanır [33]. Şekil 2.6, emülsiyon polimerizasyonu süresince misellerin durumunu gösterir.



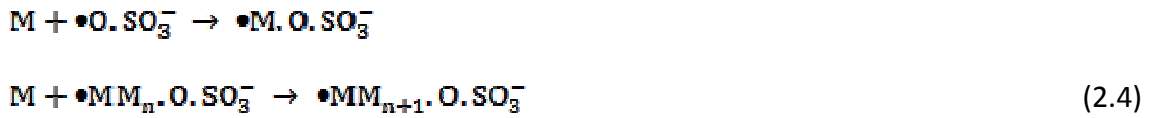
Şekil 2.6 Emülsiyon polimerizasyonu süresince misellerin durumu: a) çekirdeklenmemiş misel, b) monomerin misel içinde çözündürülmesi, c) monomer damlası, d) polimer taneciği.

2.5.1.2 Homojen Çekirdeklenme

Emülsiyon polimerizasyon reaksiyonlarında misel içi çekirdeklenme yıllardır tanecik çekirdeklenmesinin en önemli mekanizması olarak kabul ediliyor olsa da bu teorinin, tanecik çekirdeklenmesinin emülgatörlerden gelen miselleri içermeyen reaksiyon sistemlerinde neden kolayca gerçekleşebildiğini açıklamakta yetersiz olduğu da uzun zamandır biliniyordu. Vinil asetat gibi suda çok çözünen olefinik monomerler misel oluşturmayan emülgatörleri içeren ve hatta emülgatör içermeyen reaksiyon sistemlerinde emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirebilirler. Bu reaksiyonlar “emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonları” olarak bilinirler. Ayrıca stiren gibi suda az çözünen monomerlerin, emülgatörsüz sistemlerde ve hatta CMC’nin altında emülgatör içeren sistemlerde emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirebileceği de olası bulunmuştur. Bu gözlemler taneciklerin misel içi mekanizmadan başka bir şekilde çekirdeklendiğini göstermiştir.

Tanecik çekirdeklenmesi için en iyi bilinen alternatif teori **“homojen çekirdeklenme”**dir. Bu teoriye göre polimerizasyon, ortamda bulunabilecek emülgatör miselleri içinde çözündürülmüş monomer molekülleri arasında değil, su fazında çözünmüş monomer molekülleri arasında başlar. Tanecik çekirdeklenmesine yol açan reaksiyon, polimerizasyonu başlatan serbest radikallerin üretildiği homojen fazda gerçekleşen bir çözelti polimerizasyonudur. Bu, mekanizmanın neden homojen adıyla seçildiğinin de bir açıklamasıdır.

Polimerizasyonun sülfat radikal-iyonlarıyla başlatıldığını farz edersek, ilk çözelti polimerizasyonu aşağıdaki gibi ifade edilebilir (M, monomer):



Sulu fazda çoğalan bir oligomer sulu fazda çözünemeyecek kadar yeterli bir polimerizasyon derecesine ulaştığında, bir tanecik çekirdeklenir. Daha sonra kendi üzerine katlanır ve bu şekilde kendi içinde monomer moleküllerinin absorbe edilebileceği bir hidrofobik alan oluşturur. Polimerizasyon, misel içi mekanizmada varsayıldığı gibi bu şekilde devam eder. Hatta katlanmış büyümekte olan oligomer, emülgatör misele benzer kabul edilebilir. Oligomer oldukça yüzey aktiftir, çünkü oligomer hem suda çözünen başlatıcıdan gelen hidrofilik bir grubu hem de monomer moleküllerinden gelen hidrofobik birimleri bir arada bulundurur. Homojen çekirdeklenme teorisine göre, reaksiyon sisteminde bulunan her hangi bir emülgatörün işlevi, su fazından çöken katlanmış oligomerleri koloidal olarak kararlı kılmaktır. Eğer emülgatör miselleri ortamda varsa, bunlar yeni ve büyümekte olan taneciklere emülgatör sağlayan emülgatör moleküllerinin havuzu olarak kabul edilirler [33].

Homojen çekirdeklenmenin ilk nicel teorisi Roe'ya aittir [37]. Bu teoriye göre, I. aşamanın sonunu belirleyen kritik olay misel içi emülgatörlerin yok olması değil, su fazında misel içi olmayan emülgatör konsantrasyonunun, uygun emülgatör adsorpsiyonu ile koloidal kararlılığa ulaşamayan yeni katlanan oligomerlerin bulunduğu bir seviyenin altına kadar azalmasıdır. Katlanmış oligomerler su fazından çökmeye devam ediyor olsalar da koloidal olarak o kadar çok kararsızlardır ki oluşan taneciklerle

birleşirler. Böylece her ne kadar gizli tanecikler oluşmaya devam ediyor olsa da tanecik sayısı sabit kalır.

Emülsiyon polimerizasyon reaksiyonlarındaki homojen çekirdeklenme teorisi Fitch ve çalışma arkadaşları tarafından son yıllarda oldukça geliştirilmiştir [38],[39],[40]. Günümüzde en az iki tip homojen çekirdeklenme sürecinin gerçekleşebileceği bilinmektedir. Bunlardan birincisi, oligomerler su fazında çözünemeyecek kadar kritik bir zincir uzunluğuna ulaşana dek çoğalırlar. Bu kritik zincir uzunluğunda, hidrofobik monomer birimleri ile su molekülleri arasındaki çeşitli entalpik etkileşimler polimer birimlerinin su molekülleri ile bir arada bulunması için entropik eğilimi kadar önemlidir. Oligomerler kendi üzerlerine kapanır ve etkili bir ayrı faz meydana getirirler. Bu tip süreçte, içinde aktif büyüyen serbest radikal içeren bir potansiyel reaksiyon loküsü bulundurulur. Monomer molekülleri mevcut olduğu sürece polimerizasyon devam edebilir. İkinci tipte ise, büyümekte olan bir oligomer karşılıklı olarak ikinci bir oligomere bağlanarak ve böylece çökme için gereken kritik değeri aşan bir polimerizasyon derecesine ulaşarak onu sonlandırır. Bu tip süreç, içinde aktif büyüyen serbest radikal içermeyen bir potansiyel reaksiyon yeri bulundurulur. Polimerizasyonun sürekliliği monomer moleküllerinin olduğu kadar serbest radikalin de elde edilmesini gerektirir.

Bu süreçlerin yanı sıra üçüncü bir tip de gerçekleşebilir: büyümekte olan oligomer, var olan bir tanecik tarafından yakalanır. Burada tartışma konusu yakalama mekanizmasıdır. Olasılıklar difüzyon ile yakalama ve çarpışma ile yakalamadır. Bu belirsizliğe rağmen, teorinin ana özellikleri gayet nettir. Başlangıçta reaksiyon sistemi hiçbir tanecik içermez; tüm büyüyen oligomerler, ana hatlarıyla belirtildiği gibi, potansiyel reaksiyon loküsleri üretirler. Bu gizli tanecikler monomer absorpsiyonu ve o monomerin polimerizasyonu ile büyürler. Taneciklerin konsantrasyonu arttıkça, iki tip olayın gerçekleşme olasılığı artar. Bunlar, büyümekte olan oligomer çökme için kritik polimerizasyon derecesine ulaşmadan önce var olan bir tanecik tarafından yakalanır ve/veya tanecik çiftleri arasında flokülasyon gerçekleşir. Sonunda reaksiyon loküsleri sayısının sabit kaldığı bir aşamaya ulaşılır, çünkü yeni oligomerlerin üretim hızı, oligomer yakalama ve tanecik flokülasyonu ile gerçek ve potansiyel reaksiyon loküslerinin kaybolma hızına eşittir. Bu teoriye göre, emülgatörlerin varlığı rastlantıya

bağlıdır ve işlevi homojen su fazında çeşitli oligomer başlatma sonuçlarının olasılıklarını değiştirmektedir [33].

2.5.1.3 Diğer Çekirdeklenme Mekanizmaları

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, lateks taneciklerinin ne misel içi çekirdeklenme mekanizması ile ne de homojen çekirdeklenme mekanizması ile oluşmadığı I. aşama sırasında sınırlı birleşime uğrayan ‘öncü’ taneciklerden oluştuğu gözlenmiştir [41]. I. aşama sırasında tanecik boyut dağılımına ilişkin gözlemleri açıklamak üzere geliştirilen **“koagülatif çekirdeklenme”** mekanizması Feeney, Napper ve Gilbert tarafından öne sürülmüştür [42]. Bu durumda koagülatif çekirdeklenme mekanizmasının altında yatan hipotez, ‘olgun’ birincil (primer) lateks taneciklerinin ‘öncü’ lateks taneciklerinin koagülasyonu ile oluştuğudur. Öncü tanecikler büyük olasılıkla homojen çekirdeklenme ile oluşmuştur. Öncü taneciklerin en az iki önemli konuda olgun taneciklerden farklılık gösterdiği düşünülmektedir: öncü tanecikler olgun taneciklerden koloidal olarak daha az kararlıdır ve öncü taneciklerin içindeki monomer olgun taneciklerin içindekinden daha yavaş polimerleşir. Bu her iki farklılığın da, öncü taneciklerin daha küçük boyutuna ve bu yüzden de daha büyük tanecik yüzey alanına dayandırılabilir olduğu düşünülmektedir. Yüksek yüzey alanının polimerin monomerle şişme dengesini azaltmasının ve taneciklerin küçülmesiyle serbest radikallerin taneciklerden çıkışının kolaylaşmasının bir sonucu olarak monomer konsantrasyonu azalır; bu da polimerizasyon hızını kısmen azaltır.

Diğer mekanizma, su fazında büyüyen oligomerler ile tek bulunan emülgatör molekülleri arasındaki **hidrofobik bağ (ilişki)** ile çekirdeklenme, Chen ve Piirma tarafından öne sürülmüştür [43],[44]. Büyüyen oligomer mutlak bir kritik polimerizasyon derecesine ulaştığında, çözündürülmüş tek bulunan emülgatör moleküllerinin birleşmesi (asosiyasyonu) ile bir **birleşmiş misel** oluşturabilir. İki molekül türünün, oligomerdeki monomer birimleri ve emülgatör moleküllerinin hidrofobik grupları arasındaki bağ ile bir arada tutulduğu tasavvur edilir. Birleşmiş misel daha sonraki polimerizasyon için bir loküs sağlar. Loküs zaten çoğalmakta olan bir serbest radikal içeriyordur ve polimerizasyon, monomer moleküllerinin loküs içine absorbe edilmesiyle devam eder.

Son olarak, emülsifiye edilmiş monomer damlacıklarının içine serbest radikallerin girmesiyle oluşabilecek tanecik çekirdeklenmesinden de bahsedilebilir. Emülsiyon polimerizasyonu reaksiyon sistemindeki tanecikler bu yolla çekirdeklenmiş olsa bile, sistemin gene de kavramsal olarak standart emülsiyon polimerizasyonundan farklılık gösterdiği vurgulanmalıdır. Serbest radikaller, bir serbest radikalın komşu dış fazdan girişi ile tanecik çekirdeklenmesinin görüldüğü emülsifiye edilmiş monomer damlacıklarının içinde üretilir [33].

2.5.2 II. Aşama: Çoğalma Aşaması

Çoğalma aşaması sırasında polimerizasyon, ideal olarak I. aşamanın sonlanması itibarıyla çekirdeklenen toplam sayı kadar belirli sayıdaki polimerizasyon loküslerinde gerçekleşir. Emülgatör miseller başlangıçta ortamda olmalarına rağmen reaksiyon sisteminden yok olurlar. Reaksiyona girmemiş monomer sistemde üç şekilde bulunur: reaksiyon loküslerinde polimerleşmemiş monomer olarak, monomer damlacıkları olarak ve su fazında çözündürülmüş monomer molekülleri olarak. Reaksiyona girmemiş monomerlerin çoğu bu üç durumun birinci ve ikincisinde bulunur; su fazında çözündürülmüş miktar çok düşüktür. Monomer reaksiyon loküslerinde polimerleştikçe, monomer/polimer oranı su fazından monomer moleküllerinin absorpsiyonu ile denge değerinde korunur. Su fazındaki monomer konsantrasyonunu korumak için monomer molekülleri damlacıklardan çözünür. Bu şekilde monomer damlacıkları, reaksiyon loküslerindeki monomer/polimer oranını sabit ve denge değerinde tutmak için monomer sağlayan bir havuz gibi işlerler. Damlacıklar ve reaksiyon loküsleri arasındaki çarpışmaların bir sonucu olarak, damlacıklardan reaksiyon loküslerine monomer transferinin önemli olduğu düşünülmez. Serbest radikaller II. aşama boyunca reaksiyon loküslerine rastgele bir şekilde girerler. Esas itibarıyla çoğalma aşaması sırasında reaksiyon loküslerinde serbest radikallerle ilgili dört tip reaksiyon gerçekleşir: çoğalma reaksiyonları, transfer reaksiyonları, radikallerin reaksiyon ortamından tekrar su fazına difüzlendiği çıkış prosesleri ve radikal çiftleri arasındaki bimoleküler sonlanma reaksiyonları. Her ne kadar transfer reaksiyonlarının gerçekleşmesi radikallerin reaksiyon ortamından su fazına çıkış kolaylığını etkilese de, ne çoğalma reaksiyonları ne de transfer reaksiyonları, reaksiyon loküsünde var olan radikallerin sayısını değiştiremez. Her çıkış prosesi, çoğalma reaksiyonları ile reaksiyon ortamındaki

radikallerin sayısını azaltır. Her bimoleküler sonlanma, transfer reaksiyonları ile sayıyı azaltır. Radikallerin su fazından rastgele eldesi ile birlikte bu reaksiyonların genel sonucu, herhangi bir anda her birinde çoğalan radikal sayısı sıfır veya birden büyük bir tamsayı olan çok sayıda reaksiyon loküsü içeren bir sistem yaratmaktır [33].

2.5.2.1 Radikallerin Reaksiyon Ortamına Giriş Mekanizması

Sulu emülsiyon polimerizasyon reaksiyonları üzerine yapılan deneysel çalışmaların çoğu çok hidrofobik monomerler, özellikle stiren, (başlatıcı olarak peroksidisülfatlar, anyonik misel oluşturucu emülgatörler olarak da sodyum n-dodesil sülfat) kullanılarak yapılmıştır. II. aşama sırasında reaksiyon yerlerine rastgele giren radikallerin sülfat radikal-iyonları olduğu sanılırdı. Bu hipotez iki ciddi zorluğu gözler önüne serer. İlk olarak sülfat radikal-iyonu gibi hidrofilik bir radikalin neden su ortamını terk ederek reaksiyon yerlerinin hidrofobik ortamına girdiği anlaşılması zor bir durumdur. İkinci olarak ise bu gibi bir girişte enerji engeli vardır. Reaksiyon yerleri koloidal olarak adsorbe edilmiş emülgatör anyonları ile kararlı haldedir. Bu yüzden yaklaşan başlatıcı anyonları reaksiyon yerlerinin yüzeyinden defedilecektir. Başlatıcı anyonlar loküslere girmek için adsorbe anyon tabakasını geçmek durumundadırlar. Bu durumu açıklayan bir öneri, reaksiyon loküslerine giren sülfat radikal-iyonları gibi iyonların anyonik radikaller değil su molekülleri ve radikal-anyonların etkileşimi ile oluşturulan elektriksel olarak nötr hidroksit radikallerinin olduğudur. Ancak giren radikal yine de hidrofiliktir. Bugün ise genel kabul görmüş görüş, su fazında oluşturulan hidrofilik radikallerin (iyonik olsun veya olmasın) yine su fazında çözündürülmüş monomer molekülleri ile homojen çekirdeklenme teorisinde varsayımlandığı gibi çözelti polimerizasyonunu başlatarak reaksiyona girdiğidir. Bu oligomerik radikaller yüzey aktiftir ve serbest radikalleri molekülün hidrofobik ucunda taşırlar. Molekül boyca büyüdükçe, reaksiyon loküsünün yüzeyinde adsorplanmak gibi artan bir eğilimleri vardır. Ayrıca molekülün radikal ucunun, reaksiyon loküsünün içine hidrofilik ucun eş zamanlı geçişini gerektirmeden geçmesi gittikçe artarak muhtemel olmaya başlar [33].

2.5.2.2 Radikallerin Reaksiyon Ortamından Çıkış Mekanizması

Çoğalan radikallerin bazen, eğer ortamlar arasında bölünme eğilimleri varsa, reaksiyon yerlerinden su fazına çıkmaları beklenebilir. Bu eğilimi azaltması beklenen

başlıca iki faktör, yüksek iç hidrofobikliği ve büyük molekül boyutudur. Bu her iki faktör de çoğalan radikalın su ortamındaki çözünürlüğünü azaltma eğiliminde olacaktır. Bunlardan birincisi, monomerin ve hatta monomerden türetilen oligomerin hidrofilikliğini artırır. İkincisi ise, çoğalan radikalın ortalama molekül boyutunu azaltarak monomer moleküllerine transferi eğilimidir. Sonuç olarak, radikallerin reaksiyon loküslerinden su fazına çıkış eğiliminin işareti, monomerin suda çözünürlüğünün sonucu ve monomer moleküllerine transfer eğilimini sayısallaştıran bir nicelik ile elde edilir [33].

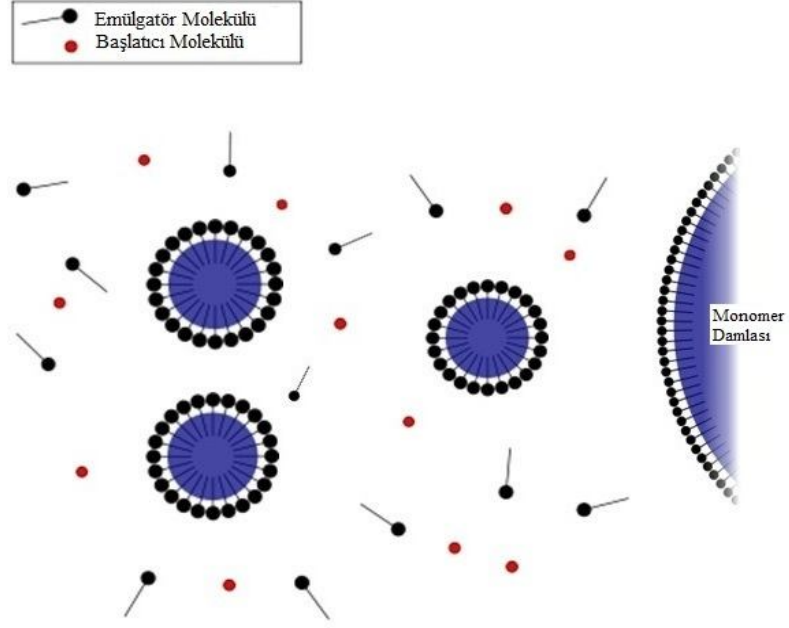
2.5.3 III. Aşama: Sonlanma Aşaması

II. ve III. aşamalar arasındaki geçiş, monomer damlacıklarının reaksiyon ortamından kaybolmasıyla gerçekleşir. Reaksiyona girmemiş tüm monomerler III. aşamada reaksiyon loküslerine absorbe edilirler. Pek çok emülsiyon polimerizasyonu reaksiyonlarında II. aşamadan III. aşamaya geçiş, monomerin ortalama olarak yarısının polimere dönüştüğü zaman gerçekleşir. Geçişten sonra, polimerizasyon loküslerde devam eder, ancak reaksiyona girmiş monomerin damlacıklardan transferi bu aşamada mümkün değildir. Sonuç olarak, reaksiyon loküslerindeki monomer konsantrasyonu giderek azalır. İdeal olarak, reaksiyon loküslerindeki monomer konsantrasyonunda ve bir bütün olarak reaksiyon sisteminde de polimerizasyonun kinetik olarak birinci dereceden olması beklenir [33].

2.5.4 Emülsiyon Polimerizasyonu Mekanizmasının Şematik Gösterimi

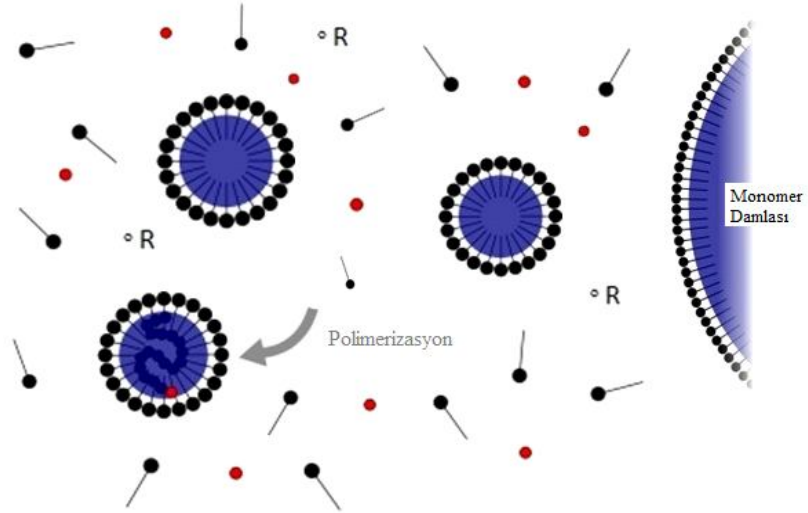
Emülsiyon polimerizasyonu mekanizması ile ilgili anlatılan tüm aşamaların şematik gösterimi Şekil 2.7’de basamaklar halinde verildi [33].

Polimerizasyonun başlama basamağı öncesi su fazı, sulu faz içinde dağılmış durumdaki büyük monomer damlaları ve sulu ortamda çözünür hale gelmiş monomerleri içeren misellerden oluşturulmuş bir emülsiyon sistemi halindedir.



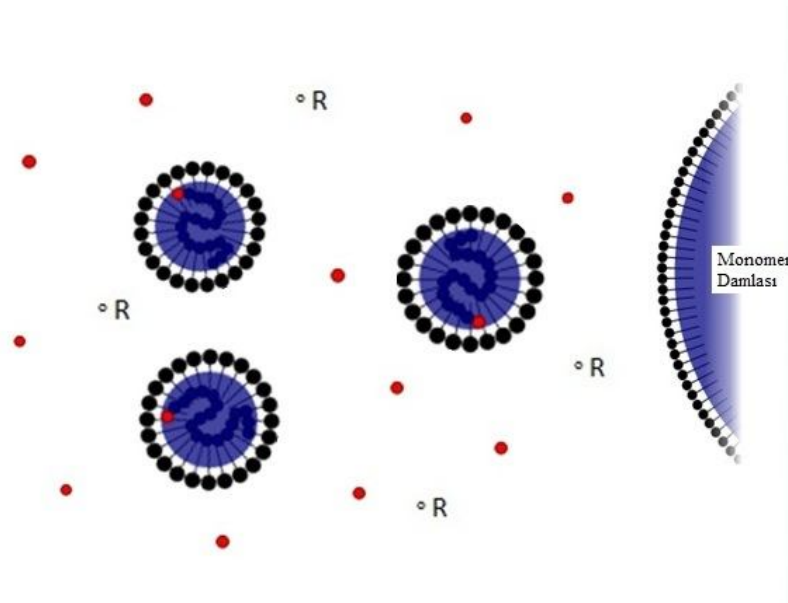
Şekil 2.7.a Polimerizasyon başlamadan önce sistemin başlangıç durumu

Polimerizasyon, radikallerin misel içindeki monomer molekülleri ile dimer ve trimer yapısında yeni radikaller meydana getirmek üzere reaksiyona girmesiyle ilerler, bunun sonucu olarak polimer misel içinde oluşmaya başlar.



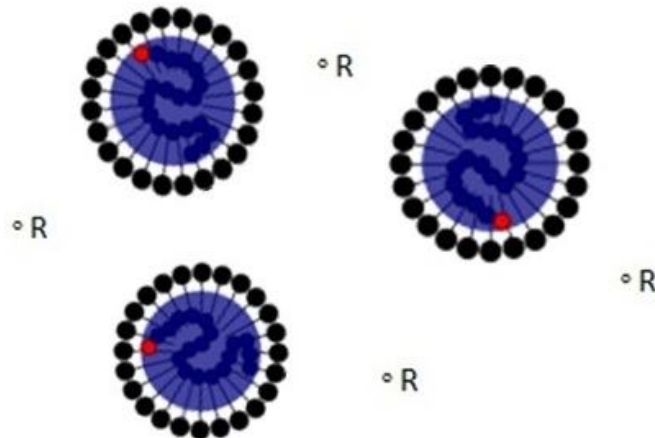
Şekil 2.7.b Misellerin ve monomer damlalarının bulunduğu polimerizasyonun başlama basamağı

Emülgatör moleküllerinin polimer lateks taneciklerinin yüzeylerine adsorblanmasıyla çözeltideki emülgatör konsantrasyonu kısa sürede kritik misel konsantrasyonunun altına düşer ve bu konsantrasyonun altında aktifleşmemiş miseller kararsız hale geçerek sulu fazda dağılırlar (polimerizasyon dönüşümü % 10-20 olduğunda), polimerizasyonun geri kalan kısmı oluşan polimer taneciklerinin içinde gerçekleşir.



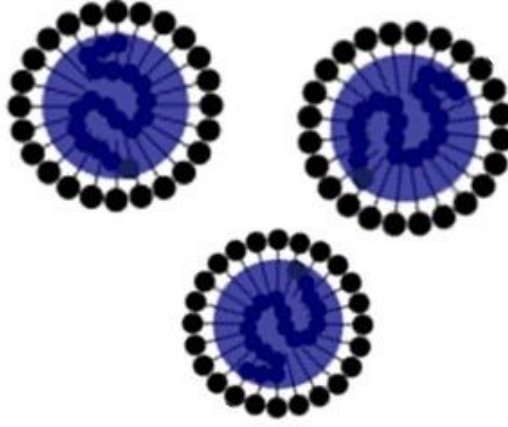
Şekil 2.7.c Monomer damlalarının var olup misellerin kaybolduğu aşama

Monomer moleküllerinin tümü oluşmuş polimer taneciklerinin içindedir ve polimerizasyon sadece bu lateks taneciklerinin içinde devam eder.



Şekil 2.7.d Monomer damlalarının kaybolduğu aşama

Polimerizasyon sonunda, emülgatör molekülleriyle kararlılığı sağlanmış 100-1000 Å⁰ çapındaki küçük polimer taneciklerinin dispersiyonu biçiminde olan bir polimer emülsiyon sistemi elde edilir.



Şekil 2.7.e Polimerizasyonun tamamlandığı durum

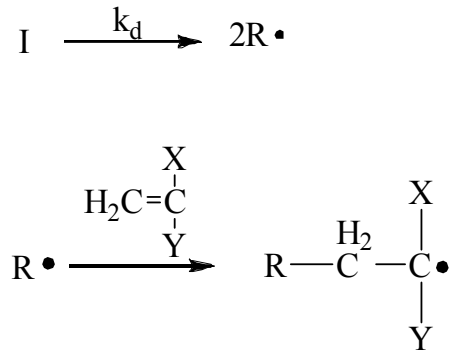
2.6 Emülsiyon Polimerizasyonunun Kinetiği

Emülsiyon polimerizasyonlarında polimerizasyon, emülgatörlerin bulunduğu homojen fazda serbest radikal mekanizmasına göre gerçekleşir. Serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonunun en önemli özelliği, temel adım olarak; bir radikalın çifte bağa katılmasıyla beraber meydana gelen monomerik radikalın başka bir çifte bağla reaksiyona girerek zincir reaksiyonları meydana getirmesidir. Emülsiyon polimerizasyonunda radikal, suda çözünen başlatıcının termal olarak parçalanması ile (ya da diğer yöntemler ile parçalanma; radyasyon, ışık, ultrasonik dalga) oluşabilir ve reaksiyon sırası ile üç adımı takip ederek gerçekleşir [19],[20],[45];

- 1.Başlama
- 2.Çoğalma
- 3.Sonlanma.

2.6.1 Başlama

İlk olarak termal başlatıcı molekülleri, ısı etkisi ile radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, termal olarak başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilirler [22],[45]. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonunda, radikalın birinci monomere katılması gerçekleşir ve zincir taşıyıcı meydana gelir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Başlama aşaması

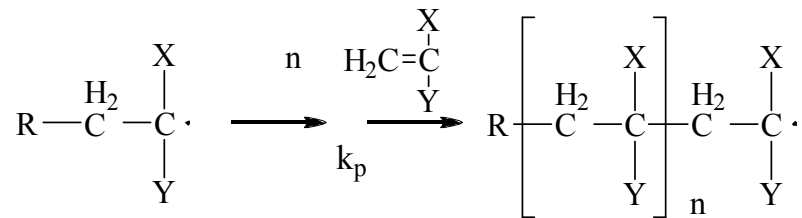
Bu aşamadaki reaksiyonun başlama hızı aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$R_i = 2f^{1/2}k_d^{1/2}[I] \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte, f ; başlatıcının etkinlik sabiti, k_d ; başlatıcının parçalanma hız sabiti ve $[I]$; başlatıcının başlangıç konsantrasyonu'dur.

2.6.2 Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zinciri büyür (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Çoğalma aşaması

Bu aşamadaki reaksiyon hızı:

$$R_p = k_p [M \bullet] [M] \quad (2.6)$$

'dir ve k_p ; çoğalma hız sabitini, $[M \bullet]$; aktif zincir konsantrasyonunu ve $[M]$; monomer konsantrasyonunu ifade eder.

2.6.3 Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur.

İki tür sonlanma reaksiyonu vardır :

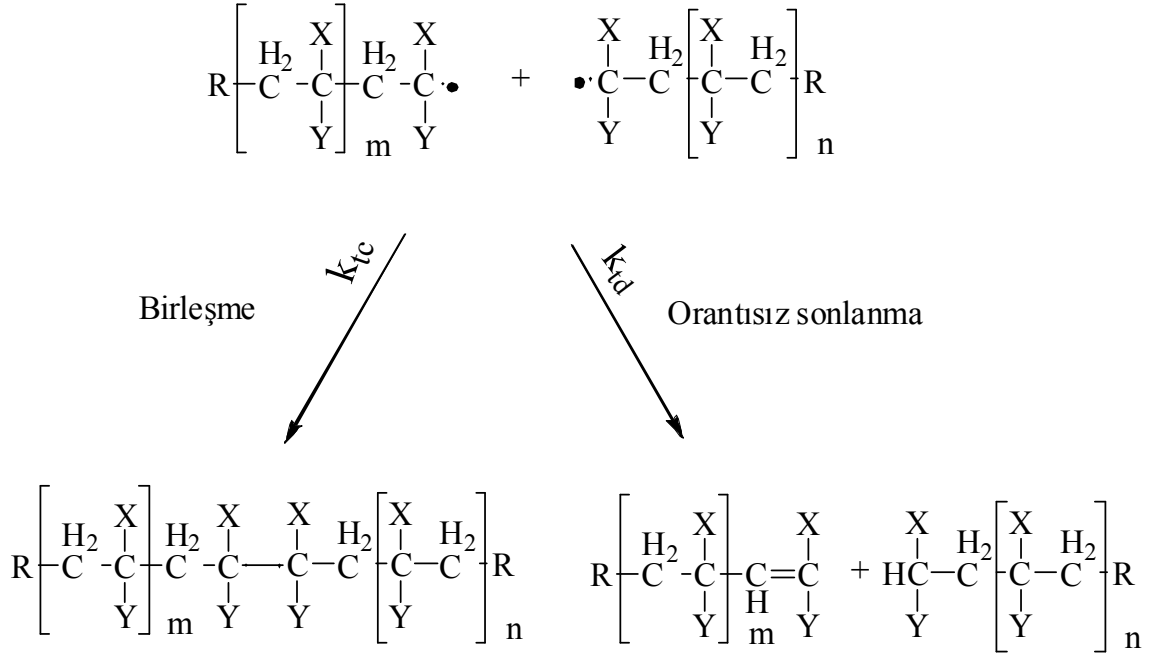
- a) Birleşme ile sonlanma
- b) Orantısız sonlanma

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir. Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikal, ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirinin radikalinin bulunduğu karbon atomunun yanındaki karbon atomu ile etkileşerek hidrojen koparır (şekil 2.10). İki radikalik polimer zincirinde ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.

Sonlanma aşamasındaki reaksiyon hızı:

$$R_t = k_t [M \bullet]^2 \quad (2.7)$$

'dir ve k_t ; sonlanma hız sabitini, $[M \bullet]$; sonlanmaya katılan aktif zincir konsantrasyonunu ifade eder.



Şekil 2.10 Sonlanma aşaması

Polimerizasyonun toplam hızı ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right) [M] \quad (2.8)$$

Zincir polimerizasyonu, başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlardan oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton yakalanmasını içerir [19].

Emülsiyon polimerizasyonunun kinetiği, monomerin yapısına bağlı olarak da farklılık göstermektedir. Monomerin sudaki çözünürlüğü, emülgatör adsorpsiyonu, tanecik etkileşimleri ve tanecikler içindeki monomerin denge konsantrasyonu önemli polimerizasyon değişkenleridir. Bu değişkenler polar veya hidrofobik monomerlerin polimerizasyonu sırasında çok önemli farklılıklara neden olmaktadır ve bu farklılıklar emülsiyon polimerizasyonu kinetiğinde önemli değişikliklere yol açmaktadır [22].

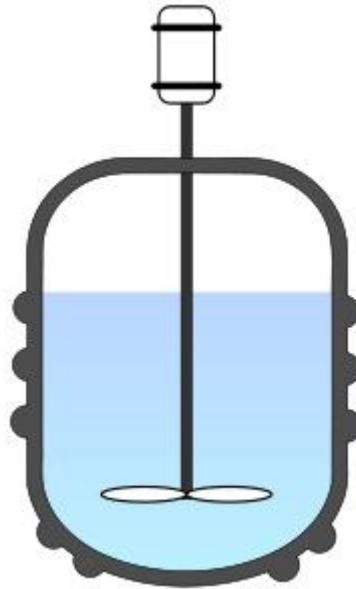
2.7 Emülsiyon Polimerizasyonu Proses Türleri

Lateks taneciklerinin boyutu, yapısı ve bileşimi, sadece emülsiyon reçetesinde kullanılan bileşenlere bağlı değildir, aynı zamanda bileşenlerin nasıl bir arada

kullanıldığına ve nasıl polimerleştiğine de bağlıdır. Emülsiyon polimerizasyon prosesi, beslemenin kontrolü ile belirli özelliklere sahip lateks taneciklerini üretmek üzere değiştirilebilir. Her besleme metodu kendine göre avantajlara ve dezavantajlara sahiptir ancak en uygun olanı özel durumlara bağlı olarak seçilmelidir [46]. Emülsiyon polimerizasyonunda yaygın olarak uygulanan üç ana proses türü vardır. Bunlar, kesikli, yarı-kesikli ve sürekli emülsiyon polimerizasyonu prosesleridir.

2.7.1 Kesikli (Batch) Proses

Kesikli polimerizasyonda emülsiyon bileşenleri karıştırılmakta olan bir reaktöre (Şekil 2.11) yüklenir ve ısıtılarak polimerizasyon başlatılır. Tüm polimerizasyon süresince herhangi bir madde eklenmez veya çıkarılmaz. Polimerizasyonların neredeyse tamamı ekzotermik olduğundan ısı üretim hızı, kolaylıkla ısı uzaklaşma kapasitesini (heat removal capability) aşabilir ve bir kaçak tepkime olabilir. Kesikli polimerizasyon metodu, kopolimer bileşimi üzerine az ya da yok denecek kadar az kontrol sunar, ancak bu proseste bileşim komonomer reaktivlik oranlarına ve komonomerin lateks tanecikleri içindeki dağılımına bağlıdır [46].



Şekil 2.11 Kesikli reaktör

Kesikli reaktörlerdeki emülsiyon polimerizasyon davranışı üç aşamaya ayrılabilir. Çekirdeklenme ya da tanecik oluşum aşaması olarak da adlandırılan ilk aşamada sulu ortamda üretilen serbest radikaller misellerin içine girer ve yeni polimer taneciklerini

meydana getirir. Tüm başlatılmayan misellerin tükenmesi ve tanecik oluşum döngüsünün durması I. aşamanın sonunu işaret eder. II. aşamada tanecikler, monomer damlacıkları tarafından sağlanan monomerle sürekli olarak beslenerek büyürler. Bu aşama da genellikle tanecik büyüme aşaması olarak adlandırılır. Tüm monomer damlacıklarının tükenmesi II. aşamanın bittiğini işaret eder. III. aşamada polimerizasyon, taneciklerin içinde kalan monomerlerde devam eder [14].

Standart kesikli emülsiyon polimerizasyonu için, tanecik sayısının monomer konsantrasyonu ya da monomer/su oranından etkilenmediği kabul edilmiştir. Sadece son tanecik büyüklüğü, monomer/su oranı tarafından belirlenir. Sabit konsantrasyonda emülsiyon yapıcı madde kullanıldığında çok düşük monomer/su oranında, yüksek monomer/su oranında olduğundan daha çok sayıda lateks tanecikleri oluştuğunu bulmuştur [47],[48]. Monomer miktarının, monomer ile çözündürülmüş emülsiyon yapıcı miselleri doyurmak için gereken miktarın altına düşürüldüğünde, lateks tanecikleri içindeki polimerizasyon hızının muhtemelen dağılım kontrollü olacağını ve genişleme hızının azalacağını Dunn açıklamıştır [49]. Böylece büyüyen taneciklerin yüzeyi, taneciklerin birleşmesini engelleyen adsorplanmış emülgatörler ile sürekli olarak doymuş tutulabilmektedir. Dunn'ın hipotezi, standart emülsiyon polimerizasyonundaki (yüksek monomer/su oranı) varsayım üzerine kuruludur.

Kesikli metot her yönüyle kolay bir prosestir ve formülasyon, sıcaklık ve karıştırma koşulları üzerine çok az kontrol sağlasa da pek çok farklı polimerizasyon tekniğinde kullanılabilir. Çünkü lateks tanecikleri genellikle kesikli bir prosesin başlangıç aşamalarında çekirdeklenir ve tanecikler monodispers yapılabilir. Ancak, kesikli prosesle bir ürünün tutarlı üretimini yapmak güç olabilir [14].

Kesikli polimerizasyonlar genellikle laboratuvar ölçekli düzeyde tarama deneylerinde uygulanır. Ancak, kesikli polimerizasyonlar ısı transferindeki ve kopolimer bileşimindeki doğal kısıtlamalardan ötürü büyük ölçekli ticari üretim proseslerinde yarı-kesikli polimerizasyonlardan daha az kullanılır [46].

2.7.2 Yarı-Kesikli (Semi-Batch) veya Yarı-Sürekli (Semi-Continuous) Proses

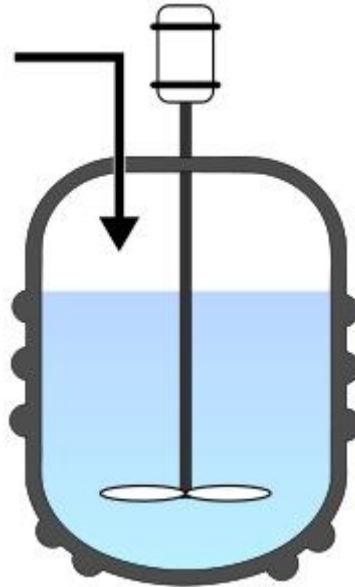
Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi pek çok ticari ürünün üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [15]. Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu, özel tanecik

morfolojisine ve bileşimine sahip yüksek değerde katkı polimer latekslerinin çoğunun üretilbildiği çok yönlü bir prosestir [14]. Ürün tasarımı sırasındaki esneklikleri ve süreç denetimi de önemli özellikleridir [50]. Böyle bir esneklik, farklı başlangıç yöntemi benimsenerek elde edilir.

Çoğu emülsiyon polimerizasyonu yarı-kesikli proses ile gerçekleştirilir. Yarı-kesikli polimerizasyonlarda iki aşama vardır: çekirdeklenme (seeding batch) aşaması ve besleme aşaması. Besleme aşamasında, monomer polimerleşmekte olan taneciklere monomer sağlamak üzere sürekli reaktöre (Şekil 2.12) pompalanır [46]. Yarı-kesikli sistemlerin besleme aşaması, monomer beslemeli yarı-kesikli ve monomer emülsiyon beslemeli yarı-kesikli olabilir. Monomer ekleme iki tip beslemenin en basit olanıdır ve saf monomer, polimerizasyon başlatıldıktan sonra bir ölçümleme pompasıyla reaksiyona beslenir. Emülsiyon ekleme ise formülasyonda bulunan emülgatör, su ve monomerin bir kısmından hazırlanan bir **“ön emülsiyonla”** başlatılmış reaksiyona ölçümlenerek beslenir. Bu iki tip besleme arasındaki en önemli fark emülsiyon ekleme yönteminin aynı zamanda, tanecik büyüme aşaması boyunca, emülgatör eklenmesi durumunu da içermesidir. Monomer eklemede ise emülgatörün tamamı polimerizasyonun başlangıcında reaksiyona eklenir. Ancak yine de emülgatörün reaksiyon sırasında ayrı bir girdi akışı olarak eklenmesi tanecikler büyürken koloidal kararlılığın sağlanması için daha normaldir [2]. Monomer ekleme hızının kontrol edilmesiyle, ısı üretim hızı belirlenebilir. Başlatıcı; radikal akışının, polimerizasyon hızının ve ısı üretim hızının denetlenmesi için polimerizasyon süresince sürekli olarak eklenmelidir. Emülgatör reaksiyon boyunca büyüyen polimer taneciklerinin kararlılığı için eklenebilir, fakat aşırı miktarlarda pompalanmamalıdır, yoksa ikincil çekirdeklenme ile istenmeyen tanecikler oluşabilir [46].

Çekirdeklenme (seeding batch), yarı-kesikli bir sürecin en kritik aşamasıdır, çünkü bu aşama reaksiyonun tüm akışı içerisinde taneciklerin oluşumunu kontrol eder. Monomer beslemeli yarı-kesikli bir süreç için en önemli değişken monomerin reaktördeki başlangıç miktarıdır, çünkü işlemin bu biçimi reaktörde monomerin bir kısmı haricinde tüm reaksiyon bileşenlerinin katılımı ile başlar. Monomerin reaktördeki başlangıç miktarı, reçetedeki tüm monomer miktarının küçük bir oranı ile büyük bir oranı arasında çeşitlilik gösterebilir. Monomer emülsiyon beslemeli yarı-kesikli bir

süreç için ise sadece monomerin dağılım oranı değil, özellikle emülsiyon yapıcı madde gibi diğer bileşenlerin de dağılımı tanecik oluşumu üzerinde büyük etkilere sahiptir. Çekirdeklenme aşaması sırasında toplam emülsiyonun bir kısmı reaktöre yüklenir ve başlatıcı polimerizasyonu başlatmak üzere eklenir. Çekirdek taneciklerinin toplam sayısı çekirdeklenme aşaması süresince belirlenir ve bunu izleyen besleme aşaması süresince de taneciklerin çapı artacak olsa da toplam sayısı sabit kalır. Monomer emülsiyon beslemeli yarı-kesikli süreçler için başlangıç reçeteleri tanecik sayısını ve tanecik boyut dağılımını (PSD) önemli ölçüde değiştirebilir. Başlangıç reaktör bileşimi ile besleme arasındaki reaksiyon bileşenlerinin dağılımı başlangıç kuralı için ana değişkendir [14],[15].



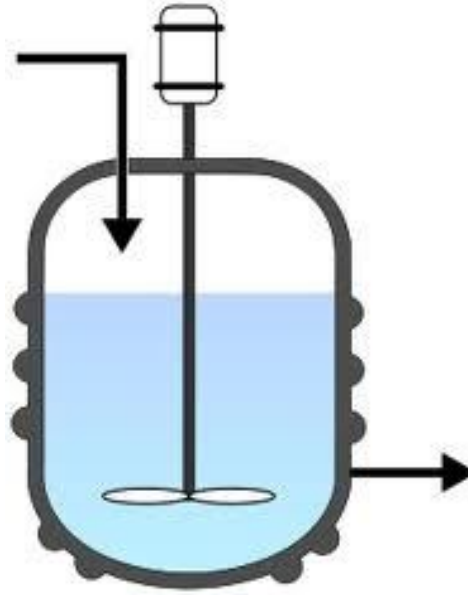
Şekil 2.12 Yarı-kesikli reaktör

Literatürde iki tip yarı-kesikli işlem tanımlanmıştır: monomerce zengin (monomer-flooded) ve monomerce yoksun (monomer-starved). Birinci tipte, monomer ekleme hızı sistemin ulaşabileceği maksimum polimerizasyon hızından yüksektir. Kesikli bir işlemin ikinci aşamasında olduğu gibi, monomer damlacıkları ve polimer tanecikleri monomerle doydukça sistemde monomer birikir. İkinci tipte ise ekleme hızı polimerizasyon hızından düşüktür ve polimerizasyon reaksiyonu, taneciklerin maksimum büyüklüklerine şişmedikleri III. aşamada gerçekleşir [14]. Tüm bunlara ilişkin olarak, monomerce zengin ve monomerce yoksun çekirdeklenme terimleri bu iki alandaki iki farklı çekirdeklenme modelini tanımlamak için kullanılabilir. Polimer

taneciklerindeki monomer konsantrasyonunun kontrolünü sürdürebilmek için polimerizasyon, monomerce yoksun şartlar altında gerçekleştirilmelidir. Bu, polimer taneciklerinin monomerle doymadığı ama % 90 veya daha büyük bir ani dönüşümle polimerleştiği anlamına gelmektedir. Eğer monomer ekleme hızı polimerizasyon hızından daha büyükse, reaktör monomerce zengin şartlar altında çalıştırılır ve kopolimer bileşimi üzerindeki kontrol kaybolur [46].

2.7.3 Sürekli (Continuous) Proses

Sürekli emülsiyon polimerizasyon prosesinde monomer emülsiyon, sabit bir hızla polimerizasyonun gerçekleşeceği ve son ürünün alınacağı reaktöre (Şekil 2.13) gönderilir. Ürünün partiler arası değişiklik gösterdiği kesikli reaksiyonlardan farklı olarak, sürekli polimerizasyonlar kararlı halde yürür, yani reaktör koşulları zamanla değişkenlik göstermez. Bu nedenle de son ürün tutarlıdır. Ayrıca, sürekli proseslerdeki üretim hızları daha yüksektir ve ısının uzaklaştırılması kesikli polimerizasyonlarda olduğundan daha etkili bir şekilde kontrol edilebilir [46].



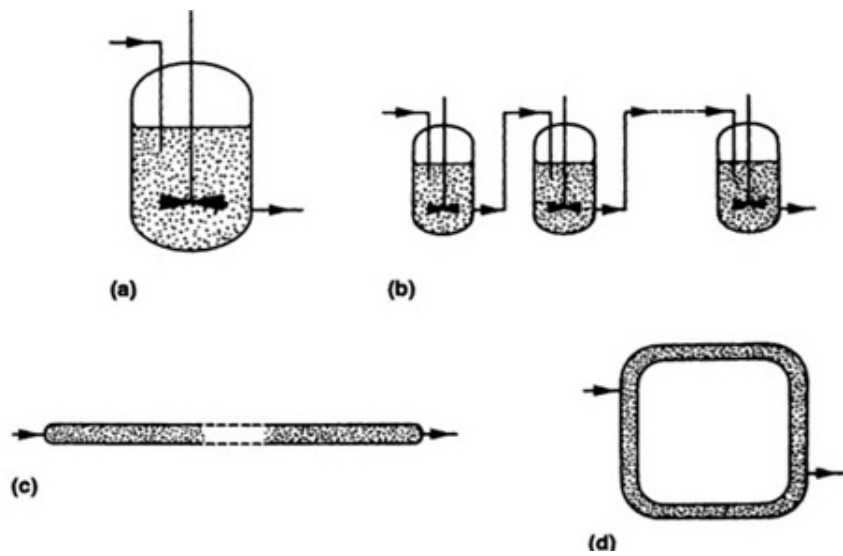
Şekil 2.13 Sürekli reaktör

Dört tip sürekli reaktör vardır [33]:

- Tek sürekli karıştırılmalı tank reaktörler (single continuous stirred-tank reactors)
- Dizi halinde sürekli karıştırılmalı tank reaktörler (trains of continuous stirred-tank reactors)

- Boru reaktörler (tubular reactors)
- Döngülü reaktörler (loop reactors)

Polimerizasyonun yer alacağı sürekli karıştırmalı tank reaktörler iyi karıştırılmış büyük tanklardır, öyle ki tüm reaktör hacmi genelinde emülsiyon bileşimi tek biçimlidir. Sürekli karıştırmalı tank reaktörler sabit genel dönüşümde çalıştırılırlar ve dönüşümü aşamalı olarak geliştirmek için dizi halinde kullanılırlar. Sürekli karıştırmalı tank reaktörlerde tüm lateks tanecikleri polimerleşmek için aynı süreyi kullanmazlar. Kimi tanecikler diğerlerinden daha erken çıkar (Şekil 2.14 a-b).



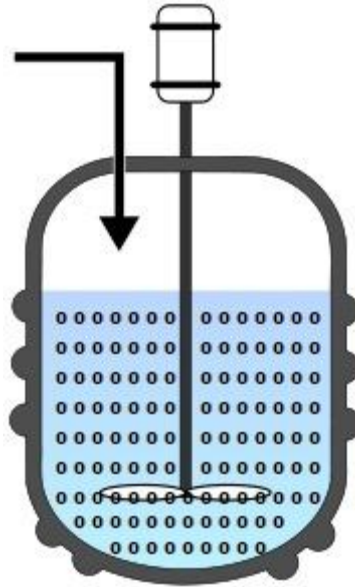
Şekil 2.14 Dört tip sürekli reaktörün şekli

Sürekli karıştırmalı tank reaktörlere karşılık boru reaktörler, yapısal olarak adından da anlaşılacağı üzere boru biçimindedirler. Monomer emülsiyon, polimerizasyonun başlayacağı boru reaktörün bir ucundan girer. Emülsiyonun yol aldığı mesafe boyunca dönüşüm artar. Son lateks, daha sonra boru reaktörün diğer ucundan çıkar. Boru reaktörde her akışkan ideal olarak aynı yolu aynı hızla aynı sürede alır. Sonuç olarak da boru reaktörlerde üretilen tanecikler boyut ve bileşim olarak daha tek düze bir yapıdadır (Şekil 2.14 c-d). Uygulamada ise boru reaktörler proses ve üretim kapasitesi açısından çok esnek değildir ve endüstride emülsiyon polimerizasyonlarında yaygın olarak kullanılmazlar [46].

2.7.4 Emülsiyon Polimerizasyonunda Diğer Proses Türleri

2.7.4.1 Çekirdeklenme (Seeded) Prosesi

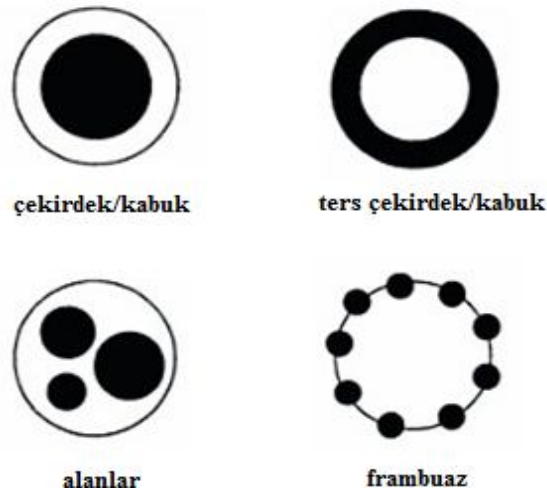
Emülsiyon polimerizasyonu yönteminde, polimer taneciklerini büyütmek ve taneciklerin büyüklük dağılımını değiştirmek için “çekirdeklenme” (seeding) denilen bir teknikten yararlanılır. Bir P_1 polimerinin “çekirdek” (seed) lateksi, ikinci bir tür P_2 polimerini oluşturmak üzere ikinci bir M_2 monomerinin polimerizasyonunu çekirdekletmek için kullanılırsa (Şekil 2.15), son lateks taneciği iki polimer fazı içereceğinden P_1 ve P_2 polimerlerinin birbiriyle uyumsuz olması beklenir. Bazı durumlarda, bu çok istenen bir sonuçtur. Örneğin akrilonitril/bütadien/stiren (ABS) plastiklerinde, polistiren/akrilonitril (PS/AN) kopolimerinin camsı matrisinde dağılmış kauçuğumsu polibütadien (PB) alanları vardır. Bu kauçuğumsu alanlar, kırılğan malzemelere darbe dayanımı kazandırmış olur [3].



Şekil 2.15 Çekirdeklenme reaktörü

Bu proste önemli olan, hangi deneysel faktörlerin iki fazlı taneciğin morfolojisini belirlediği ve oluşan “çekirdek-kabuk” (core-shell) yapısındaki tanecikte hangi polimerin çekirdek, hangi polimerin kabuk olacağına neyin etki ettiğidir. M_2 monomerinin P_1 polimeri için iyi bir çözücü olduğu durumunu ele alırsak çekirdek tanecikler M_2 monomeri ile şişerler. Son taneciğin morfolojisi, çekirdek taneciklerinin boyutuna, çekirdek lateksin çapraz bağlanma derecesine ve eklenen M_2 monomerine

bağlı olacaktır. Az çapraz bağlı, küçük çekirdek tanecikleri çekirdek/kabuk morfolojisi vermeye yatkındırlar; az çapraz bağlı, büyük çekirdekler frambuaz şekli verirlerken, boyutuna bakmaksızın daha yüksek derecede çapraz bağlı olanlar, PS/AN kopolimer matrisinde iyice dağılmış PB alanlarının olduğu gibi, bir tanecik verme eğilimindedirler [3]. Eğer ilk polimer daha hidrofilikse bu durumda ters çekirdek-kabuk yapı gözlenir [51]. Kopolimer lateks taneciklerinin potansiyel morfolojileri Şekil 2.16'da gösterildiği gibidir. Bunların dışında bu proses, çok çeşitli şekillerde tanecik üretimine olanak verir.



Şekil 2.16 Lateks taneciklerinin potansiyel morfolojileri

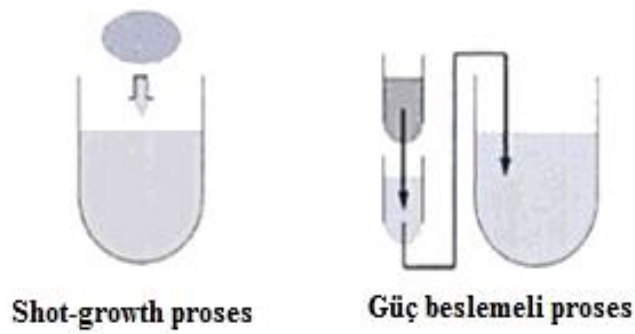
2.7.4.2 Püskürtmeli Büyütme (Shot-Growth) Prosesi

Zaman zaman emülsiyonun polimerleşmekte olduğu reaktöre aniden bir miktar madde eklemek gerekir. Örneğin, polimerleşmenin sonlarına doğru fonksiyonlandırılmış tanecik yüzeyi elde etmek için reaktördeki latekse küçük bir miktar fonksiyonel monomer eklenebilir (püskürtülebilir) (Şekil 2.17). Bu tarz bir proses “shot-growth” olarak bilinir. Bu proses genellikle emülgatör kullanılmayan ancak emülgatör yerine suda çok çözünen, yüzey aktif fonksiyonel monomerlerin kullanıldığı polimerizasyonlarda kullanılır. Emülgatörsüz polimerizasyonların başlangıç evrelerinde tanecik boyutu öncelikli olarak başlatıcının (sodyum persülfat gibi) ve fonksiyonel monomerin (sodyum stiren sülfonat gibi) cinsi ve miktarı ile belirlenir. Bu şekilde üretilen lateksler daha sınırlı tanecik boyut dağılımı eğilimi gösterirler. Yüksek dönüşümde (ortalama olarak % 90) fonksiyonel monomerin “**ek bir miktarı**” (**shot**) eklenir ve taneciklerin yüzeyine kimyasal olarak bağlanarak yüzey yük yoğunluğu

ayarlanır. Akrilik asit gibi fonksiyonel monomerler endüstriyel kaplamalarda çapraz bağlanma için karboksil grupları da sağlarlar [46].

2.7.4.3 Güç Beslemeli (Power Feed) Proses

Polimerizasyon boyunca komonomer konsantrasyonunu değiştirmek ve derece derece değişebilen kopolimer çekirdek/kabuk yapıları üretmek için kullanılan yarı-kesikli bir prosesdir. İki komonomerin bulunduğu bir sistemde sabit hızlı iki pompanın yanı sıra iki besleme tankı gereklidir. Her birini doğrudan reaktöre pompalamak yerine bir komonomer iyice karıştırılan ve aynı anda reaktöre gönderilen diğer komonomer tankına beslenir (Şekil 2.17). Komonomer bileşimi reaksiyonun başlangıcındaki saf bileşenden değişken komonomer karışımı sayesinde son komonomer bileşimine kadar sürekli olarak sapar [46].



Şekil 2.17 Diğer teknikler için kullanılan reaktörler

2.8 Emülsiyon Polimerizasyon Sistemlerinin Sınıflandırılması

Bu çalışmanın tamamında emülsiyon polimerizasyonuna ait verilen bilgilerin tamamı “klasik” yani “makro-emülsiyon polimerizasyonu” olarak adlandırılır. Kısaca, makro (klasik) emülsiyon polimerizasyonunda hidrofobik bir monomer suda emülsiyon haline dönüştürülür ve polimerizasyon suda çözünür bir başlatıcı ile başlatılır [52]. Bu polimerizasyonların yürütülmesi için gereken ana bileşenler, monomer, su, yüzey aktif madde ve başlatıcıdır. Emülsiyon polimerizasyonu sistemleri için diğer türler genel olarak “mikro-emülsiyon polimerizasyonu”, “mini-emülsiyon polimerizasyonu” ve “ters emülsiyon polimerizasyonu” olarak nitelendirilir.

Mikro-emülsiyon polimerizasyonu, çok daha küçük monomer damlacıklarının görüldüğü bir emülsiyon polimerizasyonudur. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda boyutlar 1-100 µm arasında iken mikro-emülsiyonda 10-100 nm arasındadır. Emülgatör konsantrasyonu CMC'nin üstünde olduğundan miseller mevcuttur. Son polimer tanecikleri genellikle 10-50 nm çapındadır. Mikro-emülsiyon polimerizasyonun pek çok özelliğinin emülsiyon polimerizasyonundakilere paralel olmasına rağmen, ayrıntılar tam anlamıyla aynı değildir [53],[54],[55],[56]. Çoğunlukla suda çözünen başlatıcılar kullanılır, ancak yağda çözünen başlatıcıların kullanıldığı mikro-emülsiyon sistemleri de vardır. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda çekirdeklenme sadece işlemin başlarında (I. aşamada) görülür. Mikro-emülsiyon sistemlerinde ise çekirdeklenme, çok miktarda yüzey aktif madde bulunduğundan dolayı, işlemin daha geniş bir bölümünde meydana gelir. Çekirdeklenme işlemin tamamına da yayılabilir. Buradan çıkartılabilecek sonuç, sabit polimerizasyon hızı ile ikinci aşamanın gözlenmediğidir. Klasik emülsiyon polimerizasyonlarından farklı olarak, çoğu mikro-emülsiyon polimerizasyonlarında sadece iki aşama görülür. Polimerizasyon hızı zamanla artarak bir maksimuma ulaşır ve sonra azalır [19].

Mini-emülsiyon polimerizasyonu, sudaki monomer damlacıklarının, klasik emülsiyon polimerizasyonunda olduğundan çok daha küçük olduğu sistemlere denir. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda çap 1-100 µm arasında değişirken, mini-emülsiyonda 50-1000 nm arasındadır [57],[58],[59],[60]. Emülgatör konsantrasyonu CMC'nin altında olduğundan miseller genellikle mevcut değildir. Hekzadekan ve setil alkol gibi suda çözünmeyen ko-stabilizatörler, emülgatörlerle birlikte monomer damlacıklarını difüzyonel bozulmaya (koagülasyon) karşı kararlı kılmak için mevcut olurlar, bu durum "Ostwald olgunlaşması" olarak bilinir. Tanecik boyutu sadece emülgatörün ve ko-stabilizatörün miktarına değil, homojenleştirme sürecinde kullanılan enerji miktarına da bağlıdır. Son polimer tanecik boyutu monomer damlacığının boyutuna benzer. Hem suda çözünen hem de yağda çözünen başlatıcılar mini-emülsiyon polimerizasyonunda kullanılırlar. Reaksiyon, monomer damlacığının boyutuna bağlı olarak, emülsiyon veya süspansiyon polimerizasyonuna yaklaşır. 500 nm'den büyük damlacık boyutları süspansiyon polimerizasyonu ile sonuçlanırken daha küçük damlacık boyutları emülsiyon polimerizasyonuna yol açar. Mini-emülsiyon polimerizasyonları yüksek katı

içerikli latekslerin üretilmesinde kullanılır. Ters mini-emülsiyon polimerizasyonları da çalışılmıştır [61].

Ters emülsiyon polimerizasyonu; klasik emülsiyon polimerizasyonu ters emülsiyon polimerizasyonu olarak da çalışılabilir [52]. Burada, hidrofilik monomerin sulu çözeltisi, ksilen ya da parafin gibi organik apolar bir çözücü içerisinde emülsiyon haline dönüştürülür ve polimerizasyon yağda çözünen bir başlatıcı ile başlatılır. Ters emülsiyon polimerizasyonu, çeşitli ticari polimerizasyonlarda kullanılır. Noniyonik emülgatörler, iyonik emülgatörlere göre daha kararlı emülsiyonlar oluştururlar. Ancak, ters emülsiyon polimerizasyonundaki lateksler, standart emülsiyon polimerizasyonundakilere göre daha az karardır ve flokülasyon problemi vardır [19].

2.9 Emülsiyon Polimerizasyonunda Taneciklerin Kararlılığı

Emülsiyon polimerizasyonunda ürün olarak elde edilen polimer lateksler, su ortamında yaklaşık 50-1000 nm boyut aralığında bulunan polimer taneciklerinin kararlı dağılımlarıdır ve “polimer dispersiyonları” veya “polimer koloidleri” olarak da bilinirler. Bu koloidal sistem, polimer ile suyun doğal uyumsuzluğu nedeniyle (polimerin sudaki çözünürlüğünün çok düşük olması) termodinamik olarak kararsızdır. Gerçekte polimer-su ara yüzey alanını azaltmak için polimer tanecikleri koagülasyona uğrarlar. Ayrıca, monomerle şişmiş tanecikler de koloidal kararlılıklarını kaybedebilirler ve emülsiyon polimerizasyonu boyunca birbirleri ile flokülasyona uğrayabilirler. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün miktarı, kusursuz su direnci ve yapışkanlık özelliklerine sahip polimerik malzemeler üretmek için genellikle minimum seviyede tutulur. Ancak, kararlı kılıcılar (anyonik ve noniyonik yüzey aktifler ve koruyucu koloidler) tarafından yeterince kararlı kılınamayan polimer tanecikleri koloidal kararlılıklarını yitirebilirler ve yaşlanma üzerine bu kararsız taneciklerin koagülasyonu gerçekleşebilir. Fabrika üretimlerinde, lateks taneciklerinin yoğun koagülasyonu ufak taneciklerin reaktör yüzeyine ve karıştırıcıya yapışmasına yol açar ve bu problem maliyetleri ciddi şekilde artırırken bir yandan da kalite kontrol işlemini çok daha zor bir hale getirir [62]. Böyle latekslerde polimer taneciklerinin koagülasyonu ve çökmesi engellenmelidir. Kararlılığın sağlanması farklı mekanizmalarla gerçekleşebilir: tanecikleri çevreleyen karşı iyon tabakaları arasındaki elektrostatik itme ile

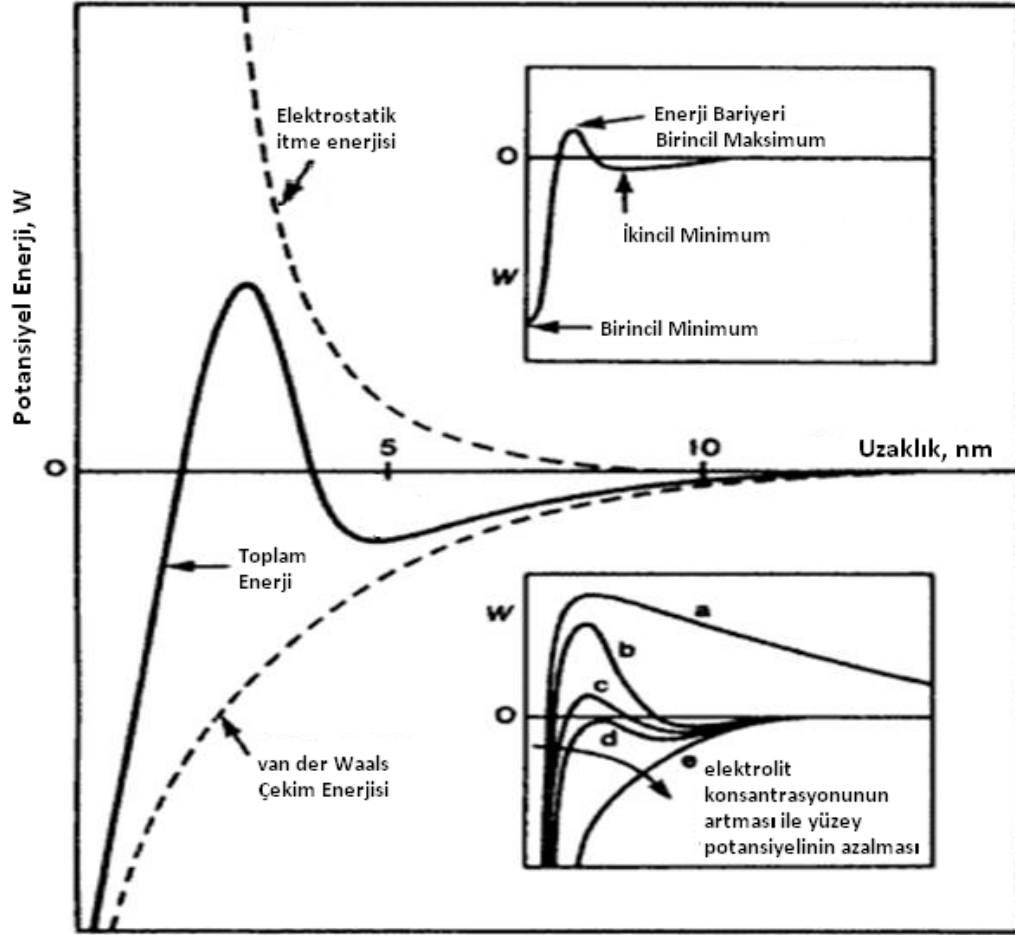
“elektrostatik” olarak veya dağıtma ortamıyla iyi karışabilir tanecik yüzeyindeki polimer tabakası sayesinde yaklaşan iki polimer taneciğinin tabakaları yakınlaştığında itme ile sonuçlanan **“sterik”** olarak. Elektrostatik olarak kararlılığın sağlanması en çok, tanecik yüzeyine adsorblanan iyonik ve düşük molekül ağırlıklı emülgatörleri içerirken, sterik olarak kararlılığın sağlanması ise tanecik yüzeyine adsorblanmış veya kovalent bağla bağlanan suda çözünen polimerler tarafından gerçekleştirilir [63].

2.9.1 Elektrostatik Olarak Kararlılık

Emülsiyon polimerizasyon sisteminde yeterli koloidal kararlılık, emülgatörlerin ve koruyucu koloidlerin, polimerizasyonun ilerlemesiyle, büyüyen polimer taneciklerin yüzeyine adsorpsiyonu ile gerçekleştirilebilir. Örneğin, tanecik yüzeyine adsorblanmış anyonik emülgatör molekülünden gelen iki negatif yüklü koloidal taneciğin arasındaki etkileşimleri Şekil 2.18'deki potansiyel enerji diyagramı gösterir. Apsis ve ordinat eksenleri sırası ile iki tanecik arasındaki uzaklığı ve iki etkileşimli tanecik arasındaki van der Waals çekim kuvveti ile elektrostatik itme kuvvetinin bir sonucu olarak koagülasyona karşı potansiyel enerji bariyerini göstermektedir. Etkileşimin toplam potansiyel enerjisi, iki bitişik taneciğin birbiriyle yarış halinde olan van der Waals çekim kuvveti ile elektrostatik itme kuvvetinin bir bileşkesidir.

Koloidal taneciklerin koagülasyonunun gerçekleşmesi için itici güç van der Waals çekim kuvvetidir (Şekil 2.19). Etkileşimin toplam potansiyel enerjisinin pozitif ve negatif işareti, iki tanecik arasındaki net itici ve çekici kuvveti gösterir. Etkileşimin toplam potansiyel enerjisinin sıfıra yaklaşması, tanecikler arasındaki mesafenin arttıkça etkileşimin önemsizleştiğini ifade eder. Mesafe azaldıkça, çekici van der Waals kuvveti iki taneciği bir araya getirme eğilimi gösterir. Mesafenin azalmasıyla tanecik çiftleri elektrostatik itme kuvvetini duymaya başlarlar ve yakın yaklaşımda toplam potansiyel enerji bariyeri eğer yeteri kadar yüksekse, etkileşimli taneciklerin daha fazla yakınlaşmasını önleyecektir. Tanecikler arası mesafe arttıkça, elektrostatik itme kuvveti, van der Waals çekme kuvvetinden daha hızlı bir şekilde düşer ve net etkileşim çekme kuvveti olarak görülür. Orta mesafelerde ise elektrostatik itme kuvveti baskındır ve net etkileşme itme kuvveti olarak görülür. Toplam potansiyel enerji-mesafe eğrisinde gözlenen birincil maksimum koagülasyonun gerçekleşmesi için aşılması

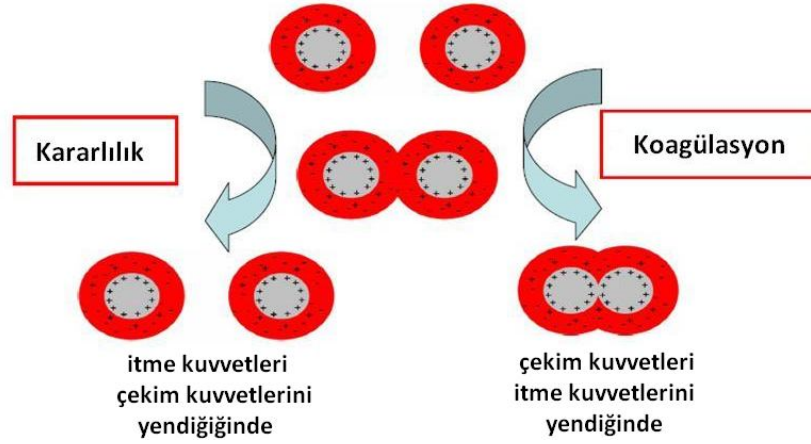
gereken “aktivasyon enerjisini” ifade eder. Bu, dağılma fazında birleşen maddelere, koloidal taneciklerin yüzey yük yoğunluğuna veya zeta potansiyeline, karşı iyonların değerliğine ve elektrolitlerin konsantrasyonuna bağlıdır [62].



Şekil 2.18 Potansiyel enerji diyagramı

“DLVO teorisi”; Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek adında dört bilim adamı tarafından 1940’larda ortaya atılan ve yüzey yüküne sahip koloidal taneciklerin kararlılığını potansiyel enerji diyagramına göre açıklayan teoridir. Bu teoriye göre, yüzey yük yoğunluğunun veya zeta potansiyelinin azalması, karşı iyon değerliğinin ve elektrolitlerin konsantrasyonunun artması birincil maksimumun zayıflamasına ve böylece de koloidal kararlılığının azalmasına yol açmaktadır. Schultz-Hardy kuralına göre ise, dağılma fazında kümelerin görünür bir şekilde oluşmaya başladığı noktada karşı iyonların konsantrasyonu olarak tanımlanan kritik koagülasyon konsantrasyonunun, karşı iyon değerliğinin altıncı kuvveti ile ters olduğu öne

sürülmüştür. Bu nedenle, emülsiyon polimerizasyonu süresince daha yüksek değerlikli karşı iyonların eklenmesi kararlılığın sürdürülebilmesi açısından son derece sakıncalıdır [62].



Şekil 2.19 Elektrostatik olarak kararlılık

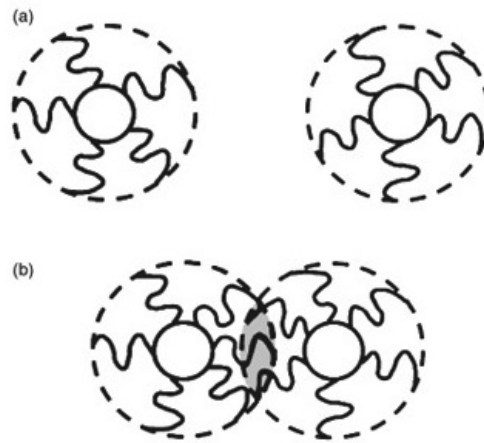
2.9.2 Sterik Olarak Kararlılık

Elektrostatik kararlılık mekanizmasına ek olarak, lateks tanecikleri hidrofilik polimer zincirlerinin tanecik yüzeyine adsorpsiyonu ile de kararlı hale getirilebilirler. Fiziksel olarak adsorblanmış veya kimyasal olarak aşıl原因an polimer zincirler, koloidal tanecikleri çevreleyerek ve sürekli su fazına doğru uzayarak diğer taneciklerin yakın yaklaşımına karşı sterik bir bariyer oluştururlar. Böylece, lateks taneciklerinin koagülasyonu sterik mekanizması ile önlenmiş olur [62]. Tipik noniyonik emülgatörler ve yüzey aktif, noniyonik blok kopolimerleri koloidal dispersiyonlara böylesi bir sterik kararlılık etkisi vermek için son derece etkilidir.

Sterik kararlılık mekanizmasının şematik olarak anlatıldığı Şekil 2.20’de de görüldüğü üzere, iki koloidal tanecik arasındaki etkileşim alanını kontrol mesafesi olarak nitelendirirsek bu taneciklerin birbirinden iyi ayrıldığı ve adsorblanan polimer tabakalarının örtüşmediği söylenebilir (Şekil 2.20.a). Bu durumda, adsorblanan polimer zinciri tanecik yüzeyine yakın maksimum sayıda konformasyona sahiptir ve bu nedenle de karşılık gelen entropi maksimumdur. Bu koşullar altında, tanecik çiftleri arasında fark edilebilir bir etkileşim yoktur. Ancak yakın yaklaşımda polimer konsantrasyonu

artar ve bu yüzden polimer zincir konfirmasyonları sayısı (entropi vb.) adsorblanmış polimer tabakalarının örtüşmesinden dolayı önemli ölçüde azalır (Şekil 2.20.b).

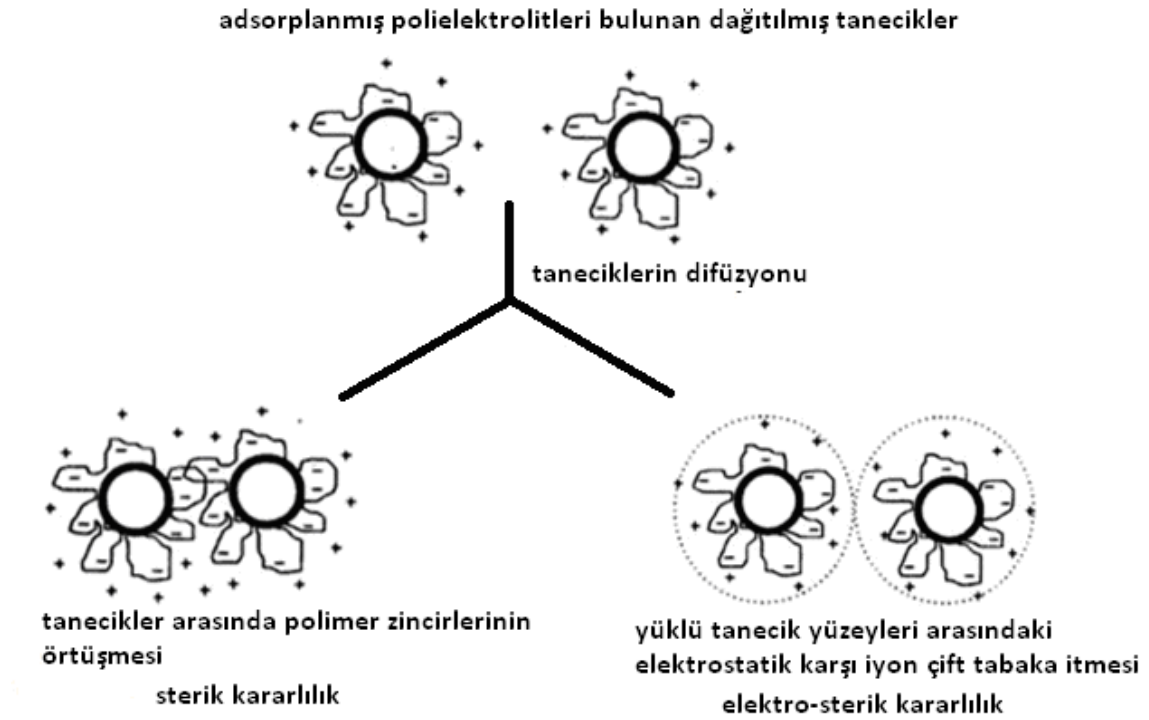
Sonuç olarak sistemin son durumunda entropisi negatiftir ve bu da bu işlemin termodinamik olarak mümkün olmadığını ve itici sterik etkileşimlerin tanecik çiftlerini birbirinden çekip ayırmak için kurulduğunu ifade eder. Genellikle iki tanecik arasındaki sterik etkileşimlerin derecesi, yüzey polimer konsantrasyonu, polimer zincir uzunluğu (veya adsorblanmış polimer tabakasının inceliği) ve sıcaklık tarafından düzenlenir. Sterik kararlılık mekanizmasını anlatan modellerin başlıca özellikleri arasında, itici sterik etkileşimler üzerindeki güçlü sıcaklık etkisi, adsorblanmış polimer tabakasındaki polimer konsantrasyonunun artmasıyla hızla artan sterik etkileşimler ve tanecikler arasındaki mesafenin azalmasıyla hızla artan sterik etkileşimler vardır. Tanecik yüzeyinden polimer ayrılmasına (desorpsiyonuna) yol açabilecek bir çözücü veya diğer bileşenlerin eklenmesi sterik olarak kararlı bir sistemin açıkça kararlılığını bozabilir [62].



Şekil 2.20 Sterik olarak kararlılık

2.9.3 Elektrosterik Olarak Kararlılık

Elektrosterik olarak kararlılık ile üçüncü bir kararlılık mekanizması tanımlanabilir: elektriksel çift tabaka itme. Adsorblanmış polielektrolitler (hem zayıf hem güçlü elektrolit iyonik grupları içeren polimer zincirleri) taneciklerin karşı iyonlarını bir daire içine alarak taneciğin etrafını saran çift tabakalar meydana getirirler. Böylece iki tanecik birbirine yaklaştığında, birbirlerinden itilirler ve birleşemezler. Elektrosterik kararlılık mekanizması Şekil 2.21’de sterik kararlılık mekanizması ile karşılaştırmalı olarak verildi.



Şekil 2.21 Elektrosterik kararlılık mekanizması

2.10 Emülsiyon Polimerizasyonlarında Kararlılığın Bozulması

Koloidal polimerleri ilgilendiren “kararlılık” terimi, “termodinamik kararlılığı” kapsamaz. Bir koloidal sistem için söylenen en özgün nitelik taneciklerin belirli büyüklükteki yüzeyleridir. Bundan, önemli derecedeki bir serbest enerji fazlalığı sorumludur. Esas olarak bu serbest enerji, tanecik ile dağılma ortamı arasındaki etkileşimin tanecik-tanecik arasındaki etkileşim ile yer değiştirdiği bir süreçte taneciklerin “flokülasyonu” ile düşürülebilir. Bu yüzden koloidal polimerler, termodinamik açıdan kararlı sistemler değildirler. Yine de, serbest enerjiyi minimuma getirme hızı çok yavaş olabilir ve flokülasyonun aylarca hatta yıllarca farkına varılmaz. Bu noktada, dispersiyonlar termodinamik olarak kararlı değildir ancak, dispersiyonların zaman içindeki kararlılıkları yani kinetik olarak kararlılıkları vardır denilir. Kinetik kararlılık, teorik olarak dispersiyonların özgün özelliği değildir [22].

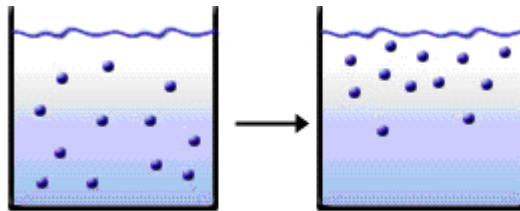
Kararlılığı iyi sağlanamamış bir koloidal sistemde, gerek emülsiyon polimerizasyonu sırasında gerekse zaman ve ortam koşullarına bağlı olarak son ürün latekste kararlılığın bozulduğuna dair bazı değişiklikler meydana gelebilir. Bu değişikliklere, polimerizasyon sırasında var olan veya sonrasında ortaya çıkan ve/veya eklenen iyonlar ve

hidrodinamik etkileşimler de sebep olabilir. Kararlılığın bozulması genel olarak, kremleşme, flokülasyon, koagülasyon ve faz ayrılması olarak gözlenebilir [2],[3],[6],[28].

2.10.1 Kremleşme

Kremleşme, seyreltik bir emülsiyonun son derece derişik bir emülsiyon haline gözle görülebilir bir ölçüde ayrılmasıdır. Bu durumda, tanecikler arası etkileşim önemlidir ve sürekli faz yer çekimi veya merkezkaç alanının etkisi altındadır. Ayrılma, dağılan faz ile sürekli faz arasındaki yoğunluk farkına bağılı olarak dibe çökme ya da üstte toplanma şeklinde olabilir. Genellikle, dağılan faz sürekli fazdan daha az yoğun ise yukarıya doğru (üstte toplanma şeklinde) gerçekleşir (Şekil 2.22). Ancak, dağılan faz sürekli fazdan daha yoğun ise tanecikler dibe çöker. Bu olay, sulu iç fazın sürekli yağ fazından daha yoğun olduğu su/yağ emülsiyonlarında görülür. Dağılan ve sürekli faz yoğunlukları birbirine eşit ise kremleşme olmaz.

Krem, seyreltik emülsiyonun kremleşmesi ile oluşan son derece derişik bir emülsiyondur. Krem içindeki tanecikler koloidal olarak kararlı olabilir veya topaklanmış (flocculated) olabilir. Ancak, tanecikler birleşmezler (coalesced). Kremleşme geri dönüşümlü bir olaydır.

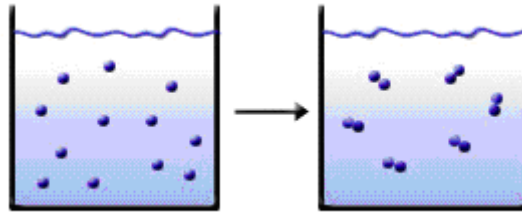


Şekil 2.22 Kremleşme

2.10.2 Flokülasyon

Adsorplanmamış makromoleküllerin aşırı derecedeki varlığı “flokülasyon” (topaklanma) ile sonuçlanabilir. Polimer zincirleri tanecik yüzeyine adsorplanmamış veya zayıfça adsorplanmış ise iki koloidal tanecik yakınlaştığında, polimer zincirleri yakın yaklaşım alanının dışında sıkışmış olur. Sonrasında su molekülleri, osmatik kuvvetlerle tanecikler arasından çözeltinin içine akarlar. Tanecikler bu su filmi ile birbirinden ayrı kalırlar. Tanecikler üzerindeki net etki kararlılığın kaybolması ve flokülasyon ile sonuçlanır (Şekil

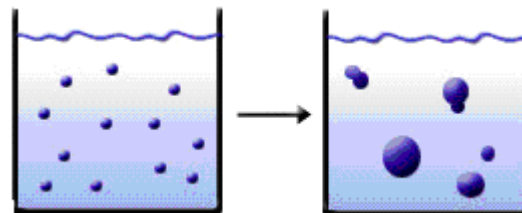
2.23). Pratik olarak, düşük çözünmüş polimer konsantrasyonlarında koloid tanecikler ve eklenen polimer kararlı bir dispersiyon oluşturur. Ancak kritik bir konsantrasyondan sonra daha fazla polimer eklenmesinde koloid, tanecik açısından seyreltik ikinci bir fazla dengede olan ve tanecik olarak zengin bir faza ayrılır. Bu süreç tersinirdir. Bu yüzden flokülasyon, ikincil minimuma düşen taneciklerle ilgilidir (Şekil 2.18 potansiyel enerji diyagramı). Burada taneciklerin ayrılması için gereken enerji bariyeri çok büyük değildir. Tanecikler sistemin seyreltilmesi veya polimerin uzaklaştırılması ile tekrar dağıtılır [3],[6],[28].



Şekil 2.23 Flokülasyon

2.10.3 Koagülasyon

Koagülasyon (birleşme), taneciklerin bireyselliklerini bozmadan birleşmelerini kapsar. Tanecikler arasındaki çekimin potansiyel enerjisi baskın olduğunda, tanecikler yığınlar içinde birbirleri ile yapışır ve bu süreç “koagülasyon” olarak anılır (Şekil 2.24). Bu yığınların oluşması, bireysel taneciklerin bağımsız hareketlerini kaybetmesi ile sonuçlanır. Bu durum, sistemin entropisinin azalmasına neden olur ve böylece toplam serbest enerji artar. Ancak birincil minimum alanda gerçekleşen hızlı bir koagülasyon için (Şekil 2.18 potansiyel enerji diyagramı), serbest enerjinin baskın olmasından dolayı entropi terimi ihmal edilir. Eğer koagülasyon (veya flokülasyon) ikincil minimum alanda gerçekleşirse, entropi etkisi büyük öneme sahip olur [6].



Şekil 2.24 Koagülasyon

Koagülasyon tersinir değildir. Koagülasyon, geri dönüş olması için büyük enerji bariyerine sahip birincil minimum (Şekil 2.18) tanecik birleşmesini kapsar [3].

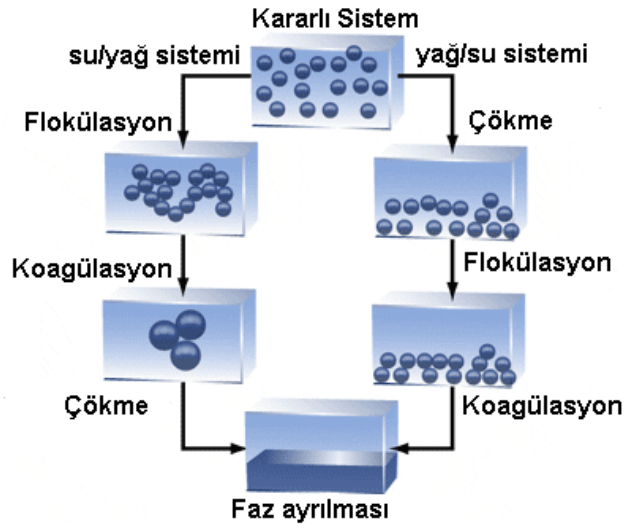
Elektrostatik olarak kararlı kılınan sistemlerde koagülasyona başlıca, koloidal taneciklerin yüzey yükünün tersi bir yük taşıyan elektrolitlerin eklenmesi ve bu eklenen iyonun türü, değerliğinin değişmesi neden olur. Aynı yüklü iyonlar ikincil öneme sahiptir. Elektrolit konsantrasyonunun artması koagülasyon için enerji bariyerinin düşmesine neden olur ve taneciklerin birincil minimuma geçmesi kolaylaşır. Enerji bariyerinin kaybolduğu noktadaki elektrolit konsantrasyonu kritik koagülasyon konsantrasyonu (k.k.k; c.c.c) olarak tanımlanır. Bu durumda, toplam enerji ve birincil minimum bariyeri birbirine eşit olup değerleri sıfırdır (Şekil 2.18). Bu andaki konsantrasyon, koloidal sistemi hızlı bir koagülasyon düzenine geçirmek için gereken minimum elektrolit konsantrasyonudur (c.c.c) [6].

Sterik olarak kararlı kılınan sistemlerde koagülasyon, itme kuvvetlerinin alanının daralması ile gerçekleşir. Ortama çözücüsüz koruyucu bir polimer eklenmesi buna neden olabilir. Bu polimerin miktarının artması ile polimer segmentleri ile ortam etkileşimi azaltılmış olur ve eklenen polimerin kritik bir konsantrasyonunda segment-segment etkileşimi baskın hale gelir. Bu durum çok yoğun bir polimer tabakasına sebep olur, tabaka kalınlığı azalır ve koagülasyona sebep olur (çok kütleli (bulk) polimer çözeltisindeki Θ noktası). Bu koagülasyon noktasına sıcaklığın yükseltilmesi (Θ sıcaklığı) ile de gelinebilir [6].

2.10.4 Faz Ayrılması

Faz ayrılması, koloidal bir sistemin iki ayrı faza ayrılması olarak tanımlanır. Koagülasyon sonucu birleşen tanecikler çökmeye başlarlar. Çökme ile birlikte, dipte çöken tanecikler bir tabaka oluştururken üst kısımda aşırı seyreltik bir faz meydana gelir ve bu durumdan geri dönüş yoktur.

Kararlı bir koloidal sistemde faz ayrılmasına giden süreç Şekil 2.25’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.25 Kararlı bir sistemde faz ayrılması ile sonuçlanan değişimler

2.11 VAc Emülsiyon Homopolimeri ve Kopolimerleri

Poli(vinil asetat), (PVAc) lateksleri ticari ölçekte üretilen ilk sentetik polimer latekslerdir [5]. PVAc lateksinin endüstriyel üretimi 1930'ların ortalarında Almanya'da başladı [64] ve yıllar boyunca giderek gelişerek günümüze kadar devam etti. Bu latekslerin kullanımı, günümüzde de büyük miktarlarda ve farklı uygulamalarda hala büyümeye devam etmektedir.

Vinil asetatın (VAc) emülsiyon polimerizasyonu üzerine ilk makaleler, 1952 yılında Priest [65], 1958 yılında O'Donnel ve French [66],[67] tarafından yayınlandı. Priest, VAc'nin emülsiyon polimerizasyonunda başlama reaksiyonlarının sulu fazda gerçekleştiğini bu yüzden monomer birimlerine eklenecek birincil radikallerin misellerin içinden daha çok su fazında oluştuğunu gösterdi (stirenin emülsiyon polimerizasyonunda, sulu fazdaki başlamanın önemli olması düşünülmemişti) [65]. O'Donnel ve French sanayi çevrelerinde tam tersi bazı bulgular olmasına karşın, VAc'nin homopolimerizasyonu için Smith-Ewart kinetik teorisine göre misel içinde başlama hipotezi uygulamasını varsaydılar [66],[67]. French'in çalışması, VAc'nin emülsiyon polimerizasyonunu ve bu polimerizasyonun emülgatör konsantrasyonu ile ilişkisini inceleyen ve bu polimerizasyonun Smith-Ewart kinetik teorisinden çok farklı olduğunu gösteren çok önemli tarihi bir makaleydi [67].

Bilimsel ilginin yanı sıra VAc latekslerinin endüstriyel önemi, bu monomerin emülsiyon polimerizasyonunun kinetiğini ve mekanizmasını uygulanabilir yaptı. PVAc latekslerinin

ilk üretiminden başlayarak, günümüze kadar VAc'nin emülsiyon polimerizasyonunu, bu polimerizasyonun kinetiğini, mekanizmasını ve bileşenlerini, polimerizasyon bileşenlerinin davranışını, uygulanan emülsiyon polimerizasyonu proses türlerini, reaktör modellemesini ve VAc'nin emülsiyon homopolimerizasyonunda ve kopolimerizasyonlarında daha bir çok konuyu kapsayan binlerce makale ve bir çok kitap yayınlandı. Günümüzde de, bu lateksler üzerine yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir [5],[6].

2.11.1 VAc Monomeri

VAc monomeri; $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ yapısında, renksiz, hoş, fakat keskin ve tahriş edici kokuya sahip bir sıvıdır. VAc doymamışlık içeren, reaktif bir kimyasaldır ve ışık, ısı ve kimyasal başlatıcılarla polimerizasyona maruz bırakılır [6]. VAc yalnız radikal mekanizma üzerinden polimerleştirilir [22].

VAc'nin en önemli karakteristik özelliği, diğer vinil monomerleri ile karşılaştırıldığında, düşük reaktifliğe sahip oluşudur. Diğer önemli karakteristik özelliği ise, polarlığı ve ağırlıkça % 2.5'e ulaşan sudaki çözünürlüğüdür. Emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinin sınıflandırılmasına uygun olarak bu değer, bu monomerin emülsiyon polimerizasyonunun yapısını önceden belirler [22]. Bu özelliklerinin dışında başka açılardan da VAc diğer monomerlerden farklıdır: monomer-polimer şişme oranında yüksek denge değerine (7:1) sahiptir. Stiren (St) (10^{-4}) ile kıyaslandığında transfer sabiti yüksektir (10^{-3}) ve VAc radikali oluşan PVAc'den dallanma (branches) oluşturmak için çok güçlü bir hidrojen koparma eğilimine sahiptir [5].

VAc'nin polimerizasyonlarda etkin bir şekilde kullanılabilmesi için üç önemli monomer özelliğine de dikkat etmek gerekir. Bunlardan birincisi, VAc monomerinin sentezi sırasında monomer içerisinde, asetaldehit, divinil aseten, aseton ve asetik asit gibi VAc'nin polimerizasyonunu engelleyebilecek bileşiklerin varlığı söz konusu olabilir. İkincisi, VAc önemsiz derecedeki su varlığında bile hidroliz olur. Asetik asit ve asetaldehit oluşumu gözlenir. Üçüncü olarak ise, bu monomerin peroksit bileşikleri oluşturma eğilimi kendiliğinden polimerleşmesine sebep olur. Bundan dolayı, bu monomer polimerizasyonu engelleyici bileşikler eklenerek üretilir. VAc

polimerizasyonundan önce bu bileşiklerden arındırılmalıdır. Ancak endüstride, VAc çoğunlukla bu engelleyicilerden arındırılmadan kullanılır [22].

2.11.2 VAc Homopolimer Lateksleri

PVAc lateksleri, polimer taneciklerinin su içerisinde son derece iyi dağılımlarından oluşur. Genel olarak PVAc lateksleri, % 40-55 arasında polimer katı miktarı içeren, az miktarda emülgatör, koruyucu koloid ve diğer katkıların su ile dengede olduğu süt-beyaz sıvılardır. Bu lateksler; monomer, su, başlatıcı, emülgatörler, koruyucu koloidler, asitlik düzenleyici tamponlar, köpük önleyiciler ve diğer bileşenlerden hazırlanırlar [6].

VAc homopolimer lateksinin ilk üretimi, emülgatör olarak poli(vinil alkol) kullanımı ile gerçekleştirilmişti [64]. İlk üretimden sonraki yıllarda, VAc'nin emülsiyon polimeri üretiminin iki ana tipi vardı: koruyucu koloidler kullanmaksızın anyonik ve/veya iyonik olmayan emülgatörler kullanılarak ve yalnız poli(vinil alkol) ve HEC gibi koruyucu koloidler kullanılarak. Homopolimer lateksleri günümüzde hala, özellikle yapıştırıcı endüstrisinin ana ürünleri için poli(vinil alkol) koruyucu koloidi ile hazırlanırlar [6].

PVAc lateksleri, çoğunlukla yarıkesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile üretilirler ve bu proses için “gecikmeli (delayed) besleme” yöntemi uygulanır. Kontrolsüz ekzotermik reaksiyonların sebep olabileceği kontrol edilemez kaynama ve köpürme veya kararlılığın yitirilmesinden kaçınmak, bu besleme yöntemini doğurmuştur. Bu yöntemde, başlangıçta % 5-15 oranındaki monomer su fazının bulunduğu reaktöre eklenir ve bazı bileşenler ile geri kalan monomer dengesi yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edilir. Bazı durumlarda, su fazının veya su fazı bileşenlerinin de bu şekilde eklenmesi olabilir. Bu besleme yöntemi ile monomerle şişmiş lateks taneciklerinin koagülasyonundan kaçınılmış olunur. Böylece, daha iyi bir koloidal kararlılığa ulaşılır. Bu besleme şekli, VAc'nin emülsiyon polimerizasyonunun endüstriyel uygulamasında en sık kullanılan prosestir [6].

VAc'nin su ortamındaki kayda değer çözünürlüğünden dolayı, Smith-Ewart kinetik teorisi VAc'nin emülsiyon homopolimerizasyonu için geçerli değildir. Bu polimerizasyonun bir diğer özelliği ise, zincir transfer reaksiyonlarının önemli olmasıdır. PVAc radikalleri yüksek raktifliğe sahiptir ve zincir transfer süreci, VAc'nin polimerizasyon hızını stiren ve metil metakrilatta olduğundan daha fazla geciktirir.

VAc'nin polimere transfer sabitleri diğer birçok monomerinkinden daha büyüktür. Bu yüzden PVAc'nin dallanması uygulama ve endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır [6],[22].

VAc'nin homo-emülsiyon polimerizasyonu sonrasında elde edilen homopolimer, amorf yapıda olup termoplastik bir polimerdir. Diğer polimerlerden de farklılık gösterir. Genel olarak hidrofobik olduğu halde, bazı hidrofilik özellikler gösterir. PVAc, hidroliz olur ve hidroliz ürünleri olarak asetat, asetik asit ve poli(vinil alkol) verir. PVAc'nin mekanik olarak bozunması makaslama (shearing) ve çiğneme (mastication) ile gerçekleştirilir ve polimerin molekül ağırlığı düşer. PVAc'nin çözelti içindeki makaslama ile bozunması ana zincire etki etmez. Ancak, dallanmış gruptaki ester bağlarında bozunma olur. Bu polimerin oksijen ortamındaki çiğnemesi önemli bir değişikliğe sebebiyet vermez. PVAc'nin ısısal bozunması 150-220°C'de başlar. PVAc önemli derecede ışığa ve atmosferik koşullara karşı kararlılık gösterir. UV radyasyon altında, çeşitli derecelerde çapraz bağlanma gerçekleştirir. PVAc'nin biyolojik olarak bozunması ise mümkündür [5],[6].

Bu özelliklerinin yanı sıra, özellikle uygulama açısından en önemli iki özelliği ise, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve minimum film oluşum sıcaklığıdır (MFFT). VAc emülsiyon homopolimeri yaklaşık olarak 30 °C dolaylarında bir T_g değerine sahiptir. Lateks halindeki polimer absorplanan su ve hatta emülgatörler gibi maddeler tarafından plastikleştirildiği/akışkanlaştırıldığı için, PVAc latekslerinin MFFT değerleri yaklaşık olarak 20 °C dolaylarında düşük bir değere sahiptir. MFFT, bu polimerin normal ortam sıcaklığında pigmentler ve dolgu malzemeleri için etkili bir bağlayıcı olarak davranabilmesi için çok yüksektir. T_g ise, normal ortam sıcaklığında bu polimerin sert bir plastik olarak kullanışlı olabilmesi için çok düşüktür. Camsı geçiş ve minimum film oluşum sıcaklık değerleri, PVAc latekslerini pek çok uygulama alanı için elverişsiz hale getirir. Örneğin, PVAc latekslerinin çoğu uygulaması, suyun uzaklaştırılarak polimerin ayrılması ile sonuçlanır. Birçok uygulamada anahtar aşama; ıslak, dağıtılmış polimer ve kuru film arasındaki geçiştir. Polimer kuruma sıcaklığının altında bir T_g 'ye sahip olmalıdır. Ayrıca PVAc, oda sıcaklığının altında (10-15 °C) kırılandır ve bu homopolimere plastikleştirici eklenmesinin ana nedeni kış koşullarında kırılgenliğini önlemek içindir. Hem bunlardan dolayı hem de yapıştırıcı ve bağlayıcı olarak

uygulamalarında daha kullanışlı yapmak için, plastikleştirerek T_g 'nin düşürülmesi alışıl gelen bir yöntemdir [6],[20].

Tüm bu özellikler VAc homopolimerlerinin, kaplamalarda güçlü ve yüksek kaliteli film oluşumunu güçleştirir ve özellikle alkali yüzeylere uygulandığında vinil asetatın hidrolizinden kaynaklanan beneklenme ve film bütünlüğü kaybı meydana gelir. PVAc emülsiyon polimerinin zayıf özelliklerini geliştirmek ve bu polimerin çok çeşitli alanlarda daha yaygın kullanımını sağlamak mümkündür. PVAc'nin özelliklerinin değiştirilmesinde en tatmin edici yaklaşım, VAc'nin diğer monomerler ile kopolimerleştirilmesidir [6],[68].

2.11.3 VAc Kopolimer Lateksleri

Polimer zincirinin iki farklı yapıdan meydana geldiği kopolimer ürünleri oluşturmak için, iki monomerin karışımı ile radikalik zincir polimerizasyonu yapılabilir. İki monomerin toplam miktarında, nispeten rastgele bir şekilde kopolimere girmesini monomerlerin bağıl konsantrasyonları ve reaktivlikleri belirler. Genellikle, sentezlenen kopolimer bileşiminin beslemedeki komonomer bileşiminden farklı olduğu bulunur. Emülsiyon kopolimerizasyonlarında kopolimer bileşimindeki bu sapma, komonomerlerin bağıl konsantrasyonlarına ve reaktivliklerine bağıl olduğu kadar, iki monomerin sudaki çözünürlülük farklarına, emülgatörün iki monomer üzerindeki farklı çözündürme etkisine ve iki monomerin polimer taneciği içindeki farklı çözünürlüğü ile de doğrudan ilişkilidir. Emülsiyon kopolimerizasyonunda homojen kopolimer bileşimi sağlayabilmek için, komonomerlerin besleme yöntemi değiştirilerek kontrol sağlanabilir [6].

VAc'nin de yüksek suda çözünürlüğü daha hidrofobik monomer ile kopolimerizasyonu süresince zorluklara sebebiyet verir. Çünkü kopolimerizasyona katılan monomerlerin polimer ve su fazındaki göreceli konsantrasyonları oldukça farklıdır. Ayrıca VAc, kendinden daha az polar ve daha az reaktif monomerler ile kopolimerizasyonu için özel uygulamalar gerektirir. Bu durumda, çeşitli besleme yöntemleri daha az reaktif monomerler ile gelişigüzel kopolimerizasyon oluşturma mecburiyetini sağlarlar. Örneğin, eş zamanlı monomer ekleme yöntemi uygulaması gerekir. Komonomerler çoğunlukla farklı akışlarla eklenirler. Böylece, komonomerler reaktörde herhangi bir

zamanda birlikte olurlar ve bu da, son üründe homojen ve tekdüze kopolimer yapısını kuvvetlendirir. Buna ek olarak, daha etkili bazı başlatıcı sistemleri gerekebilir [6].

Herhangi bir uygulama için üretilecek latekste kullanılacak komonomerin seçimi, öncelikli olarak komonomerin fonksiyonel uygunluğuna ve maliyetine bağlıdır. Seçilen komonomerin moleküler yapısına ve kopolimer bileşimine göre çok geniş bir aralıkta molekül ve tanecik morfolojisine sahip latekslerin üretimi mümkün olabilmektedir [7]. VAc ticari olarak çoğunlukla vinil klorür, vinil propionat, vinil versatrat, akrilatlar, metakrilatlar, maleatlar, fumaratlar, etilen ve akrilonitril gibi monomerler ile kopolimerleştirilir. Ayrıca, vinil asetatın terpolimerleri de yaygın olarak üretilmektedir [5],[6].

VAc ile kopolimerleştirilecek monomerin belirlenmesinde ana etken T_g 'dir. Genellikle amaç uygulama alanına da bağlı olarak PVAc'nin T_g değerinden daha düşük bir değere sahip kopolimer elde etmektir. Ancak komonomer seçimi yalnız T_g 'ye bağlı olarak yapılmaz. Diğer birçok özellik de önemlidir. Örneğin; alev geciktirici özellik için vinil klorür, suya karşı direncin artırılması için stiren ve bütül akrilat, yüksek gerilme mukavemeti için stiren ve metil metakrilat, yüksek uzama için bütül akrilat ve bütadien kullanılabilir [1].

Ticari olarak en çok üretilen ve kullanım alanına sahip VAc kopolimeri ve özellikleri ayrıntılı olarak verildi:

2.11.3.1 Etilen-VAc (EVA) Kopolimeri

Ticari adı EVA olan etilen-vinil asetat kopolimeri ilk kez 1960'lı yıllarda *Air Products & Chemicals* tarafından bir ilke imza atıldığı söylenerek en düşük T_g değerine sahip EVA emülsiyonu pazara sunulmuştur. Etilen içeriği yaklaşık % 15 olan EVA lateksi 4 MPa basınç altında yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilebildi. VAc içeriği % 30' u aştığında ise elastomer gibi davranan EVA kopolimerleri en önemli kopolimerler arasında yer aldı. Bu kopolimerlerin maliyetleri düşüktür ve kolayca hazırlanabilirler. EVA kopolimerlerinde etilen yumuşatıcı bileşendir ve kıyaslamak gerekirse, bu etkisi bütül akrilat'inkinden daha güçlüdür. EVA kopolimer filmlerinin yumuşaklığı için % 25 etilen, % 45 bütül akrilat'a eşdeğerdir. % 18 etilen içeriği T_g 'yi 0 °C' ye kadar düşürürken aynı etki için % 33-34 bütül akrilat gereklidir. EVA kopolimerleri çok geniş kullanım

alanına sahiptirler, başlıca kullanım alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz: kâğıt kaplama, yapıştırıcılar, film laminasyonu, şişe etiketleme, cam filmi, esnek paketleme, karton şekillendirme vs. [69],[70].

2.11.3.2 Bütil akrilat-VAc (BuA/VAc) Kopolimeri

VAc homopolimerlerinin yüksek T_g değerinden dolayı kaplamalar için güçlü, yüksek kaliteli film oluşturmak zorlaşır ve VAc'nin alkali substratlara uygulandığında hidroliz olması benekenmeye ve film bütünlüğü kaybına neden olur. Ancak VAc, BuA ile kopolimerleştirilebilir ve hidrolize olan direnci geliştirilebilir. BuA/VAc kopolimer lateksleri dört farklı emülsiyon polimerizasyon prosesi ile üretilebilir: standart kesikli, bileşim kontrollü kesikli, çekirdek-kabuk ve emülgatörsüz yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonları ile. Ayrıca kesikli mini emülsiyon ve makro emülsiyon polimerizasyon çalışmaları da yapılmıştır. BuA/VAc kopolimerleri, VAc homopolimerlerine göre daha dirençli olsalar da yine de alkali hidrolize karşı çok gelişmiş değildir. Polar karakterlerinden ötürü suya karşı daha duyarlı film oluştururlar. Bu özellikleri de dış kaplamalardan çok iç dekoratif boya olarak kullanılmalarını sağlar [1],[71].

2.11.3.3 Stiren-VAc (St/VAc) Kopolimeri

St/VAc kopolimerleri, VAc'nin rastgele kopolimerler oluşumunu engelleyen stiren ile reaksiyona girme eğiliminin düşük olmasından dolayı kesikli bir reaktörde sentezlenemez. St/VAc kopolimerleri genellikle yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak üretilirler [72]. Stiren kopolimerleri, dış cephe kaplamalarda ve kâğıt üretiminde sıklıkla kullanılır.

2.11.3.4 Vinil Versatat-VAc (VeoVa/VAc) Kopolimeri

VAc'nin boyalarda bağlayıcı olarak başarısı, kolay hidroliz olmasından ve yüksek T_g değerinden ötürü sınırlanır. Fırçalama ve alkali direnci gibi boya özelliklerini geliştirmek için VAc monomeri daha yumuşak monomerlerle kopolimerleştirilir. Akrilik asit esterleri ve maleik asit esterlerinin eklenmesi ile T_g değeri çok iyi değerlere düşürülür. Ancak asit ve alkali direnci düzeltilemez. Bunun üstesinden gelmek için, VAc on karbon

atomu içeren doymamış bir monokarboksilik asit olan, dallanmış yapıda hidrofob ve sabunlaşmaya karşı oldukça dirençli VeoVa 10 ile kesikli ve yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon sistemleri kullanılarak kopolimerleştirilir. VeoVa/VAc kopolimerleri alkali ve sabunlaşma dirençlerinden ötürü dış cephe kaplamalarında, yüksek pigment bağlayıcı gücünden, solmamasından, kirlenmemesinden ve beyazlamamasından ötürü iç ve dış cephe boyalarında tercih edilmektedirler [73].

2.11.3.5 Metil Metakrilat-VAc (MMA/VAc) Kopolimeri

Polimetil metakrilat (PMMA), 106 °C dolaylarında T_g değerine sahiptir. Bu özelliğinden ötürü polimerlerin T_g değerini arttırmak için eklenir [2]. MMA, VAc latekslerin T_g değerini yükseltirken, kopolimerin de aşırı yumuşak olmasını önleyerek sertlik katar [46]. MMA/VAc kopolimerleri kesikli, yarı-kesikli ve sürekli emülsiyon kopolimerizasyonları ile elde edilir [74]. MMA kopolimerleri yapı, otomobil, kağıt, deri ve tekstil endüstrilerinde kullanılır [22].

2.11.3.6 Maleik Asit Diesterleri -VAc (DOM/VAc ve DBM/VAc) Kopolimerleri

VAc polimerini bağlayıcı ve yapıştırıcı olarak kullanımlarında daha elverişli hale getirebilmek için T_g değerinin *plastikleştirme* ile düşürülmesi gerekmektedir. Plastikleştirme dış plastikleştirici olarak nitelendirilen maddelerin eklenmesiyle gerçekleştirilebilir. Bu yöntem uzun yıllardır kullanılmaktadır, ancak zamanla dış plastikleştirmenin plastikleştiricinin yüzeye göç etmesi ve organik çözücülerle polimerden ayrılması gibi bir takım problemlere yol açmaktadır. Bundan kaçınmak ve T_g değerini düşürmek için iç plastikleştirici olarak nitelendirilen monomerler VAc ile kopolimerleştirilir [20]. Dioktil maleat (DOM) da bu amaçla kullanılan ve filme esneklik ve elastikiyet sağlayan bir iç plastikleştiricidir. Kimyasal bağlanmadan dolayı, içten plastikleştirilen kopolimer film, buharlaşmadan kaynaklanan plastikleştirici kaybı nedeniyle kırılğan değildir [75]. DOM kopolimerleri; emülsiyon tipi boyalarda, kâğıt ve tekstil kaplamalarında ve yapıştırıcılarda kullanılır. Emülsiyon tipi boyalarda, neme ve ultraviyole ışığa karşı olan yüksek direncinden dolayı dış cephe uygulamalarında daha uygundur.

Dibütil maleat (DBM), DOM gibi bir iç plastikleştiricidir. DBM/VAc kopolimerleri yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilirler [13]. DBM kopolimerleri, mimari boyalarda ve su bazlı yapıştırıcılarda ana madde ve tekstilde yaygın olarak dokunmamış kumaşlarda bağlayıcı olarak kullanılır.

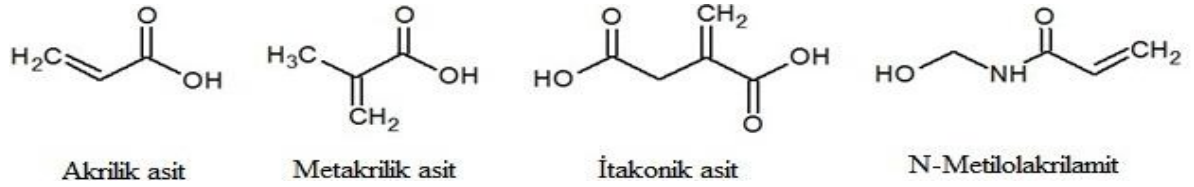
2.12 VAc Latekslerinin Fonksiyonlandırılması

Latekslerin fonksiyonlandırılması, yüzey ve koloidal özelliklerinin değiştirilmesi için kullanılan yaygın bir yöntemdir ve avantajı, kimyasal ve mekanik kararlılık sağlamasıdır. Bu işlem, taneciklerin farklı organik (selüloz ve tekstil elyafı), mineral (pigmentler) veya metal yüzeylerle olan etkileşimini artırır [76].

Latekslerin fonksiyonlandırılması; radikalik başlatıcılar (potasyum persülfat, başlatıcıların nitrosülfonlanmış, karboksillenmiş türevleri, katyonik türevler ve yüzey-aktif başlatıcılar (inisurf) gibi), emülgatörler (anyonik, katyonik veya noniyonik emülgatörler ve polimerleşebilen surfaktanlar (surfmers) gibi) veya fonksiyonlu monomerler tarafından sağlanan reaktif kimyasal grupların birleşmesi ile gerçekleştirilir. Çeşitli fonksiyonlandırma yöntemlerine göre, fonksiyonel bileşiklerin tanecik yüzeyinde veya polimer matrisin içinde yerleşmesini sağlamak için seçilen fonksiyonlu taşıyıcının kimyasal ve fiziksel özellikleri dikkate alınır. Fonksiyonel monomerin ayrışma katsayısı, reaktivliği, pH etkisi gibi özellikleri çok önemlidir. Fonksiyonlu emülgatörün yapısı, konsantrasyonu, iyonik monomer ve onun polimerleriyle mümkün olan etkileşimleri, fonksiyonlu başlatıcının ise transfer reaksiyonu ve bozunma hızı önemlidir. Fonksiyonlu bileşiğin ve kimyasal taşıyıcının (monomer, başlatıcı veya emülgatör) seçiminden sonra, ana kullanım yöntemleri ve ayrımlar yapılabilir [76].

Fonksiyonlu monomerler ile fonksiyonlandırma, akrilik asit, metakrilik asit, aminoetil metakrilat gibi monomerlerin çeşitliliği ve uygunluğundan dolayı en çok kullanılan yöntemdir. Ayrıca fonksiyonlu monomerler, özellikle reaktif olmayan yüzey aktiflere kıyasla önemli avantajlar sağlarlar. Fonksiyonlu monomerin kovalent bağlanma ile polimer zincirine katılması, tanecik boyut kontrolü ve yük yoğunluğu sağlaması, düşük köpürme etkisi ve % 0.1-5 oranı gibi çok düşük konsantrasyonlarda kullanılıyor olmaları nedeni ile, bu bileşikler diğer türlere göre üstünlük sağlarlar. Erişilebilirlik açısından en

çok tercih edilen fonksiyonlu monomerler; akrilik asit (AA), metakrilik asit (MAA) ve N-metilol akrilamid (NMA)'dir. AA, MAA ve itakonik asit (IA) fonksiyonlu monomerlerinin her üçünün de fonksiyonel grubu $-COOH$ iken N-metilolakriamid (NMA) fonksiyonel grubu $-NCH_2OH$ 'tır (Şekil 2.26) [76].



Şekil 2.26 Bazı fonksiyonlu monomerler

Fonksiyonlu monomerler ile vinil asetatın kopolimerizasyonu kesikli, yarı-sürekli, püskürtmeli büyütme ve çekirdeklenme emülsiyon polimerizasyonu prosesleriyle gerçekleştirilir. Fonksiyonlu monomer türü, monomer miktarı ve proses türü değiştirilerek düzgün, pürüzsüz, saçaklı, çekirdek-kabuk ve hidrojeller gibi farklı morfolojilerde fonksiyonlu tanecikler elde etmek mümkündür [76].

AA, MA ve IA gibi karboksilik asit monomerleri kaplamalarda ve yapıştırıcılarda kullanılan latekslerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. Karboksil gruplarının lateks taneciğinin yüzeyine küçük miktarlarda bile kovalent bağlarla yerleşmesi, koloidal kararlılıkta ve çeşitli yüzeylere yapışmada iyileşme sağlar [77]. Karboksilik monomerler, polimer lateksten oluşturulmuş filmin mekanik özelliklerini ve pigmentlerle uyumluluğunu geliştirir, fonksiyonlandırma sonrasındaki reaksiyonlar için reaktif grupların tanecik yüzeyine geçişine izin verir [78].

Fonksiyonlu monomer olarak NMA kullanıldığında ise gerilme mukavemeti, dayanıklılığı ve çözücü direnci arttırılmış filmleri oluşturan çapraz bağlı lateksler elde edilir. Bu monomer radikalik polimerizasyonlarda metilol gruplarını korur ve bu gruplar daha sonra kendi aralarında veya diğer polimer grupları ile çapraz bağlanma (self-crosslinking) ve/veya kondenzasyon (self-condensation) reaksiyonlarına girme eğilimi gösterirler. Bu önemli özelliğinden dolayı, NMA içeren polimerler kaplama, tekstil ve yapıştırıcı başta olmak üzere birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılırlar [79].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada, Plastifay A.Ş. firmasından temin edilen dioktil maleat (DOM) ve dibütil maleat (DBM) monomerleri kullanıldı. Reaktif surfaktan olarak kullanılan oligomerik N-metilol akrilamid (o-NMA, ağırlıkça % 48'lik sulu çözelti) ve noniyonik emülgatörler, 10 etoksilatlı nonilfenol (NP 10) ve 30 etoksilatlı nonilfenol (NP 30) Elsan Elyaf A.Ş. firması tarafından sağlandı. Merck firmasının ürünleri olan potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) polimerizasyon başlatıcısı olarak ve sodyum bikarbonat (Na_2CO_3) polimerizasyon çözeltisinin pH'ını ayarlamak için kullanıldı. Bu polimerizasyon bileşenlerinin tamamı, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın kullanıldı. Tüm deneysel çalışmalar deiyonize su ile gerçekleştirildi. Deiyonize su elde etmek için musluk suyu sırasıyla SG water model euro 10 AFU tipindeki cihazdan ve aktif karbon kolonundan geçirildi. Polimerizasyonda kullanılan monomerlerin, emülgatör ve reaktif surfaktanın kimyasal yapıları Şekil 3.1' de verildi.

3.2 Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri, Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler

Toplam beş farklı deney serisinde sentezlenen VAc-DOM ve VAc-DBM kopolimerlerinin hem lateks hem de film özelliklerinin incelenmesinde çok sayıda karakterizasyon yöntemi uygulandı. Bu yöntemlerde kullanılan cihaz ve yardımcı gereçler aşağıda ayrıntılı olarak verildi.

Microflex serisine ait MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time Of Flight) kütle spektrometresi ile matriks kullanılmadan alındı.

3.2.2 Kopolimer Latekslerin Karakterizasyonu

3.2.2.1 Polimerizasyon Veriminin Belirlenmesi

Latekslerin katı madde miktarlarının belirlenmesinde gravimetrik analiz yöntemi kullanıldı. Tüm tartımlar GEC AVERY marka elektronik terazide 0.1 mg hassasiyetle yapıldı. Latekslerin katı madde miktarlarının tayini için gerekli olan kurutma işlemlerinde 25-250 °C (± 2 °C) aralığında çalışan Elektro.mag marka M 420 P model

hava sirkülatörlü etüv kullanıldı. Emülsiyon polimerizasyon bileşiminde yer alan bileşenlerin ağırlıkça % oranları kullanılarak hesaplanan teorik katı madde miktarları (TKM) % 45'dir. Kopolimer latekslerin deneysel katı madde miktarlarının belirlenebilmesi için, yaklaşık 1.5 g lateks alüminyum folyodan yapılmış ve darası alınmış küçük kaplar içerisinde tartıldıktan (m_1) sonra (105 ± 2) °C'deki etüvde 2 saat tutularak suyun tamamının buharlaşması sağlandı. Alüminyum kaplardaki örnekler desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tekrar tartıldı (m_2). Herbir lateksin katı madde miktarı 3 örnek ile yapıp, bulunan değerlerin ortalaması alındı. Tartım sonuçlarına göre herbir lateksin deneysel katı madde miktarı (%) Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Katı Madde (KM)} = [(m_1) - (m_2) / (m_1)] 100 \quad (3.1)$$

Lateksler için hesaplanan teorik ve deneysel katı madde miktarlarından kopolimerizasyonların % verim değerleri bulundu. % verimin hesaplanabilmesi için Eşitlik 3.2 kullanıldı.

$$\% \text{ Verim} = (\text{KM} / \text{TKM}) \times 100 \quad (3.2)$$

3.2.2.2 Tane Boyutu ve Tane Boyut Dağılımı Analizi

Sentezlenen latekslerin tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımlarının belirlenmesinde, dinamik ışık saçılması (DLS) yöntemi ile ölçüm yapan 90 Plus/BI-MAS (Brookhaven Instruments Corporation, USA) model cihaz kullanıldı. 2 nm-3 µm boyut aralığında ölçüm yapan bu cihaz, 90° saçılma açısında sabitlenmiş, 660 nm dalgaboyunda ve 15 mW gücünde bir laser ışık kaynağı içermektedir. Ölçümler 25 °C’de ve ağırlıkça 1:250 oranında seyreltilmiş lateks örnekleri ile gerçekleştirildi. Elde edilen tanecik boyut dağılımı eğrileri EK-A’da verildi.

3.2.2.3 Viskozimetrik Analiz

Kopolimer latekslerin viskozite ölçümleri, 0.3-100 rpm dönme hızı aralığında ölçüm yapabilen LV1, LV2, LV3, LV4, LV5, LV2C, LV3C ve SC4-31 numaralı millere (spindle) sahip Brookfield marka LVDV-II+ model programlanabilir viskozimetre ile yapıldı.

3.2.2.4 Yüzey Gerilim Analizi

Yüzey gerilim ölçümleri halka koparılması yöntemi uygulanarak gerçekleştirildi. Ölçümlerde platin halka takılı KSV marka 701 model du Nouy Gerilim ölçer kullanıldı.

3.2.2.5 İletkenlik Analizi

Kopolimer latekslerin elektriksel iletkenlik analizleri, Eutech/Oakton Marka PC 510 model µS-199.9 mS aralığında ölçüm yapabilen iletkenlik ölçer ile yapıldı. Ölçümlerde sıcaklık duyarlı ölçüm çubuğu kullanıldı.

3.2.2.6 Donma-Çözülme Kararlılığı Analizi

Latekslere, -18°C’de 17 saat dondurma ve bu periyodun sonunda oda sıcaklığında 7 saat çözdürmeyi 24 saatlik bir çevrim takip edildi. Donma-çözülme kararlılığı analizi, bu çevrimin beş kez uygulanması ile gerçekleştirildi. Bu beş çevrimlik sürecin sonunda latekslerin kararlılıkları görünümündeki değişikliklere bakılarak belirlendi.

3.2.2.7 İyonik Güce Karşı Direnç Analizi

Kopolimer latekslerin iyonik güce karşı dirençlerini belirleyebilmek için, farklı değerliğe sahip katyon ve anyon içeren 5 farklı tuzun sulu çözeltisi kullanıldı. NaCl, Na₂SO₄,

Na_3PO_4 , CaCl_2 , AlCl_3 tuzlarının 0.1, 0.5 ve 1 M'lık sulu çözeltileri hazırlandıktan sonra bu çözeltilerden 2 mL alınarak içlerinde 2 mL lateks bulunan deney tüplerine eklendi. Latekslerin dirençlerinin değerlendirilmesi, ekleme anında, eklemekten 1 hafta sonra ve eklemekten 3 ay sonra herhangi bir faz ayrımı ya da koagülasyon meydana gelip gelmemesine bakılarak yapıldı.

3.2.2.8 Zeta Potansiyeli Analizi

Lateks taneciklerinin zeta (ξ) potansiyellerini ölçmek için; polimerizasyon sonrasında elde edilen kopolimer lateks 0.01 mol L^{-1} 'lık KCl çözeltisi ile ağırlıkça 1:250 oranında seyreltilerek tüm numunelerin aynı iyonik şiddette olması sağlandı. Bu işlemten sonra örnekler, 1 dak. ultrasonik banyoda tutuldu. ξ potansiyeli analizleri, Brookhaven marka 90 Plus/BI-MAS model cihaz ile Zeta PLUS modunda 25°C ' de gerçekleştirildi. ξ potansiyeli değerleri, Smoluchowski modeline göre hesaplanıp cihazın yaptığı 10 okumanın ortalaması alınarak elde edildi.

3.2.2.9 Minimum Film Oluşum Sıcaklığı (MFFT) Analizi

Latekslerin minimum film oluşum sıcaklıklarının (MFFT) analizinde RHOPOINT MFFT-Bar. 60 marka ve (-5°C) ile 60°C aralığında ölçüm yapan cihaz kullanıldı. Ölçümler -5°C ile 13°C ve 0°C ile 18°C olmak üzere iki farklı sıcaklık aralığında yapıldı.

3.2.2.10 Sıcaklığa Karşı Direnç Analizi

Kopolimer latekslerin sıcaklığa karşı direnç analizleri viskozimetrik yöntem ile belirlendi. Analizde LV model SC4-31 numaralı mil takılı Brookfield marka LVDV-II+ model programlanabilir viskozimetre kullanıldı. Viskozite ölçümleri $25 - 80^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirildi.

3.2.3 Kopolimer Filmlerinin Karakterizasyonu

3.2.3.1 Kopolimer Filmlerinin Hazırlanması

Her birinden 50 mL alınan kopolimer lateksler, $200 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ boyutlarındaki teflondan yapılmış kalıplara döküldü. Bu kalıplar önce 24 saat oda koşullarında ve sonrasında 40°C 'deki etüvde latekslerin tüm suyu uzaklaşıp film

oluşumu tamamlanana kadar bekletildi. Film oluşumu tamamlandıktan sonra filmler, teflon yüzeyden çıkartılarak film analizlerinde kullanılmak üzere hazırlandı.

3.2.3.2 FTIR-ATR Analizi

Kopolimer filmlerin FTIR-ATR spektrumları, 45° açısında elmas/ZnSe kristaline sahip Universal ATR donanımına sahip, 4000 - 650 cm⁻¹ aralığında ölçüm yapan Perkin Elmer marka Spectrum One model FTIR Spektrofotometresi ile alınarak elde edildi. Arka plan spektrumu filmler ile aynı koşullarda, tarama sayısı 4 ve ayırıcılık 4 cm⁻¹ olacak şekilde oda koşullarında havaya karşı alındı.

3.2.3.3 Ortalama Molekül Ağırlığı ve Heterojenlik İndeksi Analizi

Film haline getirilen kopolimer latekslerin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının ($\overline{M}_n, \overline{M}_w$) ve heterojenlik indekslerinin (HI) analizi, 0,3 mL/dak akış hızında elüent olarak tetrahidrofuran (THF) ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S) kullanılarak, bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile yapıldı. Molekül ağırlıklarının belirlenmesi için polistiren standartları kullanıldı.

3.2.3.4 Camsı Geçiş Sıcaklığı, T_g Analizi

Kopolimer filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları, T_g Perkin Elmer marka Pyris 6 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile ölçüldü. Ölçümler azot atmosferi altında 10 °C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirildi. Elde edilen termogramlar EK-B’de verildi.

3.2.3.5 Değme Açısı, θ Tayini

Kopolimer lateksler lameller üzerine kaplanarak film haline getirildi. Bu filmler üzerine otomatik şırınga yardımıyla saf su damlatılarak oluşan damlanın film ile yaptığı değme açıları KSV marka CAM 200 model goniometre ile oda sıcaklığında ölçüldü.

3.2.3.6 Su Direnci Analizi

Lateks filmlerinin suya karşı dirençleri ASTM D870 standardına [80] göre yapıldı. Numuneler 48 saat 25 °C’de suyun içerisinde bekletildi. Bu süre sonunda ıslak lateks

filmleri 60 °C'de kurutuldu. Bu periyot sonrasında suyun meydana getirebileceği film bozuklukları değerlendirildi.

3.3 Polimerizasyon Düzeneği

Polimerizasyon reaksiyonları, 1 litre iç hacime sahip çift cidarlı silindirik hazne ve beş girişli kapaktan oluşan pyrex camdan yapılmış reaktörde gerçekleştirildi. Reaktör merkezindeki giriş kısmına paslanmaz çelikten yapılmış, yarım ay şeklinde karıştırıcı uc takılı IKA marka RW 20 model bir dijital mekanik karıştırıcı ve girişlerden birine reaksiyon ortamından monomer ve suyun buharlaşmasını önlemek ve geri kazanılmasını sağlamak için geri soğutucu yerleştirildi. Diğer iki girişe ise reaksiyon ortamına başlatıcı çözeltisi ve ön emülsiyon ilavesine yardımcı olması için iki adaptör takıldı. Bu ilaveler Watson Marlow SCI marka 323E/D model peristaltik pompa ile gerçekleştirildi. Reaktörü ısıtma ve aşırı ısınma sonrası soğuk su girişiyle soğutma işlemi, hassasiyeti ± 1 °C olan Julabo Mc marka dijital olarak kontrol edilebilen termostatlı ve sirkülatörlü su banyosu ile yapıldı. Kullanılan düzenek Şekil 3.2' de gösterildi.



Şekil 3.2 Polimerizasyon düzeneği

3.4 Vinil Asetat – Maleik Asit Diesteri Kopolimer Latekslerinin Sentezi

Vinil asetatın kopolimerizasyonlarında komonomer olarak maleik asit diesterlerinin iki tipi, dioktil maleat ve dibütil maleat kullanıldı. Emülsiyon kopolimerizasyonları yarı-

kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile gerçekleştirildi. Kopolimer latekslerin özellikleri üzerine reaktördeki başlangıç başlatıcı miktarındaki değişim, reaktördeki başlangıç reaktif surfaktan miktarındaki değişim, toplam emülgatör miktarındaki değişim ve komonomer türü ve oranındaki değişim olmak üzere beş farklı seride kopolimerizasyonlar yapıldı.

3.4.1 Reaktördeki Başlangıç Başlatıcı Miktarı Değiştirilerek Poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi

Poli (vinil asetat-ko-dioktil maleat) latekslerinin sentezlenmesi için kullanılan emülsiyon kopolimerizasyonu reçetesine bir örnek Çizelge 3.1’de verildi. Tüm polimerizasyonlarda bileşenlerin ağırlıkça % 45’i katı madde olacak şekilde 500 g toplam ağırlık ile çalışıldı. Bu deney grubunda, reaktördeki başlangıç başlatıcı miktarı toplam başlatıcı miktarının ağırlıkça % 10, % 15, % 20, % 30 ve % 50’si olacak şekilde değiştirilerek toplam 5 farklı kopolimerizasyon gerçekleştirildi.

Çizelge 3.1 Polimerizasyon bileşenlerinin reaksiyon ortamındaki miktarları

Polimerizasyon Bileşenleri	Bileşenlerin Ağırlıkça Miktarları (%)
Monomer	39.68
Emülgatör	3.25
Reaktif Surfaktan	1.70
Başlatıcı	0.26
NaHCO ₃	0.11
Deiyonize Su	55.00

VAc ve DOM monomerlerinin kopolimerizasyonu yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile gerçekleştirildi. Bu proseste reaksiyon ortamı ön emülsiyon ve reaktör olmak üzere iki ana kısımdan oluşur ve polimerizasyon bileşenlerinin bu iki kısımdaki dağılımları sözkonusudur. Tüm polimerizasyonlarda komonomer oranı (VAc/DOM) ağırlıkça 60/40 olarak seçildi. Toplam monomer miktarının ağırlıkça % 10’u başlangıçta reaktörde ve % 90’u ön emülsiyonda olacak şekilde kullanıldı. Toplam emülgatör miktarı ağırlıkça eşit miktarda NP 10 ve NP 30 alınarak oluşturuldu. Toplam

emülgatör miktarının ağırlıkça % 25'i reaktöre % 75'i ön emülsiyona alındı. Bu deney serisinde o-NMA reaktif surfaktanının % 100'ü ön emülsiyonda yer aldı. Kopolimer latekslerin sentezi aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulanarak gerçekleştirildi:

- 1. Ön emülsiyonun hazırlanması:** Toplam monomer miktarının ağırlıkça % 90'ı, toplam emülgatör miktarının % 75'i, o-NMA'nın tamamı ve 70 g su 600 mL hacimli bir behere konuldu. Bu karışım, pervanali uç takılı dijital mekanik karıştırıcı ile 600 devir/dakika (rpm) sabit karıştırma hızında 30-40 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürede faz ayrımı olmaksızın kararlı ön emülsiyonun oluşumu sağlandı.
- 2. Reaktör bileşimi:** Toplam monomer miktarının ağırlıkça % 10'u, toplam emülgatör miktarının % 25'i, NaHCO_3 'ün tamamı ve 142.25 g su reaktöre konuldu.
- 3.** Reaktördeki karışım, yarım ay uç takılı karıştırıcı ile 120 rpm karıştırma hızında sıcaklık 65°C 'ye ulaşana kadar karıştırıldı.
- 4.** Reaktör 65°C 'ye ulaştığında toplam başlatıcının % 10'unu içeren sulu çözelti (0.12 g potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 9.6 g su içinde çözülerek hazırlanan) reaktöre ilave edilerek reaksiyon başlatılmış oldu.
- 5.** Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra sıcaklık 70°C 'ye çıkartıldı.
- 6.** Reaksiyonun başlangıcından 1. saat sonuna kadar reaktördeki karışımın, 70°C 'de ve 120 rpm sabit karıştırma hızında karıştırılmasına devam edilerek çekirdeklenme reaksiyonu gerçekleştirildi.
- 7.** Birinci saatin sonunda, hazırlanan ön emülsiyonun ve toplam başlatıcının % 90'ını içeren sulu çözeltinin (1.08 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 75.4 g su içinde çözülerek hazırlanan) reaktör ortamına ilavesi başlatıldı. Besleme periyodu, besleme hızları ön emülsiyonun 1 mL/dak ve başlatıcı çözeltisinin 0.25 mL/dak olacak şekilde 5 saat süreyle 220 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi.
- 8.** Altıncı saat sonunda reaksiyon sıcaklığı 80°C 'ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta reaktöre 8 g suda çözülen 0.12 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (kullanılan toplam başlatıcının % 10'u kadar) ilave edildi. Bir saat daha bu sıcaklıkta reaksiyon devam ettirildikten sonra 7. saat sonunda polimerizasyon sonlandırıldı.

9. Polimerizasyonun sonlandırılması, reaktörün içindeki sıcaklık 30 °C oluncaya kadar reaktör ceketinden sirkülasyonlu su banyosu yardımıyla soğuk su geçişi yapılarak gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda elde edilen süt görünümlü lateks, reaksiyonun bitiminde cam kavanozlara alındı.

Yukarıda anlatılan deney yöntemi reaktördeki başlangıç başlatıcı miktarının ağırlıkça % 10 olduğu durum için geçerlidir. Bu oranın % 15, % 20, % 30 ve % 50 olduğu tüm polimerizasyonlarda, uygulanan tüm deney yöntemi, diğer bileşenlerin miktar ve dağılımları sabit tutuldu. 1.2 g $K_2S_2O_8$ ve 85 g sudan oluşan toplam başlatıcı çözeltisi miktarı değiştirilmeden reaktördeki başlangıç miktarı değiştirilerek başlatıcı dağılımı etkisinin incelendiği 5 farklı kopolimerizasyon gerçekleştirildi.

3.4.2 Reaktördeki Başlangıç Reaktif Surfaktan, o-NMA Miktarı Değiştirilerek Poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi

Bu deney grubunda, toplam reaktif surfaktan miktarı sabit tutulmak şartı ile reaktördeki başlangıç reaktif surfaktan miktarı toplam miktarının ağırlıkça % 0, % 25, % 50, % 75 ve % 100'ü olacak şekilde değiştirilerek toplam 5 farklı kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Tüm kopolimerizasyonlar, ağırlıkça VAc/DOM'nın 60/40, toplam monomer miktarının ağırlıkça % 10'unun reaktörde % 90'nının ön emülsiyonda, toplam emülgatör miktarı ağırlıkça % 3.25 ve bu miktarın % 25'inin reaktörde % 75'inin ön emülsiyonda olduğu koşullarda gerçekleştirildi. Bu deney serisinde, reaktördeki başlangıç başlatıcı miktarı bir önceki deney serisinin sonuçlarına göre ağırlıkça % 50 olarak seçildi. Bu serideki kopolimer lateksleri, diğer polimerizasyon koşullarının tamamının sabit tutulduğu Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı gibi sentezlendi.

3.4.3 Toplam Emülgatör Miktarı Değiştirilerek Poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi

Bu deney grubunda toplam emülgatör miktarı, polimerizasyon bileşenlerinin tamamının ağırlıkça % 2.25, % 2.75, % 3.00, % 3.25 ve % 3.50'si olacak şekilde değiştirilerek 5 farklı kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Tüm kopolimerizasyonlar, ağırlıkça VAc/DOM'nın 60/40, toplam monomer miktarının ağırlıkça % 10'unun reaktörde % 90'nının ön emülsiyonda, toplam emülgatör miktarının % 25'inin

reaktörde % 75'inin ön emülsiyonda olduğu koşullarda gerçekleştirildi. Bu deney serisinde, reaktördeki başlangıç başlatıcı ve başlangıç reaktif surfaktan miktarları toplam miktarlarının ağırlıkça % 50'si olacak şekilde kullanıldı. Kopolimer lateksler, diğer polimerizasyon koşullarının tamamının sabit tutulduğu Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı gibi sentezlendi.

3.4.4 Kopolimer Bileşiminde VAc'nin DOM'a Ağırlıkça Oranı (VAc/DOM) Değiştirilerek Poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi

Bu deney grubunda, toplam monomer miktarı değiştirilmeksizin komonomer bileşimindeki VAc/DOM ağırlıkça 60/40, 80/20, 90/10, 95/5 ve 100/0 olacak şekilde değiştirilerek toplam 5 farklı kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Tüm kopolimerizasyonlar, toplam monomer miktarının ağırlıkça % 10'unun reaktörde % 90'nının ön emülsiyonda, toplam emülgatör miktarı ağırlıkça % 3.00 ve bu miktarın % 25'inin reaktörde % 75'inin ön emülsiyonda olduğu koşullarda gerçekleştirildi. Bu deney serisinde, reaktördeki başlangıç başlatıcı ve başlangıç reaktif surfaktan miktarları toplam miktarlarının ağırlıkça % 50'si olacak şekilde kullanıldı. Bu seride reaksiyon 70 °C'de başlatıldı. Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra sıcaklık 75 °C'ye çıkartıldı. 1. saat sonuna kadar reaktördeki karışımın 75 °C'de ve 120 rpm sabit karıştırma hızında karıştırılmasına devam edildi. 1. saatin sonunda sıcaklık 80 °C'ye çıkartılarak 5 saatlik besleme periyodu bu sıcaklıkta ve 220 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. 6. saat sonunda reaksiyon sıcaklığı 85 °C'a çıkartılarak reaksiyon 1 saat daha sürdürüldü. Bir sonraki sonlandırma periyodu ve diğer koşullar Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı gibi uygulandı.

3.4.5 Kopolimer Bileşiminde VAc'nin DBM'a Ağırlıkça Oranı (VAc/DBM) Değiştirilerek Poli(vinil asetat-ko-dibütil maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi

Bu deney grubunda, diğer beş deney serisinden farklı olarak monomer çifti olarak VAc-DBM seçildi. Toplam monomer miktarı değiştirilmeksizin komonomer bileşimindeki VAc/DBM 60/40, 80/20, 90/10, 95/5 ve 100/0 olacak şekilde değiştirilerek toplam 5 farklı kopolimerizasyon gerçekleştirildi. VAc-DBM kopolimer latekslerinin sentezinde diğer tüm kopolimerizasyon koşulları Bölüm 3.4.4'de anlatıldığı gibi aynen uygulandı.

SONUÇ VE ÖNERİLER

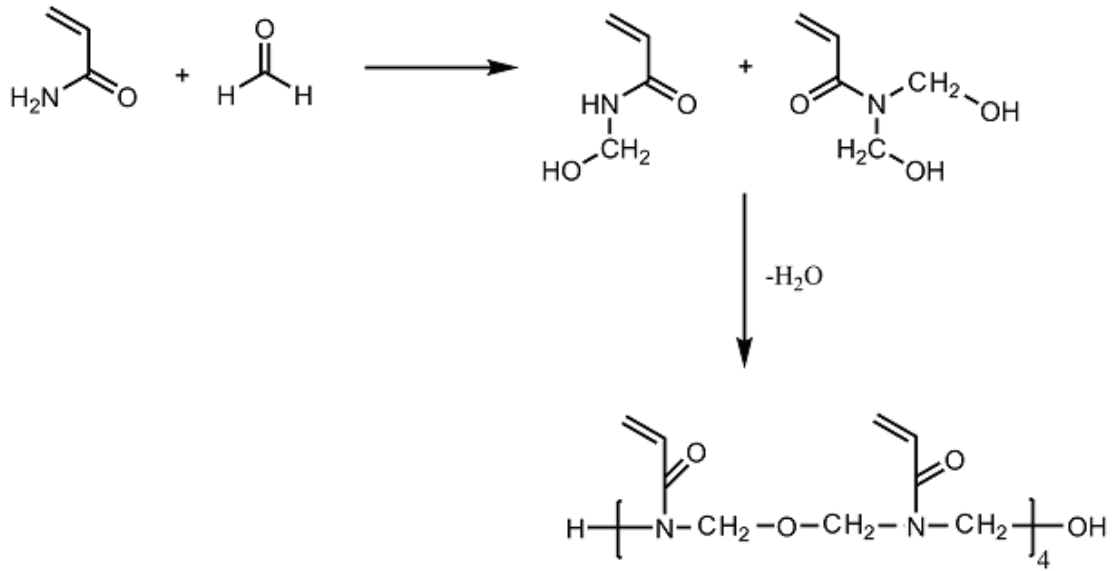
4.1 Reaktif Surfaktan o-NMA'nın Sentezi ve Yapısının İncelenmesi

N-metilol akrilamid polimerlerin proses ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için kullanılan suda çözünür, fonksiyonlu bir komonomerdir. NMA genellikle akrilamid ve formaldehit çözeltisinin (veya para formaldehit) alkali ortamda 50 °C'ye ısıtılması ile üretilir. Çözücü seçimi, reaksiyon sıcaklığı, süre ve katalizör gibi etkenler değiştirilerek bu yöntemin çeşitli şekillerde uygulanışı mümkündür [81]. Ticari uygulamalar için NMA, ağırlıkça % 48'lik sulu çözeltisi şekliyle üretilir.

Bu monomer radikalik polimerizasyonlarda metilol gruplarını korur ve bu gruplar daha sonra kendi aralarında veya diğer polimer grupları ile çapraz bağlanma (self-crosslinking) ve/veya kondenzasyon (self-condensation) reaksiyonlarına girme eğilimi gösterirler. Bu önemli özelliğinden dolayı, NMA içeren polimerler kaplama, tekstil ve yapıştırıcı başta olmak üzere birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılırlar [11],[82],[83],[84],[85].

Bu çalışmada, NMA'in kendi grupları arasında kondenzasyon reaksiyonları verebilme özelliğinden yararlanılarak oligomerik yapıda bir ürün eldesi ve bu ürünün emülsiyon polimerizasyonlarında reaktif surfaktan olarak kullanılması amaçlandı. NMA'in ve o-NMA'nın sentezi hakkında ayrıntılı bilgi daha önceki çalışmalarda rapor edildi [86],[87]. o-NMA iki aşamada sentezlendi. İlk aşamada, akrilamid ve formaldehit arasındaki metilolleşme reaksiyonları formaldehidin akrilmamid'e molce oranı 1.39 olacak şekilde bazik ortamda (pH ~ 10.5) gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamına katılan 4-metoksi fenol,

akrilamid'in vinil grupları üzerinden polimerleşmesini engelleyerek, akrilamid'in -NH_2 grubunun formaldehit'in karboniline nükleofilik katılmasına olanak sağlaması için kullanıldı. Metilolleşme reaksiyonlarında formaldehit'in akrilamid'e molce oranı 1'den fazla ise; reaksiyon sonunda hem N- metilol akrilamid hem de N,N- dimetilol akrilamid elde edilir [88]. Reaksiyonun ikinci aşaması asidik ortamda ($\text{pH} \sim 5.5$) devam ettirilerek hem metilol grupları arasında hem de metilol grupları ve imido hidrojeni arasında kondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. o-NMA'nın iki aşamada gerçekleştirilen sentez reaksiyonları Şekil 4.1'de görüldüğü gibidir.



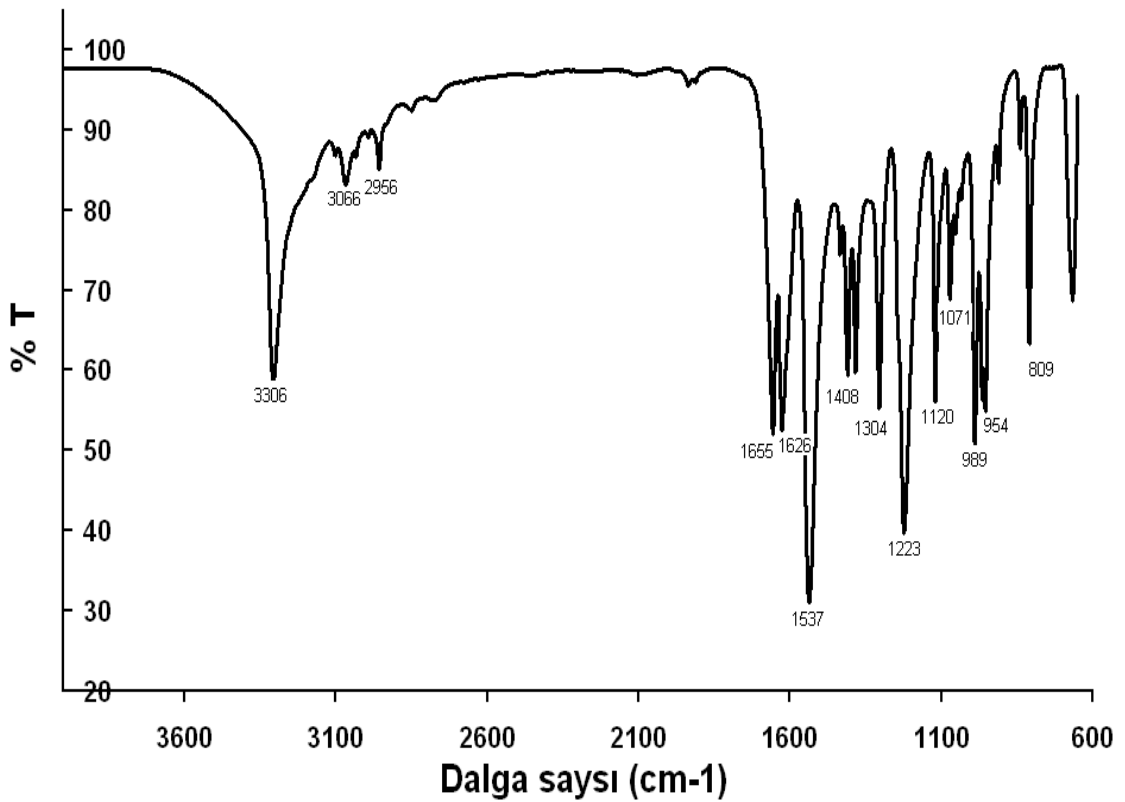
Şekil 4.1 Oligomerik N-metilol akrilamid'in sentezi

Ağırlıkça % 48'lik sulu çözeltisi halinde elde edilen o-NMA'nın yapısının aydınlatılmasında suyun uzaklaştırılmasına çalışıldı. Bu işlemde önce döner buharlaştırıcı kullanılarak suyun buharlaşması sağlandı. Daha sonra geriye kalan numune vakum etüvünde 60 °C'de kurutulularak beyaz kristal yapı elde edildi. o-NMA'nın yapısının aydınlatılması için uygulanan karakterizasyonlar bu kristal yapı ile gerçekleştirildi.

4.1.1 o-NMA'nın FTIR-ATR Analizi

o-NMA'nın FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.2'de verildi. Bu spektrum ATR tekniği kullanılarak oda koşullarında hava referans alınarak elde edildi.

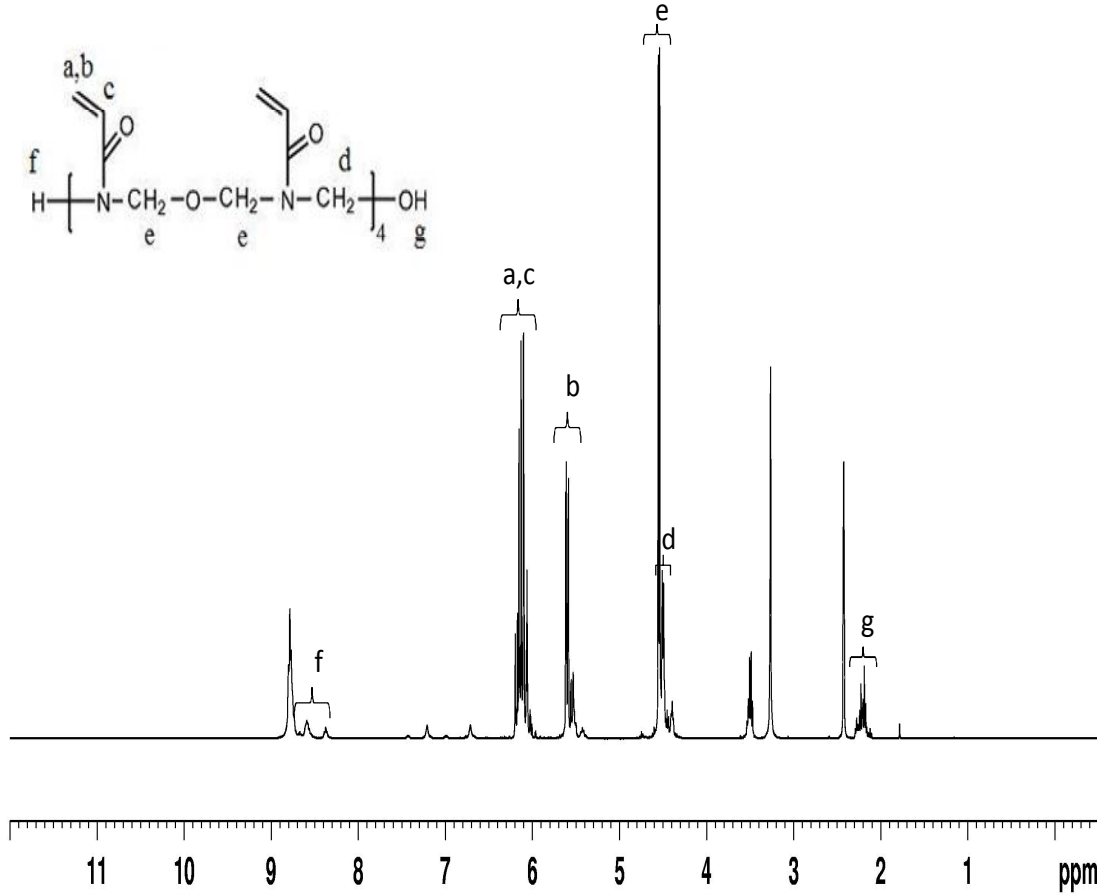
Şekil 4.2'deki spektrumda, asosiy olmuş N-H ve O-H gerilmelerinin infrared bandları çakışarak 3306 cm^{-1} 'de tekli band olarak görüldü. o-NMA yapısındaki doymamış grup için 1626 cm^{-1} 'deki band C=C gerilmesini gösterirken yine bu vinil grubu için C-H gerilmesi 3066 cm^{-1} ve 2992 cm^{-1} 'deki çift band ve düzlem dışı C-H eğilmesi 989 ve 911 cm^{-1} 'de iki şiddetli band olarak ortaya çıktı. 1. amid bandına ait C=O gerilmesi 1655 cm^{-1} 'de, 2. amid bandına ait N-H eğilmesi 1537 cm^{-1} 'de ve 3. amid bandına ait O=C-N'deki C-N gerilmesi 1304 cm^{-1} 'de şiddetli bandlar olarak görüldü. N-CH₂-N ve N-CH₂-O gruplarındaki -CH₂- için; 2956 ve 2845 cm^{-1} 'deki çift bandın asimetric ve simetric C-H gerilmelerini, 1435 cm^{-1} ve 1383 cm^{-1} 'deki bandların ise C-H düzlem içi asimetric ve simetric eğilmelerini gösterdiği saptandı. 1223 cm^{-1} 'deki şiddetli bandın C-O-C asimetric gerilme titreşimini, 1120 ve 1072 cm^{-1} 'deki infrared bandlarının ise C-O-C simetric gerilme titreşimlerini karakterize ettiği belirlendi. Genel olarak $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ parmakizi bölgesi C-O, C-O-C, C-N ve C-N-C gerilme titreşim bandlarının ortaya çıktığı bölgedir. Bu bölgede bandların çakışması veya bu gerilme titreşimlerinin farklı kimyasal çevreye sahip olması bu bölgenin karakterizasyonunu güçleştirmektedir.



Şekil 4.2 Oligomerik N-metilol akrilamid'in FTIR-ATR spektrumu

4.1.2 o-NMA'nın NMR Analizi

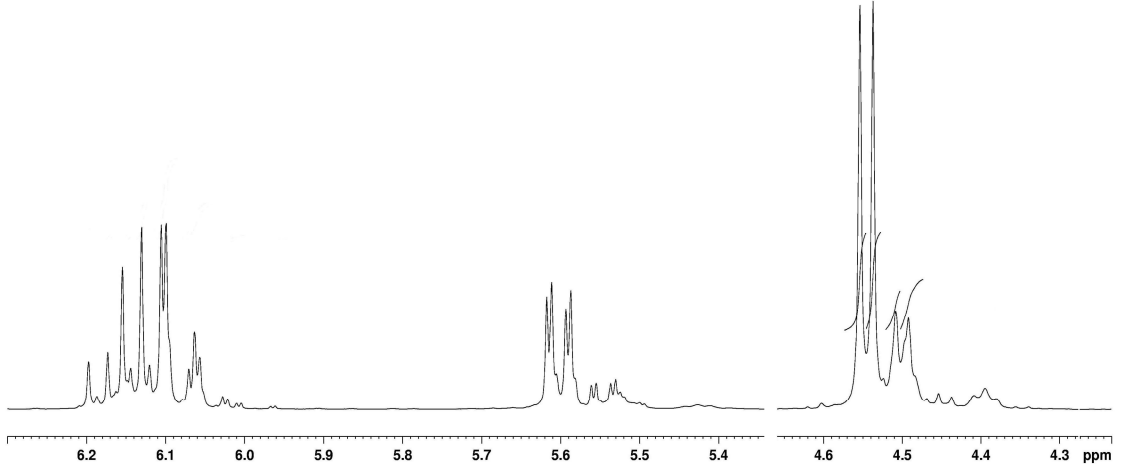
Çözücü olarak DMSO'nun kullanıldığı o-NMA'nın ^1H NMR analizinden elde edilen spektrum Şekil 4.3'de verildi.



Şekil 4.3 Oligomerik N-metilol akrilamid'in ^1H NMR spektrumu

^1H NMR spektrumunda, 2.42 ppm ve 3.26 ppm'deki iki tekli pik sırası ile DMSO'nun referans piki ve DMSO içerisindeki H_2O 'ya ait $-\text{OH}$ protonuna ait piklerdir. o-NMA'nın yapısındaki vinil grubu protonlarına ait pikler 5.60 ppm ve 6.10 ppm civarında çoklu pikler olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.3.a). Bu piklerden $(-\text{CH}_3\text{H}_b=\text{CH}-)$ grubundaki trans- H 'ne ait dubletin dubletine yarılmış pik (dd) 5.60 ppm'de görüldü. 6.05-6.21 ppm arasındaki çoklu pik grubu için çatı etkisi söz konusudur. Çatının bir tarafındaki 6.08 ppm deki dubletin dubleti (dd) pikin $(-\text{CH}_a\text{H}_b=\text{CH}-)$ 'deki cis- H 'ne ve çatının diğer tarafındaki 6.16 ppm deki dubletin dubleti (dd) pikin ise vinil grubunun diğer tarafındaki H 'nine, $(-\text{CH}_a\text{H}_b=\text{CH}-)$ ait olduğu belirlendi. N-CH₂-N ve N-CH₂-O gruplarındaki $-\text{CH}_2-$ protonlarını karakterize eden pikler sırası ile 4.50 ppm ve 4.54 ppm

dublet olarak gözlemlendi (Şekil 4.3.a). Ayrıca bu iki dubletin ^1H NMR analizinde ortaya çıkan integral değerleri bu iki grubun zincirde 1:2 oranında ($\text{N-CH}_2\text{-N}$ / $\text{N-CH}_2\text{-O}$) olduğu hakkında bilgi vermektedir. o-NMA yapısının uç gruplarındaki N-H protonuna ait iki farklı sinyal 8.59 ppm ve 8.37 ppm’de gözlemlendi. Farklı kimyasal çevreye sahip bu N-H protonu sinyallerinin sırasıyla $\text{H-NCO-CH}_2\text{-O}$ ve $\text{H-NCO-CH}_2\text{-N}$ gruplarına ait olduğu saptandı. Yine bir uç grup protonu olan O-H sinyali net olarak karakterize edilemedi. 2.20 ppm’deki çoklu pikin o-NMA ve monomerik NMA yapılarındaki farklı çevreye sahip O-H protonundan kaynaklanabileceği söylenebilir.

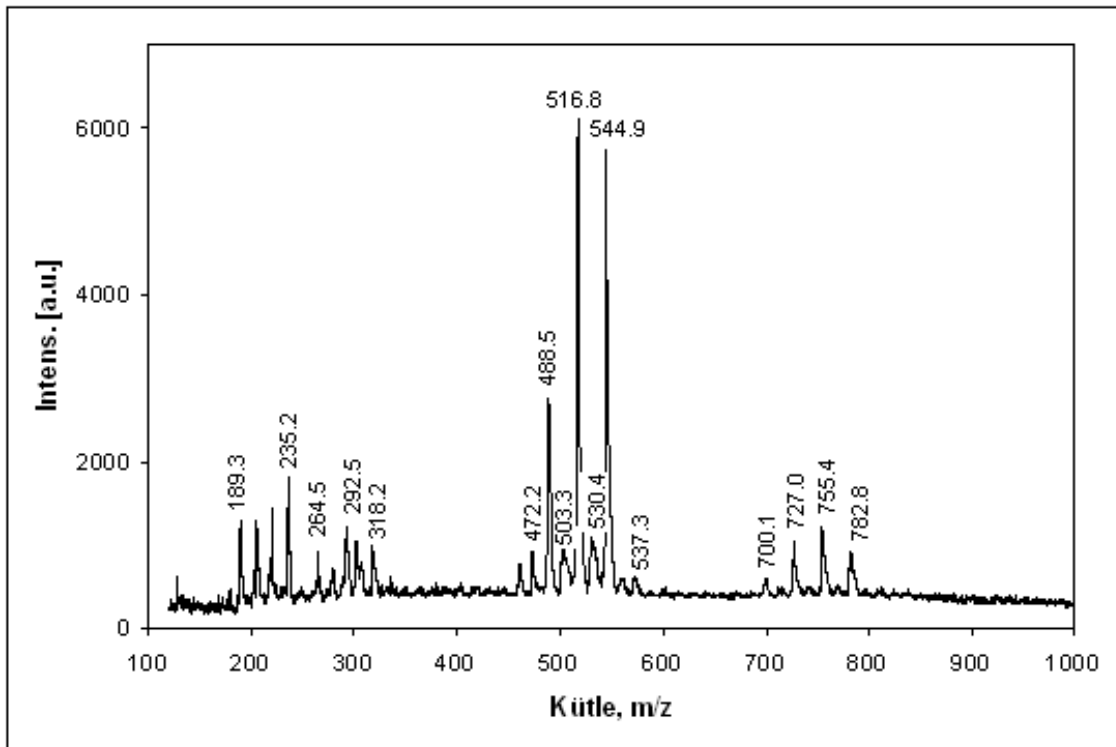


Şekil 4.3.a Oligomerik N-metilol akrilamid’in ^1H NMR spektrumunda piklerin ayrıntılı görünümü

Şekil 4.3’deki ^1H NMR spektrumunda o-NMA yapısındaki protonlara ait sinyallerin dışında başlangıç maddelerine, N-metilol akrilamid ve N,N-metilol akrilamid monomerlerine ait olabileceği düşünülen sinyaller gözlemlendi. 6.02 ppm ve 5.54 ppm’de vinil protonlarının çıktığı bölgede ve yine $-\text{CH}_2$ protonlarının çıktığı bölgede 4.90 ppm ve 4.95 ppm’de çok küçük sinyaller gözlemlendi. Bu sinyallerin, bu grupları içeren başlangıç maddelerinden veya monomerik NMA türlerinden ileri gelen farklı kimyasal çevreye sahip protonlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bunların dışında, 8.78 ppm’deki tekli pikin başlangıç maddesi formaldehit’e, 6.71 ppm ve 7.21 ppm’deki iki pikin kondenzasyon reaksiyonunda kullanılan 4-metoksi fenol’ün aromatik halkasının protonlarına ve 3.50 ppm’deki sinyalin ise yine bu grubun $-\text{CH}_3$ protonlarına ait olduğu saptandı.

4.1.3 o-NMA'nın MALDI-TOF MS Analizi

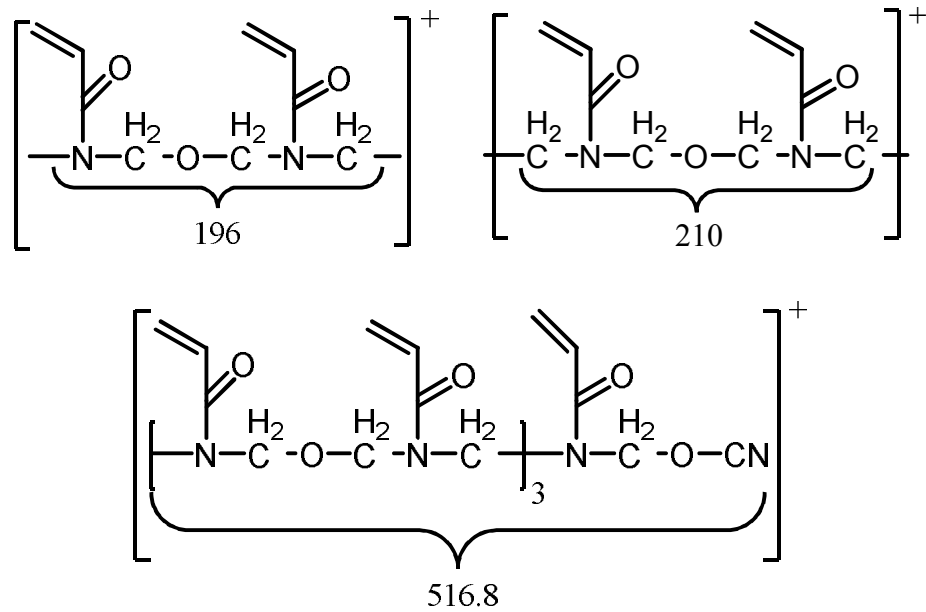
Amidler çok farklı bölünme türleri gösterirler. Bu bölünmeler sonucu ortaya çıkan molekül iyonu pikleri orta şiddetlidir [89]. o-NMA'nın amid yapısının bölünmesi sonucu ortaya çıkan kararlı molekül iyon pikleri Şekil 4.4'deki MALDI-TOF kütle spektrumunda görülmektedir. Molekül iyon piklerinin m/z değerleri arasındaki farklar ayrılan molekül iyonlarının kütlelerini verir. o-NMA'nın kütle spektrumunda piklerin m/z değerleri farkı hesaplanarak, amid bölünmesi sonucu ayrılan molekül iyonlarına ait 15, 29, 43, 44, 58, 59, 72, 73, 86 ve 87 m/z değerleri tespit edildi. Bölünme ürünlerine ait bu değerler, o-NMA'deki amid yapısının birden fazla bölünme türü ile bölündüğünü gösterir. Bunların dışında, bazı molekül iyon pikleri arasındaki kütle farkları değerlerinin, o-NMA yapısından ayrılan monomerik NMA, vinil, karbonil, azot ve metil gruplarının nötral molekül ve/veya iyon molekül m/z değerleri olduğu saptandı.



Şekil 4.4 Oligomerik N-metilol akrilamid'in MALDI-TOF MS spektrumu

Şekil 4.4'deki o-NMA'nın kütle spektrumunda pikler arasında 196 ± 1 m/z değerinde farklar belirlendi. Bu değer o-NMA'nın tekrarlanan biriminin kütlesine denk gelmektedir. 196 m/z değerine sahip bir birim 4 kez tekrarlandığında oligomerik yapının 4 birimlik molekül ağırlığı 784 elde edilir. Bu değer, o-NMA'nın kütle

spektrumunda 782.8 m/z’de şiddeti çok güçlü olmayan molekül piki olarak gözlemlendi. Bu verilerin yanı sıra, o-NMA’ya ait temel pikin 516.8 m/z değerinde ortaya çıktığı görülür. Temel pik bölünme ürünleri içinde en kararlı olan iyon aittir. 782.8 m/z değerindeki moleküler iyonundan bir tekrarlanan birim ve CH₂ grubundan oluşan toplam 210 m/z değerine sahip bir molekül iyonunun ayrılması ile geriye kalan molekül iyonunun piki 573.3 m/z değerinde gözlemlendi. Bu iyonun sırası ile 28 m/z değerindeki C₂H₄⁺ grubunun ayrılması ile 544.9 m/z değerinde en şiddetli ikinci pik, 28 m/z değerindeki CO⁺ grubunun ayrılması ile de 516.8 m/z değerindeki temel pik ortaya çıktığı saptandı. Aşağıdaki şekillerde o-NMA yapısının bölünmesi sonucu oluşabilecek bazı molekül iyonlarının yapıları verildi.



Şekil 4.5 Oligomerik N-metilol akrilamid’in parçalanma ürünleri

4.1.4 Sonuç

o-NMA’nın yapısı FTIR-ATR, ¹H NMR ve MALDI-TOF MS analizleri ile aydınlatıldı. Analiz sonuçları, o-NMA yapısının elde edildiğini ve bu yapının Şekil 4.1’de gösterilen şekliyle sentezlendiğini doğruladı. Bu yapının 4 tekrarlanan birimden meydana gelip uç gruplarda H- ve HO- gruplarının yer aldığı ve molekül ağırlığının 802 g/mol olduğu belirlendi.

4.2 Poli (vinil asetat-ko-dioktil maleat) Latekslerinin Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi ile Sentezinde Polimerizasyon Koşullarının Belirlenmesi

Bu çalışmada, yapı boyları ve su bazlı yapıştırıcılarda ana lateks olarak kullanılmak üzere, vinil asetat monomeri bir maleik asit diesteri olan dioktil maleat ile emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak kopolimerleştirildi. Kopolimerizasyonlarda katı madde miktarı ağırlıkça % 45 ve, VAc ve DOM monomerlerinin ağırlıkça oranları, VAc/DOM ise 60/40 olarak alındı. Emülsiyon polimerizasyonu prosesi olarak yarı-kesikli proses seçildi. Kopolimerizasyon proses tipinin yarı-kesikli veya kesikli oluşu, son lateks özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. VAc gibi kısmen suda çözünürlüğü olan monomerler için emülsiyon polimerizasyonu sırasında oluşan monomer bileşimindeki sapma, reaktivlik oranları ve monomer dağılımı üzerinden tanımlanır. VAc ve DOM monomerlerinin reaktivlik oranları (r_{VAc} : 0.195, r_{DOM} : 0.945) birbirine çok yakın olmasına rağmen suda çözünürlükleri birbirinden oldukça farklıdır [11]. DOM'un suda çözünürlüğü hiç yokken VAc'nin suda çözünürlüğü ağırlıkça % 2-3 arasındadır. Bu durumda yarı-kesikli yöntem, kopolimer bileşimini ve molekül ağırlığı dağılımını kontrol etmek için olanak sağlar. Bu yöntemle, hemen hemen homojen ve küçük boyutta taneciklere sahip yüksek katı madde miktarında latekslerin üretimi mümkündür. Bunun da ötesinde, bu yöntem uygulanarak üretilen latekslerin film oluşturma özelliklerinde iyileşme olduğu bulunmuştur [7],[11].

VAc monomerinin asidik veya bazik polimerizasyonlarda kolayca hidroliz olduğu ve sulu reaksiyon ortamında en düşük hidroliz hızının pH değeri 4.44 iken olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur [90]. Bu bilgiden yola çıkarak; kopolimerizasyonlar ağırlıkça % 0.11 NaHCO₃ ilavesiyle pH'ı 4.50 – 5.00 olan reaksiyon ortamında gerçekleştirildi.

Kopolimerizasyonlarda başlatıcı olarak; suda çözünen, termal olarak parçalandığında radikal oluşturabilen ve monomer bileşimi içinde çözünmeyen potasyum persülfat, K₂S₂O₈ kullanıldı. Emülsiyon polimerizasyonlarında K₂S₂O₈ gibi iyonik başlatıcılar kullanıldığında, bu başlatıcıların reaksiyon ortamındaki konsantrasyonunun değişmesi sadece polimerizasyon hızını değil sulu ortamın iyonik şiddetini değiştirerek taneciklerin kararlılığını da etkileyeceğinden [7] tüm polimerizasyonlar sabit başlatıcı konsantrasyonunda (ağırlıkça % 0.26) gerçekleştirildi.

Emülsiyon polimerizasyonu ile VAc polimer sentezinde en önemli unsurlardan biri de uygun kararlı kılıcılarının seçimidir. Bu çalışmada reaktif surfaktan olarak; Bölüm 4.1’de sentezi ve özellikleri ayrıntılı olarak verilen o-NMA kullanıldı. Bu reaktif surfaktan ağırlıkça % 48’lik sulu çözeltisi şeklinde elde edilmiş olup kopolimerizasyonlarda bu haliyle kullanıldı. o-NMA çift fonksiyonluluk içeren bir yapıdır. Yapısında polimerleşebilen vinil gruplarının yanı sıra oligomerik zincirlerin uçlarında –NH ve –OH fonksiyonlu uç gruplarını barındırır. o-NMA’nın bu farklı iki türdeki fonksiyonluluğa sahip oluşu ve oligomerik yapısı bu reaktif surfaktanı diğer reaktif olmayan polimerik emülgatörlerden (PVOH, HEC) ayıran en belirgin özelliğidir.

Yukarıda verilen bileşen ve koşulların dışında, gerçekleştirilen kopolimerizasyonlarda emülgatör seçimi, ön emülsiyonun besleme süresi, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, reaktör ve ön emülsiyondaki bileşenlerin dağılımlarının belirlenmesine dair bilgiler aşağıdaki bölümlerde sırasıyla verildi.

4.2.1 Emülgatör Seçimi

Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde reaktöre monomer beslemesi susuz monomer ilavesi veya ön emülsiyon olarak adlandırılan emülsiyon ilavesi şeklinde olabilmektedir. Seçilen besleme yönteminin değişmesi, tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımında büyük değişimler meydana getirebilmektedir [91]. Özellikle suda çözünürlüğü düşük monomerlerin veya suda çözünürlük farkı fazla olan komonomer çiftlerinin reaktöre ilavesinde homojenlik sağlayabilmek, tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımını kontrol edebilmek amacı ile monomer ilavesi ön emülsiyon şeklinde yapılır. Kararlı bir ön emülsiyon hazırlayabilmek için emülgatör tipinin seçimi ve miktarının belirlenmesi büyük önem taşır. Ayrıca bu değişkenler kararlı bir ön emülsiyonun hazırlanmasının yanı sıra polimerizasyon hızı, lateks kararlılığı, tanecik boyutu ve viskozite gibi diğer önemli özellikleri de etkilerler [22].

Emülgatör seçimi, monomerlerin suda çözünme kapasitelerine bağlı değildir. Bu, monomerlerin sudaki gerçek çözünürlüklerinin bir emülgatör çözeltisindeki koloidal çözünürlüklerinden farklı oluşu ile açıklanır. Ayrıca her monomerin koloidal çözünürlüğü emülgatör tipi ve miktarına göre çeşitlilik gösterir [22].

Yapılan çalışmalar, farklı polariteye sahip monomerlerin kararlılığının, tanecik boyutu ve viskozite gibi özelliklerinin emülgatörlerin veya emülgatör karışımlarının HLB değerlerine bağlı olduğunu ortaya koymuştur. VAc'nin kararlı bir dispersiyon oluşturması için en uygun HLB değer aralığı 14.5-17.5 olarak belirlenmiştir. Bu değer, monomer bileşiminin yani dağılan fazın polaritesinin (hidrofilikliğinin) değişmesi ile değişir. Genel olarak, HLB değeri dağılan fazın polaritesindeki artış ile artar. Buna ek olarak, belli bir polaritedeki monomer bileşimi için seçilen emülgatör karışımının HLB değerindeki artışın, polimerizasyon hızını ve lateksin mekanik kararlılığını arttırdığı da tespit edilmiştir. Ancak, emülgatör veya emülgatör karışımlarının yalnız HLB değerlerine göre seçilmesi yeterli değildir. Emülgatör ve emülgatör karışımındaki her bir bileşen miktarının ve seçilen emülgatörlerin iyonik, noniyonik veya polimerik yapıda olup olmamalarının polimerizasyonu etkilediği bilinmektedir [22].

Bu çalışmada emülgatör seçimi, emülgatörlerin öncelikli olarak kararlı bir ön emülsiyon ve sonrasında kararlı bir lateks oluşturmalarına göre yapıldı. Farklı HLB değerinde anyonik ve noniyonik emülgatörler ve bunların karışımlarının kararlı ön emülsiyon oluşturup oluşturamadıkları incelendi. Ön emülsiyonlar, toplam ağırlığın % 3.6'sı emülgatör olacak şekilde anyonik emülgatör sodyum dodesil benzen sülfonat (Maranil A 25), disodyum alkil poliglikol eter sülfosuksinat (Disponil SUS 87) ve sodyum lauril eter sülfat (SLES), noniyonik emülgatör NP 10 ve NP 30 alınarak hazırlandı. Çizelge 4.1'de emülgatörlerin kararlı emülsiyon oluşturabilmeleri ile emülgatör tipi ve HLB değerleri arasındaki ilişki verildi.

Homo-VAc monomer sistemine suda çözünürlüğü olmayan DOM gibi bir ko-monomerin eklenmesi ile VAc-DOM sisteminin homo-VAc sistemine göre polaritesi düşecektir. Bu sistem için, HLB değeri çok yüksek olan anyonik emülgatörler kullanıldığında emülsiyon oluşumu gözlenmezken daha düşük HLB değerlerinde noniyonik emülgatörler içeren karışımlar (ağırlıkça) için kararlı ön emülsiyonlar elde edildi. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, VAc-DOM gibi polar bir monomer sistemi için, emülgatör seçimi yapılırken yalnız HLB değerlerine göre seçim yapılamayacağı, kararlı bir emülsiyon oluşumunda emülgatör tipinde önemli olduğu ortaya çıktı. Anyonik emülgatörlerin polar monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda kullanımı, polimerizasyon sisteminin elektrolitlere olan hassasiyetinden dolayı bazı zorluklar

yaratmaktadır. Bu yüzden, bu sistemler için ya anyonik + noniyonik emülgatör karışımları ya da yalnız noniyonik emülgatör sistemleri tercih edilir. Çizelge 4.1’de kararlı ön emülsiyon oluşturabilen emülgatör sistemleri görülmektedir. Bu sistemlerden yalnız HLB değeri 15.15 olan NP 30 ve NP 10’un ağırlıkça eşit miktarda alındığı emülgatör karışımı ile hazırlanan ön emülsiyonun kullanılması ile yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu sonucu kararlı bir lateks elde edilebildi.

Çizelge 4.1 Kararlı bir ön emülsiyon oluşturmada emülgatörlerin ve HLB değerlerinin etkisi

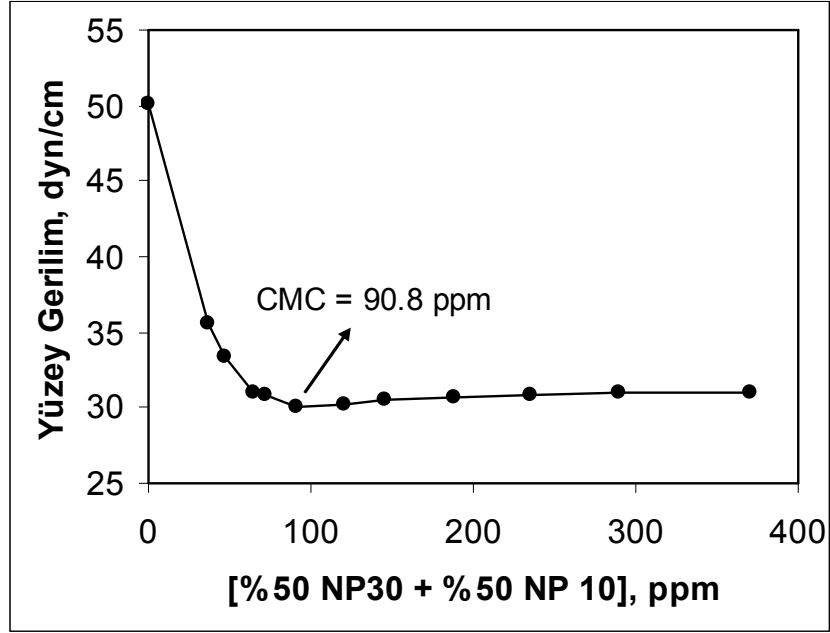
Emülgatör	HLB Değeri	Kararlı Ön Emülsiyon Oluşumu	Kararlı Lateks Oluşumu
Maranil A 25	> 40.00	-	-
Disponil SUS 87	> 40.00	-	-
SLES	40	-	-
NP 30	17.10	-	-
NP 10	13.2	-	-
% 70 SLES + % 30 NP 10	31.96	✓	-
% 30 NP 30 + % 70 NP 10	14.37	✓	-
% 50 NP 30 + % 50 NP 10	15.15	✓	✓

Karışımın HLB Değeri = [(1.Emülgatörün HLB değeri).(Karışımındaki ağırlık kesri)] + [(2.Emülgatörün HLB değeri).(Karışımındaki ağırlık kesri)]

Bu emülgatör karışımının CMC değeri, halka koparılması yöntemi uygulanarak ölçülen yüzey gerilimleri ile belirlendi. Belirli bir sıcaklıkta, yüzey geriliminin sudaki emülgatör konsantrasyonuna bağlı olarak değişimini veren grafikte, yüzey geriliminin minumum olduğu değeri veren konsantrasyon CMC olarak alınır. Şekil 4.6’da da görüldüğü gibi, CMC değeri 90.8 ppm olarak belirlendi ve tüm polimerizasyonlarda emülgatör miktarı bu değerin üzerinde kullanıldı.

Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde, emülgatör konsantrasyonu ve başlangıç reaktör bileşimindeki emülgatör oranı ağırlıklı olarak tanecik boyutunu ve tanecik boyut dağılımını etkilemektedir. Yine, seçilen emülgatöre ait bu özelliklerin değişmesi reaksiyon verimi, oluşan tanecik sayısı, molekül ağırlığı, viskozite ve yüzey gerilimi gibi lateks özellikleri üzerinde etkin rol oynamaktadır [7],[92],[93]. Bu çalışmada, VAc-DOM sisteminde reaktördeki emülgatör miktarı değişiminin

belirlenmesi için bir seri polimerizasyon yapıldı. Polimerizasyonlarda başlangıçtaki reaktör bileşimi, toplam monomer miktarının ağırlıkça % 10'u, reaktif surfaktan o-NMA ve NaHCO_3 miktarının tamamı, toplam suyun ağırlıkça % 55'i ve emülgatör kullanılarak hazırlandı. Polimerizasyonlarda toplam emülgatör miktarı ve diğer tüm polimerizasyon koşulları sabit tutuldu. Reaktördeki emülgatör miktarı değişiminin lateks özellikleri üzerine etkisi Çizelge 4.2'de verildi.



Şekil 4.6 [% 50 NP 30 + % 50 NP 10] Emülgatör karışımının CMC değeri

Çizelge 4.2 Reaktördeki emülgatör miktarı değişiminin lateks özellikleri üzerine etkisi

Reaktördeki Ağırlıkça Emülgatör Miktarı, %	Lateks Görünümü	Dönüşüm (%)	Viskozite (cP)	Tane Boyutu (nm)	Yüzey Gerilim (dyn/cm)
33	Kremsi, yüzeyde kabuklanma var	93	146	284	40.90
25	Kısmen yüzeyde kabuklanma var	95	128	221	39.51
0	Koagülasyon ve yüzeyde kabuklanma var	92	103	482	39.25

* Viskozite ölçümleri 64 no'lu mil ile 100 rpm karıştırma hızında 28 °C'de yapıldı.

Tanecik boyutu ve yüzey gerilim sonuçları lateks kararlılığı hakkında bilgi verir. Tanecikler üzerine emülgatör adsorpsiyonunun daha iyi olduğu latekslerde tanecik boyutu küçülür ve yüzey gerilimi artar. Reaktördeki emülgatör miktarı oranının ağırlıkça % 33 olduğu durum için, reaktördeki emülgatör miktarının yüksek ve tanecik boyutunun küçük oluşunun lateks viskozitesini arttırıp, kremi bir hal almasına sebep olduğunu söylemek mümkündür. Bundan dolayı beslemenin sonlarına doğru reaktör yüzeyinde ön emülsiyonun reaktörde dağılmasının zorlaşıp yüzeyde toplanmaların meydana gelmesiyle reaksiyona girmeyen monomer oranını arttığı gözlemlendi. Reaktörde hiç emülgatör bulunmadığı durumda ise; koagülasyon meydana geldi. Bu durum büyük tanecik boyutunda ve çok düşük viskoziteli homojen olmayan bir lateksin elde edilmesine sebep oldu. Hem polimerizasyon sırasında yapılan gözlemler hem de elde edilen ürünlere uygulanan karakterizasyonlar, en yüksek monomer dönüşümünün sağlandığı homojen ve kararlı lateksin reaktördeki emülgatör miktarı ağırlıkça % 25 olduğu durumda sentezlendiğini ortaya koydu.

4.2.2 Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi

Literatürdeki çalışmalar polimerizasyonlarda DBM gibi maleik asit diesterleri komonomer olarak kullanıldığında, bu komonomerlerin polimerizasyonu geciktirici etkilerinin olduğunu ortaya koyar. Bunun yanı sıra bu komonomerlerin, yarı-kesikli sistemlerde uygulanan başlangıçta reaktördeki (çekirdeklenme aşamasındaki) monomer dağılımının az olduğu ya da hiç olmadığı monomerden yoksun (monomer-starved) şartlar için uygun olmadığını savunur [12]. Bu tez çalışmasında DOM ve DBM komonomerlerinin VAc varlığındaki kopolimerizasyonlarının yarı-kesikli sistemde başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için, yarı-kesikli prosesin çalışma koşullarının belirlenmesine yönelik ön denemeler gerçekleştirildi. Ön denemelerdeki değişkenler öncelikli olarak monomer dönüşümünün (polimerizasyon veriminin) arttırılmasına ve kararlı bir kopolimer lateksin oluşturulmasına yönelik seçildi. Ön denemelere ait polimerizasyon koşulları ve elde edilen kopolimer latekslerin karakterizasyon sonuçları Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de verildi.

Yarı-kesikli proses genellikle üç işlemten oluşur. Bunlar çekirdeklenme, besleme ve tamamlanma aşamalarıdır. Yarı-kesikli proses çoğunlukla, tanecik oluşumunun

meydana geldiği ön periyot olarak da adlandırılan çekirdeklenme aşaması ile başlar. Bu aşamada polimer tanecikleri çekirdeklenir. Besleme aşaması genellikle büyüme periyodu olarak bilinir. Tamamlanma aşaması ise, reaksiyona girmeden kalmış monomer miktarını azaltmak içindir. Bu aşamanın uzunluğu dönüşüm derecesine bağlıdır.

Çizelge 4.3 Polimerizasyon koşulları

Deney No	Reaktör Bileşimi	Çekirdeklenme Aşaması	Besleme Aşaması	Tamamlanma Aşaması	Başlatıcı Ekleme Şekli
1	Emülgatörün 1/3'ü, NaHCO ₃ Suyun 1/2'si	-	70 °C, 200 rpm, 2.5 saat	70 °C, 200 rpm, 30 dak.	2.5 saat'de 5 parçada
2	Emülgatörün 1/3'ü, NaHCO ₃ Suyun 1/2'si	-	70 °C, 200 rpm, 3 saat	70 °C, 200 rpm, 1 saat	3 saat'de damla damla + 3.5'inci saatde 0.25 g ilave başlatıcı
3	Monomerin 1/10'u, Emülgatörün 1/3'ü, o-NMA'nın tamamı, NaHCO ₃ , Suyun 2/3'ü	65 °C'de 30 dak + 70 °C'de 30 dak (220 rpm)	70 °C, 220 rpm, 5 saat	80 °C, 220 rpm, 1saat	0. dak'da 1/2'si tek parçada + 1.saat'de 1/2'si 5 saat'de damla damla
4	Monomerin 1/10'u, Emülgatörün 1/4'ü, o-NMA'nın tamamı, NaHCO ₃ , Suyun 2/3'ü	65 °C'de 30 dak + 0 °C'de 30 dak (120 rpm)	70 °C, 220 rpm, 5 saat	80 °C, 220 rpm, 1saat	0. dak'da 1/2'si tek parçada + 1.saat'de 1/2'si 5 saat'de damla damla + 6. saat'de toplam başlatıcının 1/10'u kadar ekstra başlatıcı

Yarı-kesikli yöntemde tanecik büyüme hızı besleme hızı ile kontrol edilebilir. Besleme hızının artması polimerizasyon hızını arttırır. Düşük besleme hızlarında ise, polimerizasyon hızı monomer ekleme hızına yaklaşır. Özellikle komonomer karışımlarının beslemesinde besleme hızı, polimerizasyon hızını etkilediği gibi kopolimer latekslerinin son özellikleri üzerinde de önemli etkiye sahiptir. Dönüşüm, kopolimer homojenliği ve ortalama tanecik yarıçapı gibi özellikler besleme süresi ile artar. Özellikle beslemenin ön emülsiyon şeklinde yapıldığı şartlarda, besleme hızındaki yavaşlama ile tanecik boyut dağılımı (PSD) daralır [15],[94].

Monomerin ön emülsiyon şeklinde eklendiği yarı-kesikli sistemlerde, yalnız besleme hızı değil başlangıçta reaktördeki başlatıcı, emülgatör miktarı ve sıcaklık da önemlidir [95]. Bu sistemlerde başlangıçtaki monomer dağılımının yanısıra özellikle emülgatör gibi diğer bileşenlerin de dağılımları tanecik oluşumunda büyük etkiye sahiptir. Başlangıç koşulları, tanecik sayısını ve PSD önemli derecede değiştirebilir. Ayrıca, reaktöre sürekli bir başlatıcı ve emülgatör ilavesinden dolayı bu sistemlerde toplam polimerizasyon hızı reaksiyon süresince sabit bir artış gösterir. Sonuç olarak, bu sistemler için, besleme sırasında sabit olmayan sürekli bir dönüşüm gözlenir [14],[15].

Başlangıç (çekirdeklenme), besleme ve tamamlanma aşamalarındaki koşulların ve Çizelge 4.3'de ayrıntılı olarak verilen değişkenlerin, ön denemeler sonucunda elde edilen latekslerin son özellikleri üzerine etkileri Çizelge 4.4'de verildi. Yarı-kesikli sistem üç aşamada uygulandığında, çekirdeklenme aşamasının, besleme süresindeki artışın ve tamamlanma aşamasındaki sıcaklık artışı ve fazladan başlatıcı ilavesinin polimerizasyonu ve latekslerin özelliklerini önemli derecede etkilediği görüldü. Ön denemelerde bu değişiklikler yapılarak özellikle monomer dönüşümünde belirgin bir artış gözlemlendi. Bu artışta, başlatıcının sisteme sürekli şekilde ilave edilmesinin de etkili olduğu görüldü. Özellikle kontrollü çekirdeklenme aşamasının ve artan besleme süresinin tanecik boyutunu ve lateks kararlılığını arttırdığı saptandı. Ayrıca reaktördeki monomer, emülgatör, reaktif surfaktan ve su oranı gibi başlangıç koşullarının değişmesinin, hem polimerizasyon esnasında hem de elde edilen lateks özellikleri üzerinde belirgin etkileri gözlemlendi. Başlangıçta reaktöre az miktarda monomer ilavesi ile birlikte reaktif bir surfaktan eklenmesinin de viskozite, tanecik boyutu ve yüzey gerilimindeki artışa önemli derecede katkıda bulunduğu belirlendi. Bu bileşimde

gerçekleştirilen çekirdeklenme aşamalarında (ön deneme 3 ve 4) açığa çıkan ısıyı bertaraf etmek için su oranının arttırılmasına ihtiyaç duyuldu ve toplam katı madde miktarı ağırlıkça % 45'e çekildi.

Çizelge 4.4 Ön denemelere ait karakterizasyon sonuçları

Deney No	Dönüşüm (%)	Tane Boyutu (nm)	Viskozite ¹ (cP)	Yüzey Gerilim ² (dyn/cm)
1	82	145	-	31.60
2	86	160	-	32.30
3	93	284	146	40.90
4	95	221	128	39.51

¹ Viskozite ölçümleri 64 no'lu mil ile 100 rpm karıştırma hızında 28 °C'de yapıldı.

² Yüzey gerilim ölçümleri 25 °C'de yapıldı.

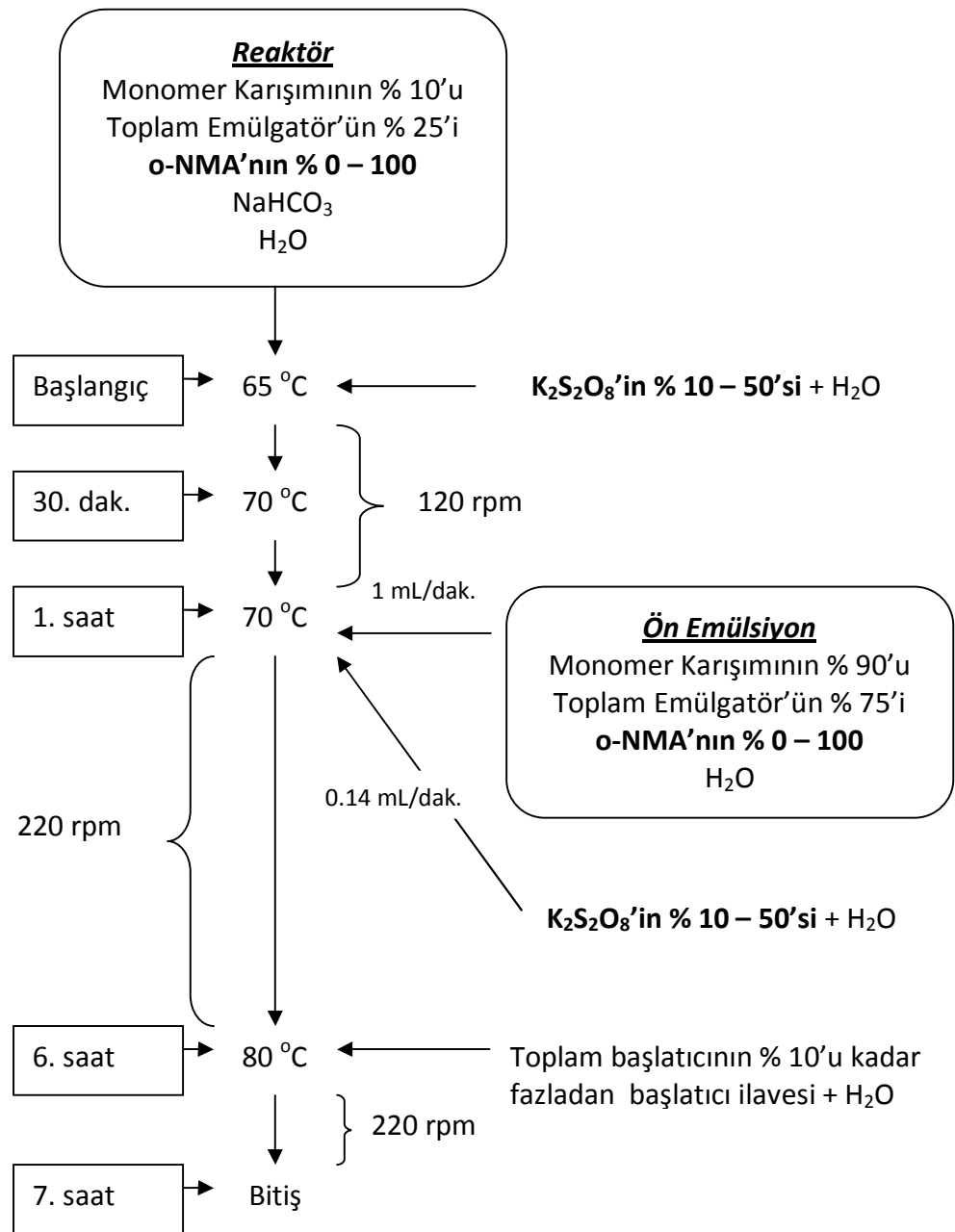
4.2.3 Sonuç

Bazı yöntem ve polimerizasyon bileşenlerinin, diğer değişkenlerin incelenebilmesini etkilememesi için önceden belirlenip ileriki çalışmalarda sabit tutulması gerekir. Bu amaçla bu tez çalışması kapsamında polimerizasyon prosesi ve koşullarının belirlenmesine yönelik ön denemeler yapıldı. Elde edilen latekslerin karakterizasyon sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda genel polimerizasyon koşulları belirlendi. Öncelikli olarak en yüksek verimde gerçekleştirilen ve en kararlı lateks özelliklerini sağlayan polimerizasyon koşulları esas alındı. Bu tez çalışması kapsamında, farklı değişkenlerin etkilerinin incelendiği ileriki polimerizasyonlarda koşullar, Şekil 4.7'de gösterildiği gibi uygulandı.

4.3 Reaktördeki Başlangıç Başlatıcı Miktarındaki Değişiminin Poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) Lateksleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi uygulanarak sentezlenen poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) kopolimerlerinin lateks ve film özellikleri üzerine reaksiyon başlangıcında reaktör ve besleme arasındaki başlatıcı miktarı dağılımının etkisini incelemek için beş farklı polimerizasyon yapıldı (Bölüm 3.4.1 ve Şekil 4.7). Bu polimerizasyonlar, toplam başlatıcı miktarı sabit tutularak başlatıcı miktarının ağırlıkça % 10, % 15, % 20, % 30 ve % 50'si başlangıçta reaktörde olacak şekilde gerçekleştirildi.

Polimerizasyonların reaktördeki başlangıç bileşimi ve toplam başlatıcının bir kısmı kullanılarak başlatılmasından bir saat sonra, geri kalan başlatıcının sulu çözeltisi polimerizasyon ortamına ön emülsiyonun beslemesi süresince, sürekli ve kontrollü olarak verildi. Polimerizasyonların tamamlanmasının ardından, reaksiyonu başlatan başlatıcı miktarındaki değişimin elde edilen latekslerin ve bu latekslerden elde edilen filmlerin özellikleri üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelendi.



Şekil 4.7 Polimerizasyon koşullarının şematik gösterimi

4.3.1 Polimerizasyon Verimindeki Değişim

$K_2S_2O_8$ başlatıcısı kullanılarak ağırlıkça % 45 teorik katı madde miktarında sentezlenen VAc-DOM kopolimer latekslerin, deneysel katı madde miktarları ve polimerizasyon verimlerinin başlatıcının polimerizasyonu başlatan, reaktördeki oranına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.5’de verildi.

Beş farklı polimerizasyondan meydana gelen bu deney serisinde polimerizasyonların, yaklaşık % 95’lik bir verimle gerçekleştirildiği bulundu. Başlatıcı miktarının reaksiyon başlangıcında reaktör ve besleme arasındaki dağılımının değişmesinin polimerizasyon verimini etkilemediği görüldü.

Çizelge 4.5 VAc-DOM kopolimer latekslerinin deneysel katı madde miktarları ve polimerizasyon verimlerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi

Reaktördeki Başlatıcı Miktarı, %	Teorik Katı Madde Miktarı	Deneysel Katı Madde Miktarı	Dönüşüm, %
10	45.00	42.84	95.2
15	45.00	42.57	94.6
20	45.00	42.70	94.9
30	45.00	42.43	94.3
50	45.00	42.66	94.8

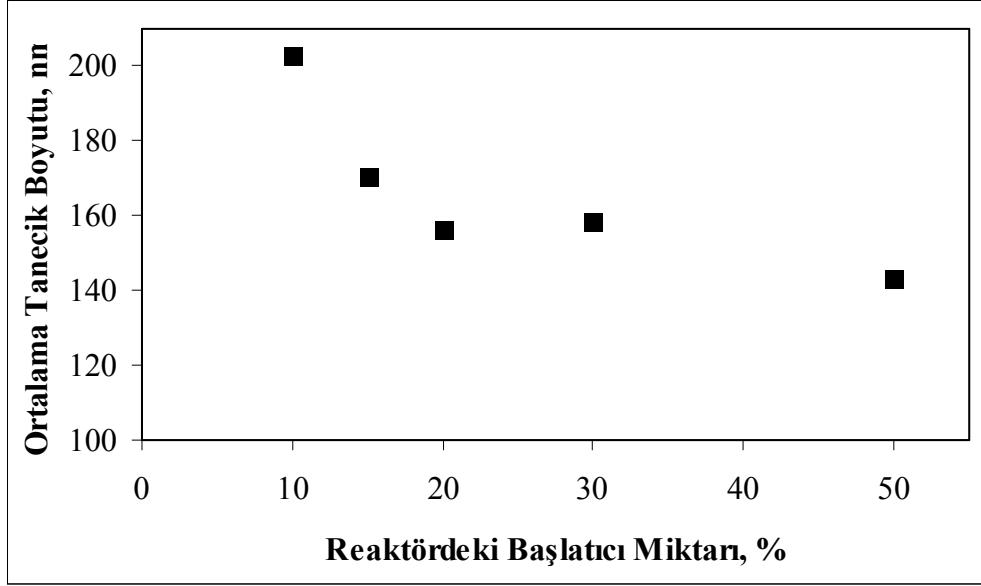
4.3.2 Kopolimerlerin Lateks Özelliklerinin Belirlenmesi

4.3.2.1 Ortalama Tanecik Boyutu ve Tanecik Boyut Dağılımındaki Değişim

Başlangıçta reaktördeki başlatıcı miktarındaki değişimin, VAc-DOM kopolimer latekslerinin ortalama tanecik boyutları ve tanecik boyut dağılımları üzerine etkisi Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’de verildi.

Monomer miktarının ağırlıkça % 0.65’i olarak alınan toplam başlatıcı miktarı, tüm polimerizasyonlarda sabit tutuldu. Sabit toplam başlatıcı miktarında, başlatıcı ekleme şeklinin latekslerin tanecik boyutunu ve tanecik boyut dağılımını doğrudan etkilediği görüldü. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, başlangıçta reaktördeki başlatıcı miktarı toplam miktarın ağırlıkça % 10’undan % 50’sine kadar arttırıldığında tanecik boyutunun 203

nm'den 143 nm'ye kadar düştüğü görüldü. Bu düşüş, başlatıcı miktarı % 10'dan %15 ve % 20'ye çıktığında keskin bir şekilde oldu. Başlatıcı miktarı %20'den %30'a çıktığında ise tanecik boyutunda önemli bir değişiklik gözlenmez iken, reaktördeki başlatıcı miktarı % 50 olduğunda en düşük tanecik boyutlu lateks elde edildi.



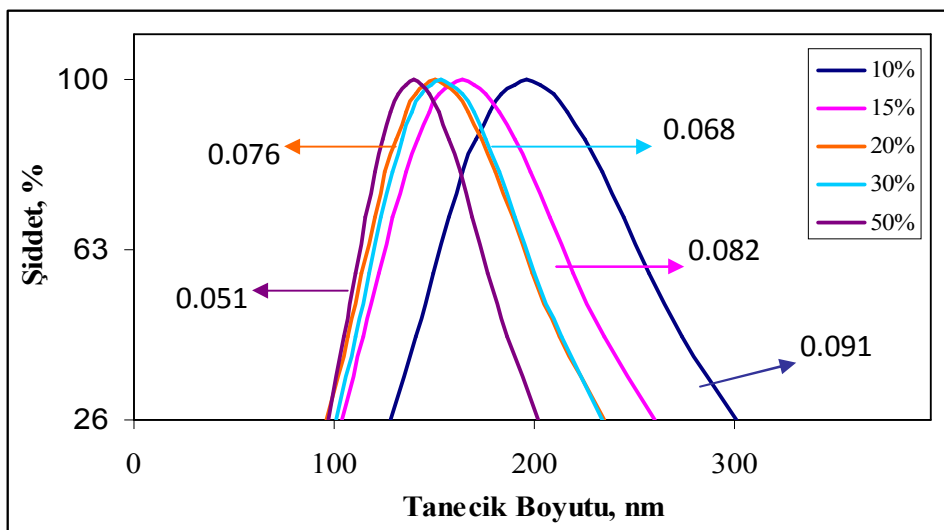
Şekil 4.8 VAc-DOM kopolimer latekslerin ortalama tanecik boyutlarının reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi

Monomerin ön emülsiyon şeklinde eklendiği yarı-kesikli proseslerde, polimerizasyon bileşenlerinin reaktördeki oranları tanecik oluşumu üzerinde önemli etkiye sahiptir. Tüm reaksiyon süresince tanecik oluşumunu kontrol eden çekirdeklenme aşamasında, oluşan tanecik sayısı bu aşamadaki başlatıcı miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Suda çözünen termal başlatıcı $K_2S_2O_8$ 'in başlangıçta reaktördeki miktarının artması oluşan tanecik sayısını arttırır [91],[93],[96]. Diğer bir deyişle, başlangıç aşamasında çok sayıda küçük taneciklerin oluşumu söz konusudur.

Bazı çalışmalarda, başlangıçta reaktördeki başlatıcı miktarının artması ile sulu fazın iyonik gücünün artıp, bunun da oluşan ilk taneciklerin flokülasyonuna sebep olacağını ve tanecik boyutunun artacağını ileri sürülmüştür [91],[93]. Ancak, bu çalışmadaki sonuçlar VAc/DOM sisteminin sulu fazın iyonik gücündeki değişiminden pek etkilenmediğini gösterdi ve reaktördeki başlatıcı miktarının artması ile tanecik boyutu artmayıp, küçüldü. Başlatıcının ısısal olarak parçalanması sonucu oluşan SO_4^{-2} gruplarının VAc sistemlerinde tanecik yüzeyinde yer alması baskındır. Tanecik

yüzeyinde bu iyonik grupların varlığı tanecik kararlılığına arttırır ve oluşan ilk taneciklerin bir araya gelmesini engeller. Bu grupların tanecik yüzeyinde düşük olduğu durumda ise sınırlı bir flokülasyon meydana gelir ve yüzey alanı azalarak tanecik boyutu artar [97]. Bu çalışmada en düşük (% 10) başlangıç başlatıcı miktarı ile sentezlenen kopolimer latekste koagülasyon gözlemlendi. Bu lateksteki polimer taneciklerinin kararlılıklarını koruyamayarak bir araya geldikleri ve bunun sonucunda oluşan büyük taneciklerin çöktüğü belirlendi.

Kopolimer taneciklerin polidispersite değerlerinin 0.051 ile 0.082 arasında değiştiği saptandı. Polidispersite değerinin bir birimi yoktur. Sıfıra yakın değerler (0.000-0.020) monodispers veya monodisperse yakın örnekler için, küçük değerler (0.020-0.080) dar dağılımlar için ve daha büyük değerler geniş dağılımlar için tanımlanır. Polidispersite değerleri ve Şekil 4.9'daki tanecik boyut dağılımı eğrileri VAc-DOM kopolimer latekslerinin dar dağılımlı olduklarını gösterdi. Başlangıçta reaktördeki başlatıcı miktarının artması ile tanecik boyut dağılımının daraldığı ve en geniş dağılımın reaktördeki başlatıcı miktarının en düşük olduğu durumlarda elde edildiği görüldü. Geniş dağılım, polimerizasyonun ilk zamanlarında daha büyük taneciklerin oluştuğunu ve uzun zaman periyodunda bu taneciklerin büyümesine olanak sağlandığını gösterir [98]. Ayrıca, reaktördeki düşük başlatıcı miktarının ilk oluşan taneciklerin kararlılığını sağlayamayıp bundan dolayı koagülasyonun meydana gelmesi tanecik boyut dağılımının genişlemesine sebep olur [91].



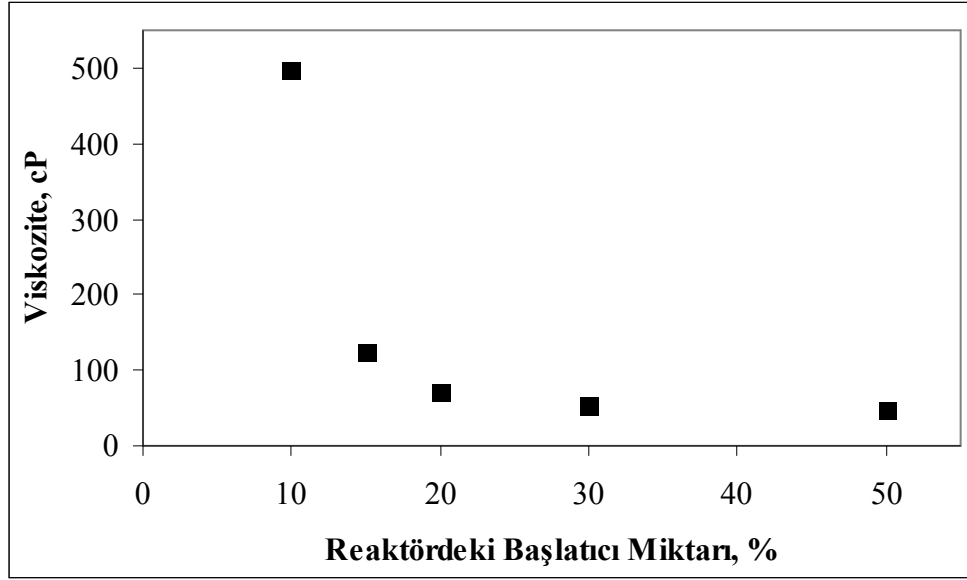
Şekil 4.9 VAc-DOM kopolimer latekslerin tanecik boyut dağılımlarının reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi

4.3.2.2 Viskozitedeki Değişim

Viskozite ölçümleri, latekslerin reolojik ve akışkan özelliklerini belirleyerek, latekslerin endüstriyel uygulamalarıyla doğrudan ilişkilidirler. Sentetik latekslerin viskoziteleri çoğunlukla Brookfield viskosimetresi gibi dönen silindir viskosimetreleriyle ölçülür. Brookfield viskosimetresi sınırlı hassasiyete sahip olup; sıcaklık değişimi veya sıcaklık değişimine bağlı olarak Newtonian olmayan akışkanın (lateks) davranışında meydana gelen değişiklik viskozite ölçümlerinde sürekli olarak farklılık meydana getirmektedir. Ölçümler, aynı mil ile sabit sıcaklık ve sabit dönme hızında yapılmalıdır [6],[99]. Reaktördeki başlangıç başlatıcı miktarı beş farklı oranda alınarak sentezlenen kopolimer latekslerinin viskoziteleri, 12 rpm sabit dönme hızında ve LV1 numaralı mil ile Brookfield viskosimetresi kullanılarak 25 ± 1 °C'de ölçüldü. VAc-DOM lateks viskozitelerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi Şekil 4.10'da verildi.

Şekil 4.10'da da görüldüğü gibi kopolimer latekslerin viskozite değerleri başlangıçta reaktördeki başlatıcı miktarının artması ile bir düşüş gösterdi. Özellikle başlatıcının reaktördeki oranının çok düşük olduğu (% 10 ve % 15) latekslerde viskozite değerlerinin çok daha büyük bir farkla yükseliş gösterdiği saptandı. Ağırlıkça % 10 oranında başlangıç başlatıcı miktarı ile sentezlenen kopolimer lateks için en büyük viskozite değeri (496.8 cP) belirlendi ve bu değer reaktördeki başlatıcı miktarının % 15'e çıkması ile ani bir şekilde 125 cP'a kadar düşüş gösterdi. Reaktördeki başlatıcı miktarı % 20'den % 50'ye kadar çıkarıldığında ise, viskozite değeri 71 cP'dan 48 cP'a keskin olmayan doğrusal bir azalma gözlemlendi.

Emülsiyon polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılan potasyum persülfat elektroliti lateks viskozitesini ve koloidal kararlılığı etkiler. Bu türdeki bir elektrolit ile lateks viskozitesini düşürmek mümkündür. Polimer taneciği yüzeyinde bulunan başlatıcıya ait SO_4^{-2} grupları taneciklerin birbirlerini iterek yaklaşmasını engeller. Bu etkinin büyüklüğü tanecikler arası uzaklığı arttırarak viskoziteyi düşürür. Reaktördeki başlatıcı miktarının daha az olduğu durumda (ağırlıkça % 10-15), tanecik yüzeyinde SO_4^{-2} gruplarının yetrince bulunmaması tanecikler arası etkileşim kuvvetini arttırır, taneciklerin bir araya gelerek flokülasyonu olur ve bu durum viskozitede artışa sebep olur [1].



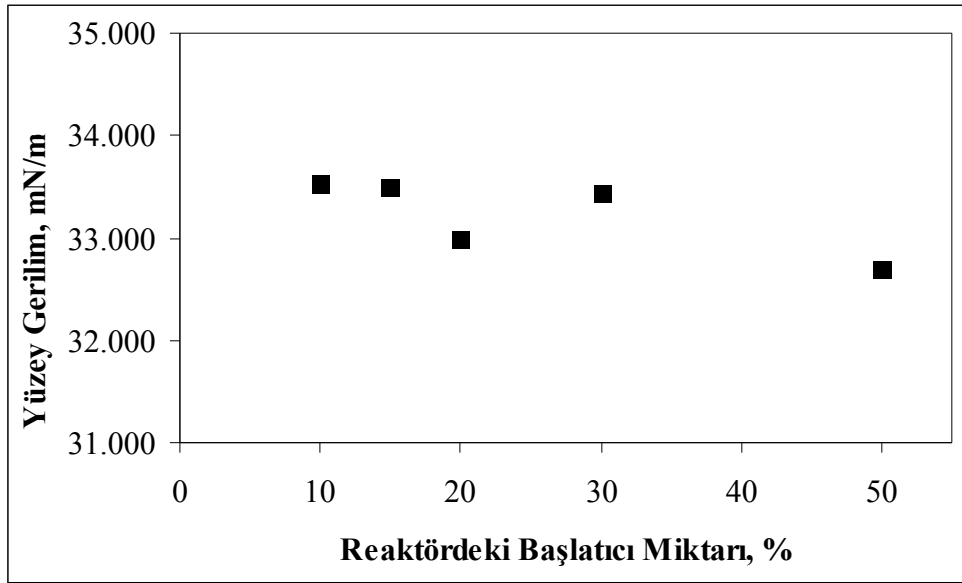
Şekil 4.10 VAc-DOM kopolimer latekslerin viskozitelerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi

4.3.2.3 Yüzey Gerilimindeki Değişim

Yüzey gerilim ölçümleri, latekslerde hiçbir seyreltme yapılmaksızın halka koparılması yöntemi ile oda koşullarında gerçekleştirildi. Burada ölçülen, hava ve lateks arasındaki arayüzeyin yüzey gerilimidir. Polimer dispersiyonlarının yüzey gerilimleri, genellikle suyun yüzey geriliminin (72.8 mNm^{-1}) 20 - 40 birim altında bir değerdedir. Başlangıçta reaktördeki başlatıcı miktarı değiştirilerek sentezlenen kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin $33.5 - 32.7 \text{ mNm}^{-1}$ arasında değiştiği belirlendi. Değişen reaktördeki başlatıcı miktarı ile VAc-DOM kopolimer latekslerinin yüzey gerilimleri arasındaki ilişki Şekil 4.11’de verildi.

Yüzey gerilimi su fazındaki serbest emülgatör miktarı ile doğrudan ilgilidir. Bu miktardaki artış lateksin yüzey gerilimini azaltacak yönde etki eder [1],[15]. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi, başlangıçta reaktördeki başlatıcı miktarının artması ile elde edilen kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin genel olarak düştüğünü söylemek mümkündür. Özellikle reaktördeki başlatıcı oranının % 50’ye kadar çıkması ile yüzey gerilimindeki düşüşün belirginleştiği görüldü. Polimerizasyonun başlangıcındaki başlatıcı oranının artması, tanecik yüzeyinde başlatıcının parçalanması sonucu sülfat uç gruplu polimer zincirlerinin sayısını attıracağından hidrofilik karakteri artan tanecik

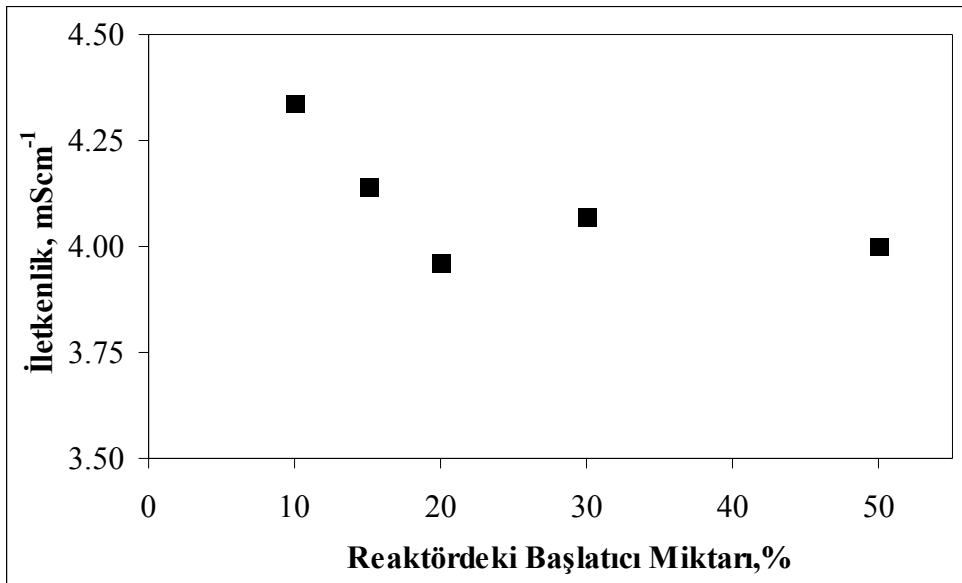
yüzeyine emülgatör adsorpsiyonu azalır ve su fazında serbest emülgatör miktarı artar. Bu durum kopolimer lateksin yüzey geriliminin azalması olarak ortaya çıkar.



Şekil 4.11 VAc-DOM kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi

4.3.2.4 İletkenlikteki Değişim

VAc-DOM kopolimer latekslerinin 20 ± 1 °C'de ölçülen iletkenliklerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi Şekil 4.12'de verildi.



Şekil 4.12 VAc-DOM kopolimer latekslerin iletkenlik değerlerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi

İletkenlik analizi, yüzey gerilimi analizinde olduğu gibi polimer – emülgatör (özellikle iyonik emülgatörler) etkileşiminin ve CMC analizinin yapıldığı temel analiz yöntemlerinden biridir [100],[101],[102],[103],[104],[105]. Bunun yanı sıra, emülsiyon sistemlerinde hem faz dönüşümlerinin hemde koloidal kararlılığın incelendiği bir yöntemdir [106],[107],[108]. Serbest su miktarının azalmasına bağlı olarak kararlılığın arttığını iletkenlik testi destekler [109]. Diğer bir deyişle; koloidal sistem kararlılığını koruyamıyor ise, sistem içindeki serbest su miktarı artar, iletkenlik artar. Ancak, tüm bu çalışmalardan farklı olarak, McKenna ve arkadaşları amonyum persülfatla emülgatörsüz ortamda sentezledikleri polimer tanecikleri ile iyonik olmayan bir emülgatörün etkileşimini incelediklerinde ise polimer yüzeyine iyonik olmayan emülgatörün adsorpsiyonu arttığında bile iletkenliğin arttığını gözlemlemişler. Bu durumun, emülgatör adsorpsiyonu ile tanecik yüzeyinden sulu faza geçen yüklü başlatıcı yapılarından kaynaklandığını öne sürmüşler [104],[110].

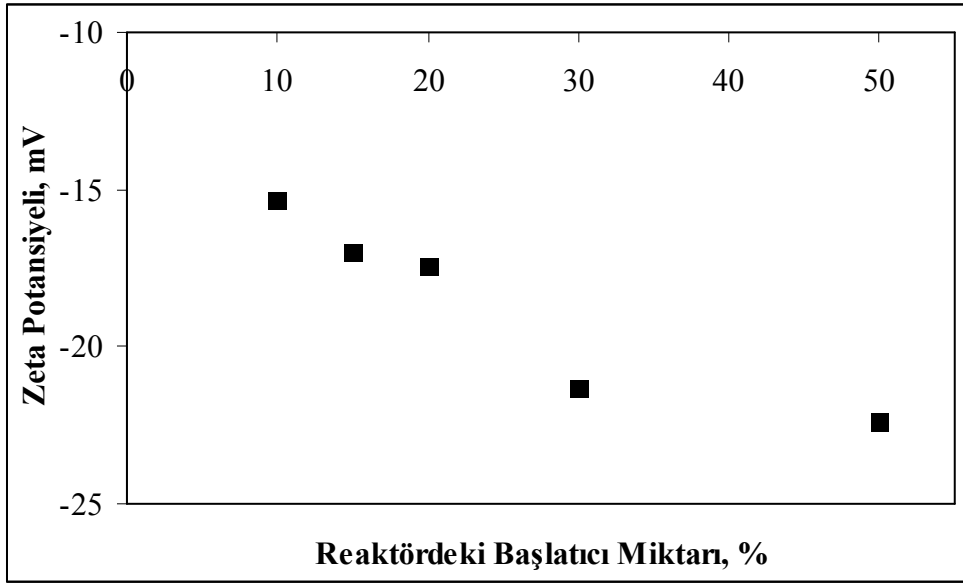
Bu çalışmada iletkenlik analizi, reaktördeki başlatıcı miktarının son ürün lateksin kararlılığı üzerine etkisini belirlemek için yapıldı. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi, reaktördeki başlatıcı miktarının daha az olduğu oranlarda iletkenlik daha yüksek değerlerde okundu. Başlatıcı oranının % 20’ye çıkması ile latekslerin iletkenliğindeki azalmanın daha keskin olduğunu ve başlatıcı oranının % 20 – 50 arasında olduğunda ise lateksin iletkenliğinin pek değişmediği gözlemlendi. Bu lateks sisteminde iletkenlik, su fazındaki potasyum persülfattan kaynaklanan çözünmüş iyon sayısı ve emülgatörün tanecik yüzeyi ile etkileşim derecesi olmak üzere iki etkene bağlıdır. Reaktördeki başlatıcı miktarının % 20’den daha düşük olduğu lateksler için iletkenliğin daha yüksek olması, sulu fazda başlatıcıdan kaynaklanan yüklü iyon sayısının daha fazla olduğunu veya başlatıcının iyonik gruplarının tanecik yüzeyinde daha az bulunmasının tanecik - emülgatör etkileşimini ve dolayısıyla serbest su miktarını arttırdığını gösterir. Reaktördeki başlatıcı miktarının artması ise, yüzeyde bağlı başlatıcıdan gelen iyon sayısını arttıracığından polimer yüzeyine emülgatör adsorpsiyonu zorlaşır ve sürekli fazda serbest su miktarı azalır. Bu latekslerde tanecik yüzeyine emülgatör adsorpsiyonunun engellenmesinden kaynaklanan herhangi bir fokülasyon ve/veya koagülasyon gibi lateks kararlılığını bozan bir durum ile karşılaşılmadı. Bu durum, reaktördeki yüksek başlatıcı oranı ile sentezlenen latekslerin kararlılığının artmasında

başlatıcının tanecik yüzeyindeki iyonik gruplarının önemli derecede katkısının olduğu sonucunu destekler.

4.3.2.5 Zeta (ξ) Potansiyelindeki Değişim

ξ potansiyeli koloidal sistemlerde elektrokinetik potansiyel için kullanılan bir terimdir ve tanecik yüzeyindeki elektrik potansiyeli olarak tanımlanır. Bu nedenle taneciklerin yüzeyindeki toplam elektriksel yükün bir ölçüsüdür [1]. Öncelikli olarak, taneciklerin negatif ve pozitif yüklü veya görünen herhangi bir yüke sahip olmadıklarını saptamak için kullanılır. ξ potansiyeli ile pH, elektrolit konsantrasyonu ve surfaktan, polimer ve polielektrolit gibi katkı maddelerinin ilavesi ile tanecik hareketliliği gözlenir. Bunların yanısıra ξ potansiyeli koloidal kararlılık ile ilişkilidir [2]. ξ potansiyelinin değeri, tanecik yüzeyi negatif veya pozitif olsun, aynı yüke sahip komşu taneciklerin biribiri arasındaki itmenin bir derecesidir. ξ potansiyeli arttığında, dispersiyondaki taneciklerin biraraya gelme dirençleri artar.

Şekil 4.13, reaktördeki başlatıcı oranı değiştirilerek sentezlenen VAc-DOM kopolimer latekslerinin ξ potansiyellerini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, VAc-DOM kopolimer lateks taneciklerinin negatif yüklü olduğunu gösterir. Bu kopolimer tanecikler için negatif yük, başlatıcının parçalanması sonucu oluşan sülfat ve ester yapının hidrolizi sonucu oluşan karboksilat gruplarının varlığından kaynaklanır. Reaktördeki başlatıcı miktarının artması ile lateks taneciklerin ξ potansiyelinin artması tanecik yüzeyindeki elektriksel yükün büyüklüğünün arttığını ve kopolimer yapıdaki ester miktarı ve koşulları sabit tutulduğundan bu yükün başlatıcı tarafından sağlandığını göstermektedir. Diğer bir deyişle, başlangıçta reaktördeki başlatıcı oranının artması, lateks taneciklerin ξ potansiyelini ve negatif yük yoğunluğunu dolayısıyla taneciklerin biraraya gelmesi sonucu oluşabilecek flokülasyon ve/veya koagülasyona karşı dirençlerini arttırmıştır. Sonuç olarak, başlangıçta reaktördeki başlatıcı oranının artmasının, taneciklerin elektriksel kararlılığını arttırdığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.13 VAc-DOM kopolimer latekslerin zeta potansiyellerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi

4.3.2.6 Donma-Çözülme Kararlılığındaki Değişim

Kopolimer latekslerin donma-çözülme periyodundaki dirençlerinin belirlenebilmesi için ASTM D2243-95 standardı [111] uygulandı. -18 °C'de 17 saat dondurma ve bu periyodun sonunda oda sıcaklığında 7 saat çözündürme olmak üzere 24 saatlik bir çevrim takip edildi. Bu çevrim 5 kez tekrarlandı. Bu 5 çevrimlik periyot sonunda koloidal bir bozunmanın olup olmadığına dair gözle yapılan değerlendirmede; kopolimer latekslerin kararlılıklarını kaybetmeyip, lateks taneciklerin donmanın etkisiyle bir araya gelip herhangi bir flokülasyona, koagülasyona, pıhtılaşmaya ve/veya faz ayırımına uğramadıkları ve lateks yapısını donma-çözülme periyodu süresince korudukları gözlemlendi.

4.3.2.7 İyonik Güce Karşı Dirençteki Değişim

Başlangıçta reaktördeki başlatıcı oranı değiştirilerek sentezlenen beş farklı kopolimer lateksin, bir-, iki- ve üç- değerlikli katyon ve anyonlardan oluşan 0.1 M, 0.5 M ve 1 M'lık elektrolit çözeltilerine karşı gösterdikleri direnç Çizelge 4.6'da verildi. Farklı iyonik güce sahip bu çözeltilere karşı lateksin gösterdiği direnç, ekleme anında, eklemekten bir hafta sonra ve eklemekten 3 ay sonra olmak üzere latekste herhangi bir çökme ve/veya faz ayrımı olup olmamasına bakılarak incelendi.

Latekslerin, bir ve üç değerlikli katyon ve bunlara uygun anyonlardan meydana gelen elektrolitlerin tüm konsantrasyonlarına 3 aydan daha fazla direnç gösterdikleri saptandı. Elektrolit çözeltisi iki- değerlikli katyon ve anyon içerdiğinde ise kararlılığın yalnız düşük konsantrasyonlar için uzun süre korunduğu görüldü. Bu elektrolitlerin 0.1 M'dan daha yüksek konsantrasyonlarına çıkıldığında ise, kararlılığın ekleme anında bozulup koagülasyon sonucu çökmeler ve faz ayrımları gözlemlendi. Üç- değerlikli anyon ve buna uygun katyondan meydana gelen elektrolit çözeltisine karşı düşük konsantrasyonlarda bile kararlılığın kısa süreliğine korunabildiği bir haftadan sonra koagülasyon sonucu çökme ve faz ayrımı meydana geldiği görüldü.

Latekslerin koagülasyona karşı gösterdikleri direncin saptandığı bu analizde, lateks taneciğinin yüzey yükü, eklenen elektrolitin taşıdığı iyon türü ve yükü belirleyici unsurlardır. Elektrolit eklenmesi ile meydana gelen koagülasyon öncelikli olarak eklenen elektrolit çözeltisindeki iyon türü ve zıt iyon yükü ile doğrudan ilişkilidir. Lateks taneciği ile aynı yüke sahip iyon içeren elektrolit çözeltisinin iyon türü ve yükünün ikinci dereceden önemli olduğu bulunmuştur [6]. Negatif yüklü latekslere karşıt iyon içeren NaCl, CaCl₂ ve AlCl₃ elektrolit çözeltierinin eklenmesi tanecik yüzeyindeki negatif yükü perdeleyerek yüzeydeki elektrostatik potansiyelin düşmesine sebep olur. Elektrolit konsantrasyonunun artması ise, koagülasyonu engelleyen enerji bariyerini düşürme eğilimindedir. Yüke fazla olan karşıt iyonun perdelemedeki etkinliği de fazla olur. Ancak, Al⁺³ iyonunun zıt iyon yükü fazla olmasına karşın negatif yükü perdeleme etkinliği pH değerine bağlıdır. pH değeri 3.5 – 7 olduğunda Al⁺³ iyonunun karşıt yüklü lateks kararlılığını koruma etkisi saptanmıştır [2],[112].

Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi, yüksek konsantrasyonda Ca⁺² zıt iyonunun tanecik yüzeyinde yaptığı perdeleme Na⁺ ve Al⁺³ zıt iyonlarınınkinden daha etkindir. Bu analizde, Al⁺³ elektrolitinin eklenmesinin pH değeri 5.5 olan negatif yüklü VAc-DOM kopolimer latekslerinde kararlılığı bozacak bir etkisi gözlenmedi. Lateks tanecikleri ile benzer yüke sahip anyonların etkisi incelendiğinde, latekslerin kararlılığını kaybetmesinde Cl⁻ iyonunun tüm konsantrasyonları için etkisiz olduğu görüldü. Ancak, elektrolit çözeltisindeki anyonun değerliğinin iki (SO₄⁻²) ve üç (PO₄⁻³) olmasının ve konsantrasyonlarının artmasının lateks kararlılığını bozup lateksin koagülasyona uğramasında etkili olduğu saptandı.

Çizelge 4.6 VAc-DOM kopolimer latekslerinin iyonik güce karşı dirençlerinin reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi

Tuz	Konsantrasyon (M)	Reaktördeki Başlatıcı Miktarı, %														
		10			15			20			30			50		
		Süre, hafta			Süre, hafta			Süre, hafta			Süre, hafta			Süre, hafta		
		0	1	12	0	1	12	0	1	12	0	1	12	0	1	12
NaCl	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	0.5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
CaCl ₂	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
AlCl ₃	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	0.5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Na ₂ SO ₄	0.1	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Na ₃ PO ₄	0.1	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	+	-	+	+	
	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

* + : kararlılığını korudu,

- : kararlılığını koruyamadı, çökme ve/veya faz ayrımı var.

Bu kararlılık analizi, elektrolit eklenmesi ile kararlılığı elektrostatik olarak sağlanmış koloidlerin koagülasyonunda uygulanan iyi bilinen bir yöntemdir [6]. Bu analiz VAc-DOM kopolimer lateksleri için uygulandığında, polimer taneciklerinin kararlılığının tanecik yüzeyindeki başlatıcı moleküllerinden ve ester yapının hidrolizinden kaynaklanan negatif yüklü tabaka ile elektrostatik olarak arttığını gösterdi. Ancak, başlangıçta reaktördeki başlatıcı oranının değişmesi ile taneciğin yüzeyindeki yüklü tabakanın büyüklüğünde farklılık (Bölüm 4.3.2.5) meydana gelse de bu seride sentezlenen tüm latekslerin farklı iyon gücündeki elektrolitlere gösterdikleri direncin hemen hemen aynı olduğu saptandı. Bu sonuç, farklı başlangıç başlatıcı oranlarında sentezlenen bu beş kopolimer lateksin elektrolitlere karşı koloidal kararlılığında,

taneciğın yüzey tabakasına yerleşen iyonik olmayan emülgatörlerin (NP 10 + NP 30) ve reaktif surfaktanın (o-NMA) sterik olarak kararlılığı sağlamasının taneciğın yüzey tabakasında bulunan başlatıcının sülfat ve esterin karboksilat gruplarının elektrostatik olarak kararlılığı sağlamasından daha önemli olduğunu gösterir [5].

4.3.2.8 Minimum Film Oluşum Sıcaklığındaki (MFFT) Değişim

Latekslerin film oluşturma özellikleri ile ilgili önemli bir ayırt edici özellik minimum film oluşum sıcaklıklarıdır. MFFT, lateks bozunmasına neden olan itici güçlerin bozunmaya direnç gösteren güçlere üstün geldiği andaki yaklaşık sıcaklığı gösterir. MFFT, polimerin camısı geçiş sıcaklığı ile doğrudan ilişkilidir ve yoğunlukla sulu ortamdaki lateks polimerinin T_g 'sine denk gelmektedir [2]. Bir emülsiyon polimerinin MFFT'sini belirleyen ana etkenler, kopolimer bileşimi, molekül ağırlığı ve polimerin çapraz bağ yoğunluğudur. Bunların yanı sıra tanecik boyutu, yardımcı monomer ve emülgatör gibi suda çözünür bileşiklerin de rol oynadığı bilinmektedir. Çoklu-faz polimer taneciklerinde ise, MFFT polimer morfolojisine bağlıdır. Lateksin kuruma koşulları da, suyun uzaklaşma hızını dolayısıyla MFFT'yi belirgin bir şekilde etkilemektedir [1],[113].

Bu çalışmada, başlangıçta reaktördeki başlatıcı oranının değiştirilmesinin sentezlenen VAc-DOM kopolimer latekslerinin MFFT'sini etkilemediği görüldü. (-5) – 13 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen MFFT analizinde, farklı başlangıç başlatıcı oranlarında sentezlenen tüm lateksler için, minimum film oluşum sıcaklığının 0 °C'nin altında olduğu (MFFT <0 °C) tespit edildi. Tüm kopolimer lateksler toplam monomer miktarı değiştirilmeden ve sabit bir komonomer oranında (VAc/DOM: 60/40, ağırlıkça) ve başlangıçtaki başlatıcı oranı hariç tüm sabit polimerizasyon koşullarında sentezlendiğinden, latekslerin MFFT'lerinin reaktördeki başlatıcı miktarındaki farklılık ve bu miktara bağlı olarak ortaya çıkan tanecik boyutundaki dar değişimden etkilenmemesi beklenen bir sonuçtur.

4.3.3 Kopolimer Filmlerin Özelliklerinin Belirlenmesi

Başlatıcının reaktördeki başlangıç oranı değiştirilerek sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksinin filmleri Bölüm 3.2.3.1'de anlatılan yöntem ile elde edildi.

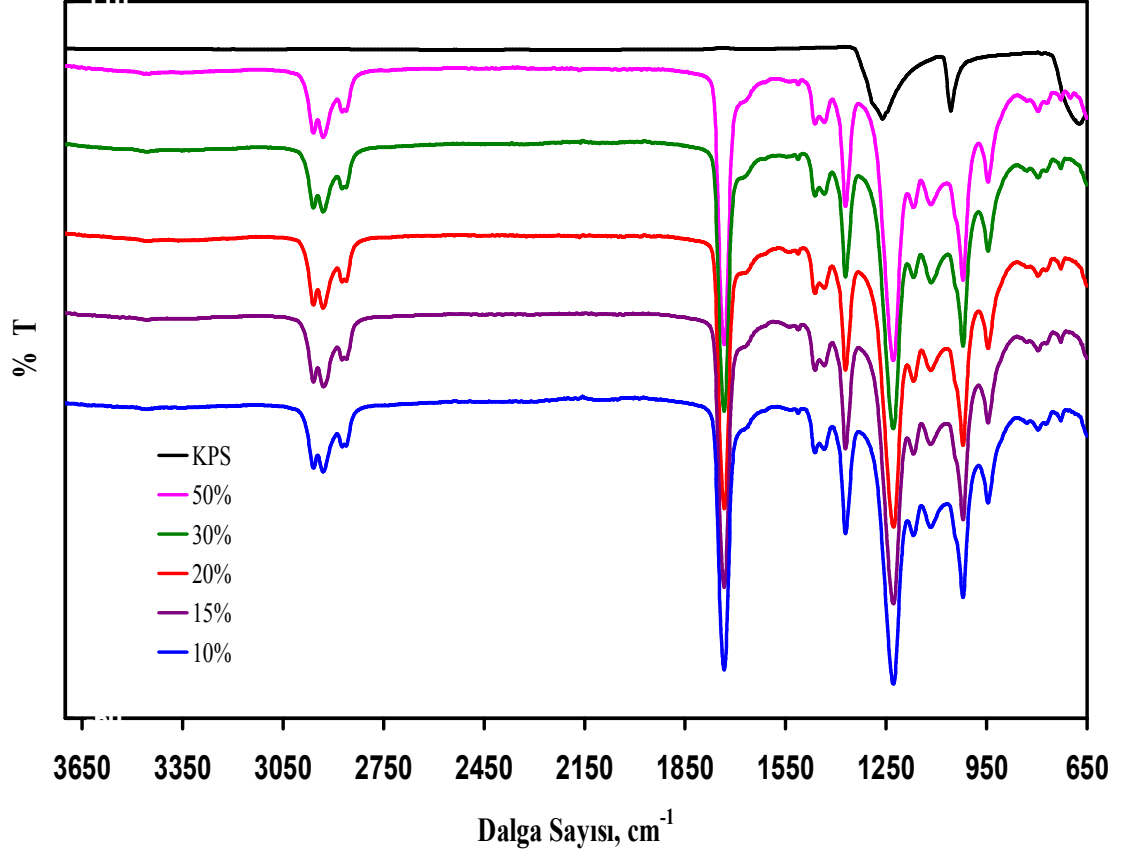
4.3.3.1 FTIR - ATR Analizi

Perkin Emler marka Spectrum One model FTIR spektrofotometresi ile ATR donanımı kullanılarak elde edilen filmlerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.14’de verildi.

Şekil 4.14’deki beş farklı başlangıç başlatıcı oranında sentezlenen VAc/DOM kopolimerlerinin spektrumları incelendiğinde; tüm spektrumlarda kopolimer yapıyı oluşturan iki ana monomer VAc ve DOM’un karakteristik bandlarının baskın olarak ortaya çıktığı saptandı. VAc ve DOM yapılarında bulunan $-\text{CH}_3$ grubuna ait asimetrik ve simetrik C-H gerilmesi çift bant olarak 2930 ve 2873 cm^{-1} ’de ve yine bu gruba ait C-H düzlem içi asimetrik ve simetrik eğilmeleri sırasıyla 1433 cm^{-1} (asetatı karakterize eden) ve 1371 cm^{-1} ’de görüldü. DOM monomerindeki alkil zincirlerindeki ve VAc polimerinin ana zincirindeki $-\text{CH}_2-$ grubuna ait bandlar; C-H gerilmesi çift bant şeklinde 2959 ve 2861 cm^{-1} ’de, C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi 1462 cm^{-1} ’de ve C-H düzlem dışı eğilmesi 727 cm^{-1} ’de belirlendi. Özellikle VAc’ in ester gruplarını karakterize eden $\text{C}=\text{O}$ gerilmesinin 1732 cm^{-1} ’de, asetat grubuna ait karakteristik C-O-C asimetrik gerilmesinin 1228 cm^{-1} ’de ve C-O-C simetrik gerilmesinin de 1115 ve 1020 cm^{-1} ’de ortaya çıktığı saptandı. Bunların yanı sıra, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}$ grubundaki C-H eğilme titreşimine ait band 1415 cm^{-1} ’de belirlendi.

Kopolimer latekslerin filmlerinden elde edilen Şekil 4.14’teki FTIR-ATR spektrumlarında etoksilatlı nonil fenol emülgatörleri ve reaktif surfaktan o-NMA’e ait karakteristik bandlar gözlenmedi. Bu sonuç, polimer ve bu moleküller arasındaki yüksek uyumdan dolayı polimer filmlerinin yüzeyinden kayda değer ölçüde emülgatör ve reaktif surfaktan göçünün olmadığını desteklemektedir [114]. Diğer taraftan, literatürdeki çalışmalar FTIR ile polimerizasyon başlatıcısı $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ’ın polimer yüzeyinde yer aldığını göstermektedir [114],[115]. Şekil 4.13’deki $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ spektrumunda, 1260 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} ve 673 cm^{-1} ’de ortaya çıkan üç temel band görüldü. Bu bandlar sırası ile sülfat gruplarının asimetrik gerilme, simetrik gerilme ve eğilme (asimetrik ve simetrik) bandlarıdır. Reaktördeki farklı başlangıç başlatıcı miktarlarında sentezlenen kopolimer filmlerinin FTIR-ATR spektrumlarında ise, 1260 cm^{-1} ’deki saf başlatıcıya ait band monomere ait güçlü bandlarla perdelendiğinden gözlenemezken diğer 1056 cm^{-1} ’deki gerilme bandının ise, kopolimer filmlerde $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ ’de 1020 cm^{-1} ’deki şiddetli bandta bir boyun olarak ortaya çıktığı belirlendi. Bu kopolimerlerin spektrumlarında,

700 cm^{-1} 'in altında kalan bölgede başlatıcı molekülüne ait bir band gözlenmedi. Toplam başlatıcı miktarı sabit kaldığından, başlangıçta reaktördeki başlatıcı miktarının değişmesinin kopolimer filmlerin FTIR-ATR spektrumlarında belirgin bir değişikliğe yol açmadığı saptandı.

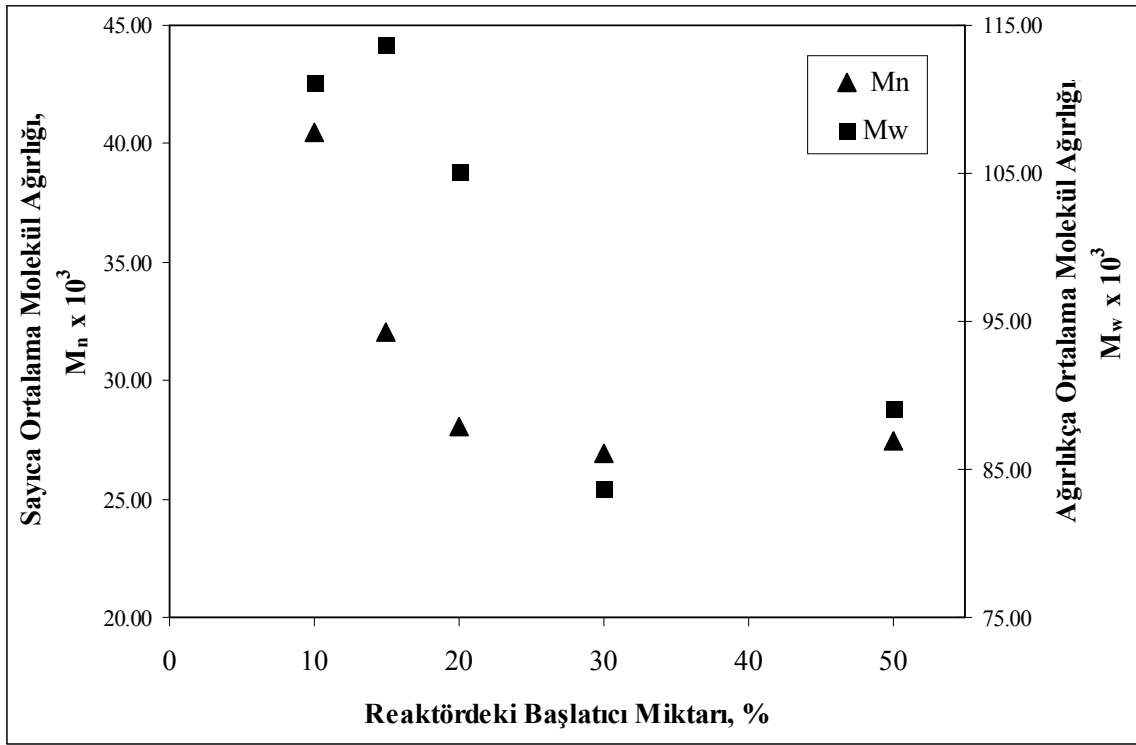


Şekil 4.14 Reaktördeki başlangıç başlatıcı miktarı değiştirilerek sentezlenen VAc-DOM kopolimer filmlerinin FTIR-ATR spektrumları

4.3.3.2 Molekül Ağırlıklarındaki ve Polidispersite Değerindeki Değişim

Şekil 4.15'de, reaktördeki başlangıç başlatıcı miktarındaki değişimin başlangıç monomer konsantrasyonu sabit tutularak sentezlenen VAc-DOM kopolimerlerinin molekül ağırlıkları üzerine etkisi verildi. Başlangıçta sulu fazda başlatıcı miktarının giderek artmasının, kopolimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıklarını ($\overline{M}_n$) ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarını ($\overline{M}_w$) azalttığı görüldü. Bu sonuç beklenen bir sonuçtur. Kopolimerizasyonun başlangıç aşamasında başlatıcı konsantrasyonunun artması, başlatıcının parçalanması ile oluşan serbest sülfat radikallerinin sayısını artırır ve daha çok sayıdaki taneciğin bir araya geleceği belirli bir dönüşümde daha çok zincir

başlatılır. Başlangıçta, monomer konsantrasyonu sabit tutulduğunda, her bir tanecik için giderek daha az monomer mevcut olur ve bu da düşük molekül ağırlıklı daha kısa polimer zicirlerinin oluşumuna sebebiyet verir [116],[117],[118]. Diğer bir açıdan, bu davranış lineer polimerler için tipiktir. Çünkü radikal konsantrasyonu, sonlanma hızı ve büyüyen radikalin kinetik zincir uzunluğu üzerine önemli etkiye sahiptir [119]. Başlangıçta sulu fazdaki başlatıcı konsantrasyonunun artması sulu fazdaki radikal sonlanmasını artırır, daha kısa zicirli polimerler oluşur ve molekül ağırlığı düşer. Düşük başlatıcı konsantrasyonunda ise, büyüyen sonlu zincir sayısı artar ve böylece sonlanma reaksiyonları daha az önemli olur. Bu sebeple, daha uzun zincirli polimerler oluşur ve yüksek molekül ağırlığı gözlenir [118],[120].



Şekil 4.15 VAc-DOM kopolimer filmlerinin molekül ağırlıklarının reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi

Başlangıçta başlatıcı miktarının reaktördeki oranının değiştirilmesi, kopolimerlerin polidispersite değerlerinde belirgin bir değişiklik göstermedi. Tüm kopolimer için polidispersite değerleri 2.74 – 3.75 arasında çeşitli değerler aldı.

4.3.3.3 Camsı Geçiş Sıcaklığındaki Değişim

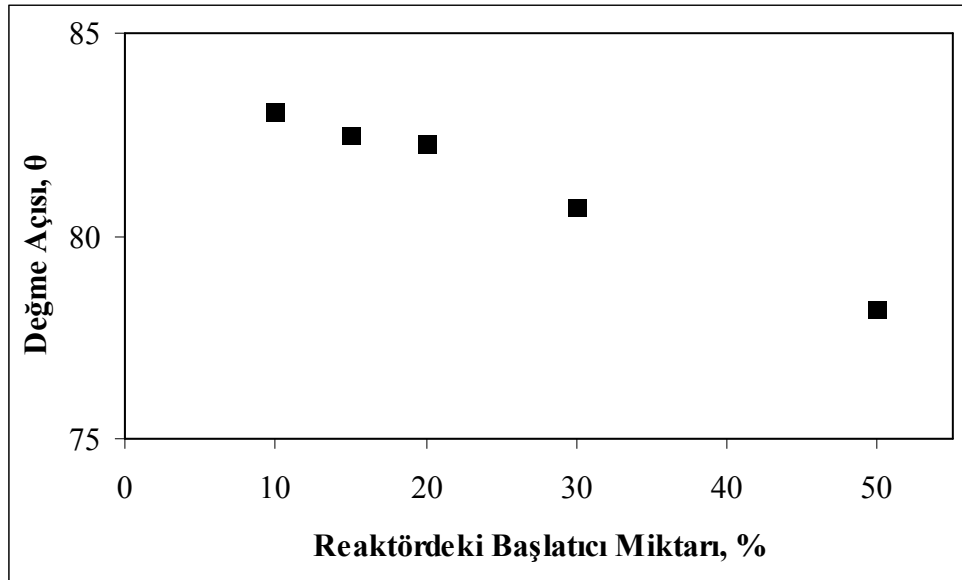
Camsı geçiş sıcaklığı, bir emülsiyon polimerini ve/veya kopolimerini ısısal olarak karakterize eden bir özelliktir. T_g , kopolimer zincirinin mikro-yapısı, zincir esnekliği, moleküler simetri ve uç gruplar nedeni ile oluşan moleküller arası kuvvetler ile ilişkilidir. Bir kopolimer filmin T_g 'si kopolimer bileşimindeki dağılımdan ve ortalama kopolimer bileşiminden etkilenir [1],[6].

Bu seride sentezlenen kopolimerlerin emülsiyon polimerizasyonunda tüm polimerizasyon bileşenlerinin toplam miktarları, bileşen türleri, kopolimer bileşimi ve kopolimer bileşimindeki dağılım sabit tutulduğundan, yalnız reaktördeki başlangıç başlatıcı miktarının değişmesinin kopolimerlerin T_g 'leri üzerine önemli bir etkide bulunmadığı saptandı. DSC analizleri sonucunda, bu serideki tüm kopolimer filmlere ait -12.3 ± 1 °C civarında tek T_g alanı gözlemlendi. Bu değere göre, yumuşak kopolimer filminin sentezlendiğini söylemek mümkündür. Ayrıca, DSC taramalarındaki bu tek T_g alanı, elde edilen yapının bir kopolimer olduğunu, polimer bileşimlerinin hepsinin birbiri ile ve emülgatör, reaktif surfaktan gibi diğer düşük molekül ağırlıklı bileşiklerle uyumlu olduğunu desteklemektedir [1],[114].

4.3.3.4 Değme Açısındaki Değişim

Polimer filmlerin yüzey serbest enerjilerinin (yüzey gerilimlerinin) analizi, uygulama sırasındaki ıslanabilirlik, yapıştırıcılık ve su iticilik gibi özelliklerini anlayabilmek için oldukça önemlidir. Değme açısı yöntemi, polimer filmlerin bu yüzey özelliklerini karakterize etmek için kullanılan tek genel yöntemdir. Bu yöntemde, sıvı polimer film üzerine düşürüldüğünde, film üzerinde tamamen yayılmıyorsa, film üzerinde damla şeklinde kalır. Bu sıvı damlası, hava ile çevrili polimer ve sıvı fazları arasındaki yüzeylerarası/yüzey gerilimlerinin (yüzey serbest enerjilerinin) sonucu olarak oluşan bir değme açısına (θ) sahiptir. θ 'nın belirlenmesinde en çok kullanılan suyun değme açısıdır. Polimer filmi düşük yüzey enerjisine sahip ise, su molekülleri ile polimer molekülleri arasındaki etkileşim suyun kendi molekülleri ile arasındaki etkileşiminden zayıf olacak ve polimer film ile yaptığı değme açısı artacaktır. Değme açısı, polimer filmlerin yüzey enerjileri hakkında bilgi vermesinin yanında film yüzeylerinin polaritesi

hakkında da bilgi verir. Değme açısının yükselmesi (su için), daha hidrofobik katı yüzeyinin oluştuğu anlamına gelir [6],[114].



Şekil 4.16 Suyun VAc-DOM kopolimer filmleri ile yaptığı değme açılarının reaktördeki başlatıcı miktarı ile değişimi

Şekil 4.16’da verilen suyun değme açıları goniometre yardımı ile oda koşullarında, farklı başlangıç başlatıcı oranlarında sentezlenen 5 farklı kopolimer lateksin filmleri kullanılarak elde edildi. Suyun kopolimer filmler ile yaptığı değme açılarının, reaktördeki başlatıcı oranının giderek artması ile 83° ’den 78° ’e doğru azaldığı görüldü. Suyun polimer film ile yaptığı değme açısının 0° - 30° olması oldukça hidrofilik yüzeylerin olduğu ve bu değerin 90° ’ye yaklaşması ise yüzeyin hidrofiliklik kuvvetinin giderek azaldığı anlamına gelir [114],[121]. Buna göre, tüm polimerizasyon bileşenlerinin toplam miktarları ve oranları sabit tutulup yalnız başlangıçta kullanılan başlatıcı miktarındaki oranın değiştirilmesi ile elde edilen kopolimer filmlerin düşük hidrofilik karakterde ve düşük yüzey enerjisine sahip olduğunu söylemek mümkündür. Bunun yanı sıra, değme açılarının reaktördeki başlatıcı miktarının artması ile azalması diğer karakterizasyon sonuçlarını desteklemektedir. Diğer koşullar sabit tutulduğundan, bu etki tanecik yüzeyinde bulunan SO_4^{-2} başlatıcı gruplarının miktarındaki farklılığın bir sonucudur. Reaktördeki başlatıcı miktarındaki oranın artması, tanecik yüzeyindeki iyonik sülfat gruplarının yoğunluğunu dolayısıyla filmlerin hidrofilik karakterini arttırdığından suyun bu filmlerle yaptığı değme açısında bir düşüşe neden olduğu saptandı. Bu sonuç, kopolimer lateks filmlerin ıslanabilirliğinin tanecik

yüzeyindeki hidrofilik sülfat iyonlarının varlığı ve de buradaki oranlarının artması ile artttığını ortaya çıkardı.

4.3.3.5 Suya Karşı Dirençteki Değişim

Kopolimer lateks filmlerinin suya karşı direnç analizleri, ASTM D870 standardına göre [80]; 48 saat 25 °C’de suyun içerisinde bekletildikten sonra 60 °C’de kurutulan filmlerin değerlendirilmesi sonucu yapıldı [80]. Bu süre sonunda kopolimer filmlerin ilk hallerini korudukları gözlemlendi. Filmlerin şeklinde bozulma, çatlaklar ya da pul pul dökülmelere rastlanmadı. Kopolimer latekslerin sentezinde reaktördeki başlangıç başlatıcı oranının değiştirilmesinin, filmlerin suya karşı gösterdikleri dirençte herhangi bir farklılığa yol açmadığı saptandı.

4.3.3.6 Sonuç

Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon yöntemi uygulanarak sentezlenen VAc-DOM kopolimerlerinin lateks ve film özellikleri üzerine başlangıçta reaktördeki başlatıcı miktarındaki değişimin etkisi incelendi. Başlangıçta reaktördeki başlatıcı miktarının ağırlıkça % 10’dan % 50’ye çıkması ile tanecik boyutunun küçülüp boyut dağılımının daraldığı görüldü. Başlangıçta başlatıcı miktarındaki artışın tanecik yüzeyindeki başlatıcıdan gelen iyonik sülfat gruplarının sayısını arttırdığı ve bunun lateks kararlılığını önemli derecede arttırdığı saptandı. Bu seride sentezlenen kopolimer lateksler ve bunların filmlerine uygulanan tüm karakterizasyon sonuçları değerlendirildiğinde, sonraki aşamada gerçekleştirilen kopolimerizasyon serilerinde reaktördeki başlangıç başlatıcı oranının ağırlıkça % 50 olarak kullanılmasına karar verildi.

4.4 Reaktördeki Başlangıç Reaktif Surfaktan, o-NMA Miktarındaki Değişiminin Poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) Lateksleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada kullanılan o-NMA, polimerleşebilen vinil grupları ve fonksiyonlu uç grupları olmak üzere iki farklı fonksiyonluluğa sahiptir. Bu haliyle yapı hidrofilik ve tamamen suda çözünebilen bir makromonomerdir. Emülsiyon polimerizasyonu sırasında vinil grupları bir komonomer gibi davranarak polimerizasyona katılırken diğer taraftan –NH ve –OH uç grupları sayesinde emülgatör gibi de davranabilmektedir. Suda

tamamen çözünen ve oligomerik yapıdaki bu reaktif surfaktan, monomerik NMA'nın kondenzasyonu ile üretildi. Monomerik NMA VAc'nin emülsiyon polimerizasyonlarında sıklıkla kullanılan bir komonomerdir ve reaktifliği VAc'ye göre oldukça yüksektir (r_{VAc} :0.055; r_{NMA} :9.0408) [11],[122]. Oligomerik yapı bu monomerin reaktifliğini düşürse bile, o-NMA'nın VAc'nin sulu ortamdaki emülsiyon polimerizasyonlarında oldukça reaktif olacaktır.

Reaktif NMA bileşiğinin emülsiyon polimerizasyonundaki davranışı diğer suda çözünen iyonik monomerler (AA ve MAA) ve reaktif surfaktanlar (surfmer) ile aynıdır. Suda çözünür ve reaktif bu bileşikler sentez süresince, ana monomerler ile kopolimerize olarak polimer taneciğine dahil olabilirler veya sulu fazda homopolimerize olarak suda çözünen polimer oluşturabilirler. Bu bileşikler kopolimerizasyona katılarak tanecik çekirdeğine ve/veya tanecik yüzeyine kimyasal olarak yerleşirken diğer taraftan homopolimerizasyon sonucu oluşan suda çözünür oligomerik/polimerik yapılar lateksin sulu fazında kalabilirler ve/veya tanecik yüzeyine fiziksel olarak adsorplanabilirler [122],[123],[124],[125],[126],[127],[128]. Lateks kararlılığını ve lateksin son özelliklerini doğrudan etkileyen lateks içerisindeki bu dağılımlarının kontrolünde, polimerizasyon ortamına verilmiş biçimleri çok önemli bir etkindir [122],[123],[125],[128],[129],[130],[131],[132]. Bunun yanı sıra bu bileşiklerin suda çözünürlük ve reaktivlik dereceleri diğer önemli etkenlerdir [122],[126],[127],[133].

Ana monomerlerle arasındaki büyük reaktivlik farkından dolayı ve lateks içindeki dağılımının kontrolü için, suda çözünen ve reaktif bir bileşik olan o-NMA reaksiyon ortamına yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi uygulanarak verildi [130],[131]. Bu çalışmanın ön denemeleri sırasında o-NMA yapısının yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu sisteminde reaktör veya ön emülsiyonda yer almasının hem polimerizasyon sırasında hemde elde edilen lateks özellikleri üzerinde önemli bir etki yarattığı görüldü. Bu ön denemelerden yola çıkarak, poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) kopolimerlerinin lateks ve film özellikleri üzerine reaksiyon başlangıcında reaktör ve besleme arasındaki o-NMA miktarı dağılımının etkisini incelemek için beş farklı polimerizasyon yapıldı (Bölüm 3.4.2 ve Şekil 4.7). Toplam polimerizasyon bileşimi miktarının ağırlıkça % 1.70'i olarak alınan toplam o-NMA miktarı tüm polimerizasyonlarda sabit tutuldu. Beş farklı polimerizasyon, ağırlıkça oranı % 3.25 olan

toplam noniyonik emülgatör miktarının % 25'inin reaktörde bulunduğu durumda, toplam o-NMA miktarının ağırlıkça % 0, % 25, % 50, % 75 ve % 100'ü başlangıçta reaktörde olacak şekilde gerçekleştirildi. o-NMA'nın bir kısmı başlangıçta reaktöre eklenip çekirdeklenme aşaması tamamlandıktan sonra, geri kalan kısmı polimerizasyon ortamına ön emülsiyonun içerisinde, sürekli ve kontrollü olarak verildi. Polimerizasyonların tamamlanmasının ardından, reaksiyonun başlangıcında reaktördeki o-NMA miktarındaki değişimin elde edilen latekslerin ve bu latekslerden elde edilen filmlerin özellikleri üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelendi.

4.4.1 Polimerizasyon Verimindeki Değişim

Teorik olarak ağırlıkça % 45 katı madde miktarında sentezlenen VAc-DOM kopolimer latekslerin, gravimetrik yöntemle elde edilen deneysel katı madde miktarları yaklaşık olarak % 43 oranında ve bu değerler kullanılarak hesaplanan polimerizasyon verimleri ise 95 ± 1 olarak bulundu. o-NMA'nın toplam miktarı değiştirilmeden reaksiyon başlangıcında reaktör ve besleme arasındaki dağılımının değişmesinin polimerizasyon verimini etkilemediği görüldü.

4.4.2 Kopolimerlerin Lateks Özelliklerinin Belirlenmesi

4.4.2.1 Ortalama Tanecik Boyutu ve Tanecik Boyut Dağılımındaki Değişim

Latekslerin tanecik boyut analizlerinin değerlendirilmesi polimerlerin molekül ağırlıklarında yapıldığı gibi farklı çeşitlerde olabilir. Lateks taneciklerinin sayısı önemli olduğunda sayıca ortalama tanecik boyutu (d_n), lateks taneciklerinin kütle veya hacmi önemli olduğunda kütlece veya hacimce ortalama tanecik boyutu (d_w veya d_v), lateks taneciklerinin yüzey alanı önemli olduğunda yüzey alanı ortalama tanecik boyutu (d_a) ve latekste ışık saçılmasına bağlı özellikler önemli olduğunda z-ortalama tanecik boyutu (d_z) diğer bir deyişle taneciklerin ortalama etkin çapı değerlendirmeye alınır. Çizelge 4.8'de, suda çözünen ve reaktif bir bileşik olan o-NMA'nın polimerizasyon ortamına verilmiş biçiminin diğer bir deyişle reaktör ve/veya beslemede yer almasının ve bu ikisi arasındaki miktar dağılımının değişmesinin VAc-DOM kopolimer latekslerin d_z , d_n , d_v ve tanecik boyut dağılımlarında meydana getirdiği farklılık verildi. Reaksiyon başlangıcında reaktöre reaktif o-NMA ilavesinin polimerizasyonun çekirdeklenme mekanizmasına ve

o-NMA'nın lateks içerisindeki dağılımına yaptığı etkinin daha iyi analiz edilebilmesi için, latekslerin tanecik boyut değerlendirmeleri d_z , d_n ve d_v olmak üzere üç farklı türde yapıldı.

Çizelge 4.7 VAc-DOM kopolimer latekslerinin ortalama tanecik boyutlarının ve tanecik boyut dağılımlarının reaktördeki reaktif o-NMA miktarı ile değişimi

Reaktördeki Reaktif o-NMA Miktarı, %	d_z , nm	d_n , nm	d_v , nm	Polidispersite
0	139.9	118.3	129.6	0.051
25	145.8	119.4	133.2	0.057
50	146.4	123.5	135.5	0.052
75	204.8	172.6	189.4	0.052
100	314.7	101.8	188.4	0.248

o-NMA gibi suda çözünür reaktif bir surfaktanın başlangıçta reaktörde yer almasının ve miktarındaki değişimin çekirdeklenme aşamasına etkisi latekslerin tanecik boyutlarındaki değişim ile incelenebilir. Reaktördeki surfaktan miktarı, son ürün lateksin tanecik boyutunu belirleyen en önemli parametredir [134]. Reaktif o-NMA'nın reaktöre ilavesi ve buradaki miktarının % 50 oranına kadar arttırılması ile latekslerin tanecik boyutlarında hafif bir artış olduğu görülsede, bu miktara kadar reaktöre o-NMA ilavesinin latekslerin tanecik boyutunu belirgin bir şekilde etkilediğini söylemek mümkün değildir. Az miktarda emülgatör varlığında (CMC'nin üzerinde) ve çekirdeklenme aşamasında kullanılan suda çözünenen reaktif yapıların miktarlarındaki değişimin tanecik boyutu üzerinde minimum bir etkiye sahip oluşu, homojen fazdaki çekirdeklenmenin önemsiz olduğunu gösterir [123]. Başka bir deyişle reaktördeki reaktif o-NMA oranının % 50'ye kadar çıkmasının latekslerin tanecik boyutunu çok fazla etkilememiş olması, bu reaktif surfaktanın tanecik çekirdeklenme prosesinde baskın ve ana lateks üreticisi (polimerizasyon loküsü) olmadığına kanıttır. Bu lateksler için, misel sayısını, tanecik sayısını ve dolayısıyla tanecik boyutunu belirleyen reaktif o-NMA değil, başlangıç formülasyonunda CMC'lerinin üzerinde ve sabit miktarda kullanılan

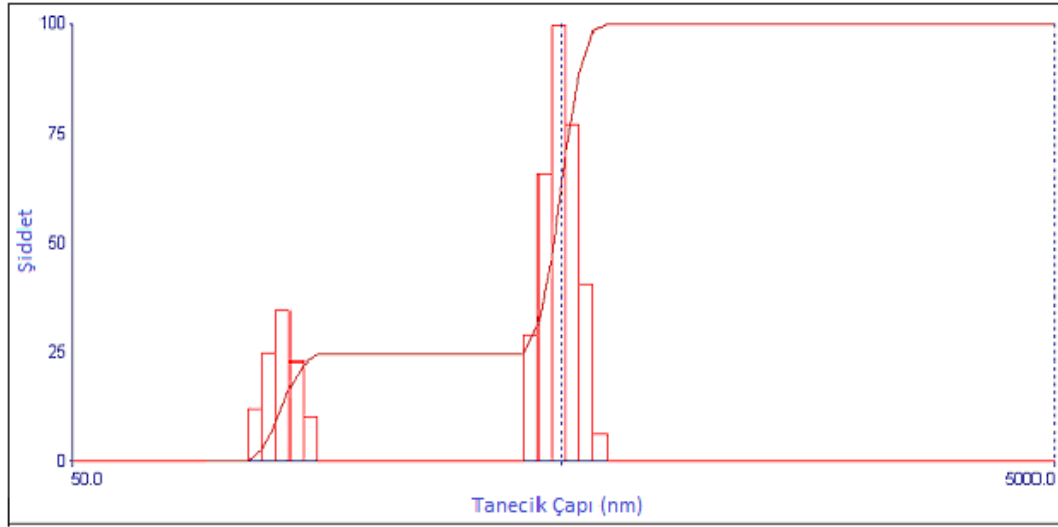
noniyonik emülgatör karışımıdır [130],[132]. Ayrıca, Çizelge 4.8'deki polidispersite değerleri, sentezleri sırasında kararlılığını koruyan ve herhangi bir koagülasyonun gözlenmediği bu üç lateksin tanecik boyut dağılımının dar olduğunu gösterdi ve bu lateksler için tanecik boyut analizlerinde monomodal eğriler elde edildi. Bu reaktif surfaktanın reaktörde yokluğunda veya az miktarda bulunduğunda koagülasyonun meydana gelmemesi, düşük miktarda homopolimerizasyon gerçekleştirdiğini ve polimerizasyon süresince etkin bir şekilde kopolimerizasyon eğiliminde olduğunu destekler [122],[127]. Reaktif o-NMA'nın toplam miktarı sabitken, çekirdeklenme aşamasında reaktördeki miktarı % 0, % 25 ve % 50 oranında değişirken geri kalan kısımları % 100, % 75 ve % 50 oranında beslemede yer almaktadır. Bu yarı-kesikli sistemin toplam monomer miktarının % 10'unun noniyonik emülgatör varlığında bir saat boyunca kesikli şekilde polimerleştirilmesi (çekirdeklenme aşaması) ile başlatılması, beslemeden önce çekirdeklenme ve büyüme fazlarını ayrılmış olur [91]. Bu durumda, başlangıç reaktör bileşimindeki reaktif surfaktan çekirdeklenme prosesinde baskın olurken, beslemedeki surfaktanların birincil fonksiyonu büyüyen tanecikleri kararlı kılmaktır [132]. Bu davranış latekslerin benzer tanecik boyutu ve dar dağılım göstermelerini de açıklar. Çekirdeklenme aşamasından sonra, büyüme prosesi boyunca reaksiyon ortamına eklenen oligomerik reaktif bileşik, var olan taneciklerin içine difüzlenebilir veya büyüyen taneciklerin yüzeyine graftlaşabilir ve/veya adsorplanabilir. Surfaktanın yüzeye yerleşmesi, tanecik yüzeyini flokülasyona karşı koruyarak taneciklerin emülsiyon polimerizasyonunda kararlılığını sağlar. Bu mekanizma dar tanecik dağılımını olduğu gibi taneciklerin büyümesini de açıklayabilir [116],[135].

Reaktif o-NMA'nın reaktördeki oranının % 75 beslemedeki oranının % 25 olduğu durumda sentezlenen lateksin ortalama tanecik boyutunda önemli ölçüde bir artış gözlemlendi. Bu lateksin dar tanecik boyut dağılımını koruduğu ve monomodal dağılım eğrisi verdiği belirlendi. Reaktörde kullanılan o-NMA miktarının % 75 oranına çıkması ile herhangi bir koagülasyon meydana gelmediyse de, latekste kremi bir görüntü ve lateks içerisinde kabuk parçaların varlığı saptandı. Tüm tanecik boyutu türlerinde gözlenen bu aşırı artış, prosesin başında, çekirdeklenme aşamasında suda çözünürlüğü yüksek ve çok reaktif o-NMA'nın konsantrasyonundaki artıştan kaynaklanır. Sulu fazda

o-NMA konsantrasyonunun artmasının suda çözünen $K_2S_2O_8$ parçalanmasını arttırması ile birlikte, sulu fazda çözünmüş reaktif o-NMA moleküllerinin serbest radikalleri yakalama ihtimali artar. Bu sonuç, sulu fazda o-NMA'nın çoğunun reaksiyona girdiği homojen çekirdeklenme mekanizmasını destekler ve çekirdeklenen birincil küçük taneciklerin sayısı artar [129],[136]. Ancak, sulu fazda konsantrasyonu artan reaktif surfaktan NMA birimleri homopolimerizasyon eğilimindedir ve sulu faz reaktif o-NMA'ya ait çok fazla suda çözünür polimer, oligomer veya blok segmentlerle doludur [122],[126],[127]. Bu durum, tanecik yüzeyindeki kararlılığı sağlayan o-NMA gruplarını azaltır. Sonuç olarak bu reaktif surfaktan, beslemedeki oranının düşmesinin de katkısıyla, çekirdeklenme aşamasında meydana gelen birincil taneciklerin büyüme aşamasındaki stabilizasyonunda yetersiz kalır [130]. Tanecik yüzeyinin yeterli miktarda surfaktan ile doymun olmadığı ve aglomerasyon kararlılığının azaldığı bu durum, besleme prosesi süresince meydana gelen sınırlı bir flokülasyon (koagülatif çekirdeklenme) ile sonuçlanır. Bu sınırlı flokülasyon ile tanecik boyutu artar. Bununla birlikte tanecik yüzey alanı azalıp taneciğin yüzey yük yoğunluğu arttığından tanecikler kararlılıklarını korurlar [125],[129],[134],[137].

Reaktif o-NMA'nın tamamının reaktörde yer aldığı koşulda sentezlenen lateksin gerek polimerizasyonu sırasında gerekse elde edilen üründe koagülasyon sonucu önemli miktarda çöken tanecik tespit edildi. Çizelge 4.8'de de görüldüğü gibi, bu lateksin tanecik boyut analiz sonuçları, bu seride sentezlenen diğer latekslerin tanecik boyut ve boyut dağılımı sonuçlarından tamamen farklı bir davranış gösterdi. Tamamıyla suda çözünen o-NMA reaktif bileşiğinin tamamının reaksiyon başlangıcında yer alması ile, yüksek d_z ve d_v değerleri ile birlikte çok belirgin olarak düşük bir d_n değeri ve oldukça geniş tanecik boyut dağılımı göze çarpmaktadır. Bunun da ötesinde, çalışılan cihazda çok modlu boyut dağılım (Multimodal Size Distribution: MSD) analizi yapıldığında, bu lateksin diğer latekslerden değişik olarak, farklı boyut dağılımına sahip iki grup tanecikten meydana geldiği görüldü (Şekil 4.17). Tanecik boyut analizlerinde ortaya çıkan bu farklılık, o-NMA'nın tamamının çekirdeklenme aşamasında bulunmasından kaynaklanan tanecik oluşumunda yarattığı etki ve polimerizasyon süresince davranışı ile açıklanabilir. Cihazın ışık saçılmasını esas alarak verdiği çok yüksek d_z değeri, tanecik boyut dağılımının da genişlemesine neden olan bir koagülasyonun sonucu olarak

ortaya çıkmıştır. Koagülasyon polimerizasyon sırasındaki kararlılığın bozulmasını gösterir. Reaktörün başlangıçta o-NMA ile doldurulması, bu reaktif bileşiğin su fazında çok hızlı reaksiyona girerek homopolimerik NMA ürünü vermesine neden olur [122]. o-NMA'nın taneciğe bağlanarak kararlılığı sağlamak yerine sulu fazdaki bu polimerlerin üretimi, köprüleme (bridging) flokülasyona neden olur [127],[138],[139]. Köprüleme flokülasyon, suda çözünen polimerlerin iki farklı polimer taneciği üzerine adsorplanmasıyla meydana gelir ve sonucunda koagülasyonun olması tanecik boyutunu arttırır [128]. Diğer latekslerden çok farklı olarak, çok düşük d_n , çok geniş tanecik boyut dağılımı ve bu geniş dağılımın farklı tanecik boyutuna sahip iki tanecik grubundan meydana gelişi ise, ikincil bir çekirdeklenmenin sonucu olabilir [134]. Bu ikincil çekirdeklenme için iki görüş ileriye sürülmektedir. Bunlardan birincisi; o-NMA'nın çekirdeklenme aşamasında su fazında polimerik yapı oluşturması ile, misel içi çekirdeklenme ihtimali artabilir ve bu polimerik yapılar ikinci bir tanecik çekirdeklenme loküsü olabilir (ortamdaki noniyonik emülgatörlerin yarattığı mislerin dışında). Böylece çekirdeklenen birincil taneciklerin sayısındaki artmanın beraberinde tanecik boyutu küçülebilecektir [116]. Başka bir deyişle, reaktörün o-NMA ile doldurulması ile özellikle bir önceki sentezlenen latekse göre hem d_n 'deki keskin düşüş hem de d_v 'deki hafif düşüş, reaktif o-NMA'nın çekirdeklenme prosesinde baskın olduğunu ve bir lateks üreticisi olarak misel sayısını arttırdığını gösterir [130],[132]. İkinci bir görüş ise, büyüme aşaması sırasında meydana gelebilecek bir ikinci çekirdeklenme olabilir. Novak derki: eğer tanecik yüzeyi surfaktan ile doymuş değilse besleme süresince flokülasyon veya ikinci çekirdeklenme gerçekleşir [140]. Bu ikinci çekirdeklenme, reaktif o-NMA'nın tamamının reaktörde bulunduğu çekirdeklenme aşamasında o-NMA'nın sulu fazda yüksek miktarda homopolimer oluşturarak tek misel üreticisi noniyonik emülgatörlerin ürettiği birincil taneciklerin ve buna ilaveten, besleme bileşiminde o-NMA yokluğunun büyüme aşamasındaki taneciklerin kararlılığına katkıda bulunmamasının bir sonucudur. Büyüme aşamasında ilave edilen besleme bileşimindeki noniyonik emülgatörler, tanecik yüzeyinde yeterli surfaktan katılımı olmayışından dolayı kararlılığı sağlanamamış bu birincil taneciklerin kararlılığına katkıda bulunmalarının yanısıra ikinci çekirdeklenme eğiliminde olabilirler. Bu ikinci çekirdeklenme ile çok sayıda yeni küçük tanecikler oluşur. Bu mekanizma, çok düşük d_n ve farklı boyutta iki tanecik grubundan meydana gelen geniş tanecik boyutunu açıklar [134].



Şekil 4.17 o-NMA'nın tamamının reaktörde bulunduğu durumda sentezlenen VAc-DOM kopolimer lateksinin MSD modundaki tanecik boyut dağılımı

4.4.2.2 Viskozitedeki Değişim

Reaktif o-NMA'nın reaktördeki başlangıç miktarı değiştirilerek sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksinin LV66 numaralı mil takılı Brookfield viskozimetresi kullanılarak 25 ± 1 °C'de elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.9'da verildi.

Çizelge 4.9'da da görüldüğü gibi, başlangıçta reaktör bileşimine reaktif o-NMA bileşiğinin dahil olması ve buradaki oranının % 50'ye kadar çıkartılması latekslerin viskozitelerinde hafif bir artışa sebep olurken, bu reaktif bileşiğin reaktördeki oranının % 75 olmasının viskoziteyi önemli ölçüde yükselttiği ortaya çıktı. o-NMA miktarının tamamının başlangıçta reaktörde olduğu durumda sentezlenen lateksin ise, viskozitesi çok yüksek olduğundan diğer latekslerin ölçüm koşullarında sonuç alınamadı. Ancak, Brookfield viskozimetresine takılı LV66 numaralı sipindilin sabit dönme hızı 3 rpm'e kadar düşürüldüğünde viskozite değeri okunabildi. Buna göre, bu seride sentezlenen tüm lateksler değerlendirildiğinde o-NMA'nın tamamının reaktörde bulunması ile en yüksek viskoziteye sahip lateksin sentezlendiğini söylemek mümkündür.

Reaktif o-NMA bileşiğinin reaksiyon başlangıcında reaktörde bulunması ve reaktördeki oranının artması ile VAc-DOM kopolimer latekslerinin viskozite davranışlarında ortaya çıkan değişim, reaktif o-NMA'nın suda çözünür polimer oluşumuna olanak sağlayan sulu fazda homopolimerleşme eğilimi ile açıklanabilir. Viskozite artışı sulu fazdaki bu

homo-polimerin hidrofilik uç gruplarının su molekülleri ile güçlü hidrojen bağı yapması sonucu ortaya çıkar [123]. Buna göre; reaktördeki o-NMA miktarı % 0–50 arasında değiştiğinde viskozite değişiminde hafif bir artışın gözlenmesi, sulu fazda polimerleşen o-NMA miktarının giderek artmasına rağmen reaktif o-NMA'nın baskın olarak kopolimerizasyona katıldığını destekler. o-NMA'nın reaktördeki oranı % 75 ve bunun üzerinde olduğunda gözlenen çok yüksek viskozite değerleri ise, reaktif o-NMA'nın kopolimerizasyona katılmak yerine sulu fazda homopolimerleşmesi sonucu yüksek miktarda suda çözünen polimerler oluşturduğunu ve reaktördeki miktarının artması ile de sudaki homopolimer miktarının da arttığını gösterir. Bunlarında ötesinde, o-NMA'nın tamamının reaktörde bulunduğu durumda sentezlenen latekste koagülasyon gözlenmesi ile yüksek viskozite arasında doğrudan bir ilişki vardır. Yüksek reaktiflikteki o-NMA'nın tamamının prosesin başında reaksiyona girmesi daha polimerizasyonun ilk aşamasında viskoziteyi arttıracaktır. Polimerizasyon sırasında viskozitenin çok yüksek oluşu reaksiyonun ısı ve kütle transferini zorlaştırır ve koagülasyona yol açar [123].

Çizelge 4.8 VAc-DOM kopolimer latekslerinin viskozitelerinin reaktördeki reaktif o-NMA miktarı ile değişimi

Reaktördeki o-NMA Miktarı, %	Viskozite, cP
0	238.8 ¹
25	267.6 ¹
50	274.5 ¹
75	1056.9 ^{1,3}
100	9878.7 ²

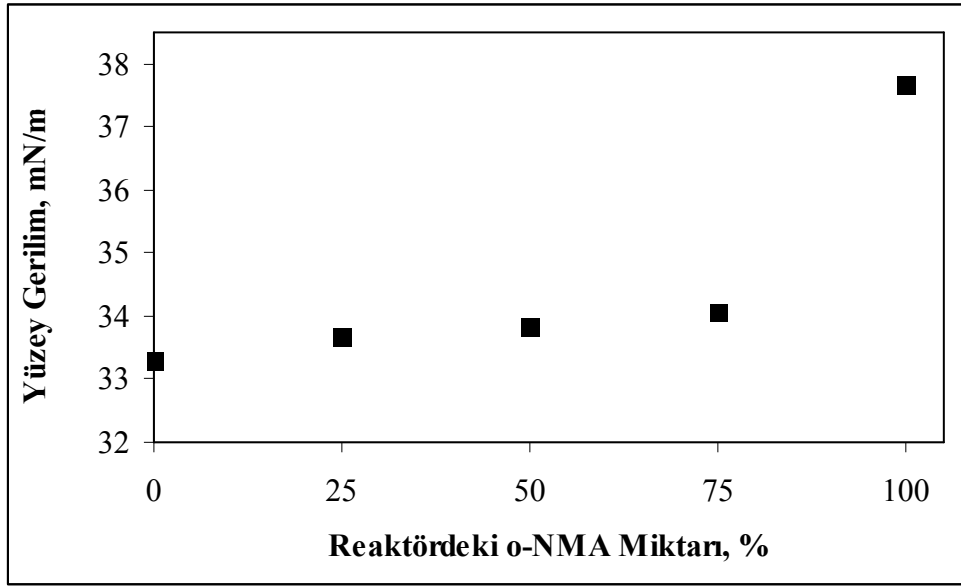
¹ Bu latekslerin viskoziteleri, LV66 milinin 20 rpm sabit dönme hızında ölçüldü.

² Bu lateksin viskozitesi, LV66 milinin 3 rpm sabit dönme hızında ölçüldü.

³ Bu lateksin 3 rpm sabit dönme hızında LV66 mili ile yapılan viskozite ölçümünün sonucu 3146.8 cP'dır.

4.4.2.3 Yüzey Gerilimindeki Değişim

Reaktördeki başlangıç o-NMA miktarı değişimi ile VAc-DOM kopolimer latekslerinin yüzey gerilimleri arasındaki ilişki Şekil 4.18'de verildi.



Şekil 4.18 VAc-DOM kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi

Reaktif o-NMA'nın toplam miktarı sabit tutulup, reaktördeki miktarı % 0 – 100 arasında değişik oranlarda olacak şekilde ve sabit emülgatör miktarı varlığında sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksin oda koşullarında ve halka koparılması yöntemi ile elde edilen yüzey gerilimlerinin 33.3 – 37.7 mNm⁻¹ arasında değiştiği belirlendi. Şekil 4.18'deki yüzey gerilim değerleri göz önüne alındığında, reaktöre o-NMA ilavesi ile kopolimerin yüzey geriliminin çok az arttığı, bu ilavenin % 75 oranına kadar yükseltilmesi ile de artışın kısmen devam ettiği görüldü. Reaktör o-NMA'nın tamamıyla doldurulduğunda elde edilen lateks için, yüzey gerilimi artışında belirgin bir sıçrama gözlemlendi. Daha önceki bölümde de bahsedildiği gibi, lateksin yüzey gerilimi su fazındaki serbest emülgatör miktarı ile doğrudan ilişkilidir ve bu miktardaki artış lateksin yüzey gerilimini azaltacak yönde etki eder (Bölüm 4.3.2.3). Buna göre, başlangıçta reaktördeki o-NMA oranının değişmesinin su fazındaki serbest emülgatör miktarını başka bir deyişle polimer taneciği yüzeyine adsorplanan emülgatör miktarını değiştirdiği görülür. Hidrofilik o-NMA bileşiğinin tanecik yüzeyine yerleşmesi hidrofilik emülgatör gruplarının tanecik yüzeyine adsorpsiyonunu engelleyip bu grupların su fazında olma ihtimalini arttırır. Şekil 4.18'deki yüzey gerilimi değişimi, o-NMA'nın reaktörde bulunmasının ve buradaki oranının artmasının tanecik yüzeyine yerleşen hidrofilik o-NMA'yı azalttığı sonucunu destekler. Ancak, bu azalma reaktördeki o-NMA oranı % 75 olana kadar çok etkili değildir ve bu, lateks taneciklerinin yüzeyinde ister kimyasal

bağlanma ile olsun ister fiziksel adsorplanma ile olsun hidrofilik o-NMA bileşiğinin yerleşmesinin baskın olduğunu gösterir. Reaktör % 100 oranında o-NMA içerdiğinde ise ortaya çıkan yüksek yüzey gerilimi değeri, emülgatör bileşiklerinin tanecik yüzeyine adsorpsiyonunun artarak su fazındaki miktarlarının azalmasının bir sonucudur. Bu sonuç, bu latekste reaktif bileşiğin tanecik yüzeyinde bulunmadığını gösterir. Ayrıca, bu latekste tanecik yüzeyine emülgatör adsorpsiyonunun baskın olmasına rağmen koagülasyon gözlenmesi, reaktif o-NMA'nın tanecik yüzeyinde olmasının VAc-DOM kopolimer lateks taneciklerinin kararlılığında önemli rol oynadığının bir göstergesidir.

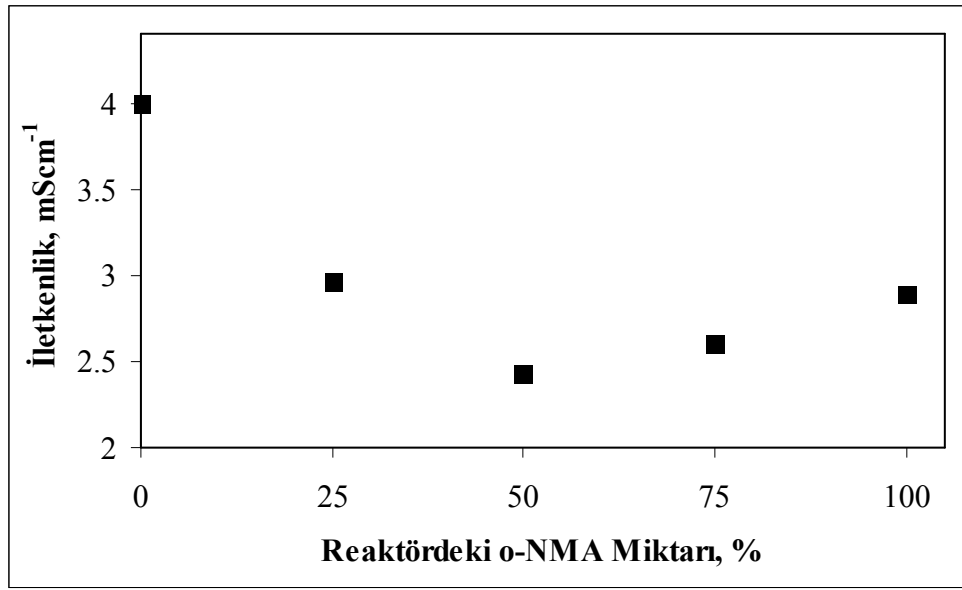
4.4.2.4 İletkenlikteki Değişim

Başlangıçta reaktördeki o-NMA oranındaki değişimin VAc-DOM kopolimer latekslerinin 20 ± 1 °C'de ölçülen iletkenlik değerleri üzerine etkisi Şekil 4.19'da verildi.

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, reaktörde o-NMA bulunmadığı durumda sentezlenen lateksin iletkenlik değerinin en yüksek olduğu, bu reaktif bileşiğin reaktöre % 50 oranına kadar ilavesinin iletkenlik değerinde önemli bir düşüşe ve reaktörde bu orandan daha fazla miktarda bulunmasının ise iletkenlik değerinde bir artışa sebep olduğu saptandı. Reaksiyon başlangıcında reaktördeki o-NMA oranının değişiminin kopolimer latekslerin iletkenlikleri üzerine yaptığı bu etki, su fazındaki çözünmüş iyon sayısındaki değişim ve serbest su miktarındaki değişim olmak üzere iki etken ile açıklanabilir. Bu iki parametre o-NMA'nın lateksteki dağılımının sonucu olarak ortaya çıkar. Tanecik yüzeyine hidrofilik o-NMA segmentlerinin yerleşmesi ve yerleşen segment miktarındaki artış tanecik yüzeyine adsorplanmış potasyum persülfat başlatıcısına ait yüklü grupların bir miktar sulu faza geçişine sebep olur. Bu durum iletkenlikteki artış ile sonuçlanır [104],[110].

o-NMA'nın tamamının beslemede bulunduğu yani reaktörde o-NMA bulunmadığı durumda ortaya çıkan yüksek iletkenlik, o-NMA'nın etkin bir şekilde tanecik yüzeyine yerleştiğini gösterir. Reaktöre o-NMA ilavesi ile iletkenlikte gözlenen belirgin düşüş, tanecik yüzeyinde o-NMA gruplarının ve dolayısı ile sulu faza geçen iyonik başlatıcı gruplarının azaldığı anlamına gelir. Yüzeyde o-NMA gruplarının azalması sonucu ortaya çıkan iletkenlikteki düşme davranışının, reaktördeki o-NMA oranı % 50 olana kadar devam ettiği görüldü. Ancak, reaktörde bu orandan daha fazla miktarda o-NMA

bulunmasının latekslerin iletkenliklerinde artışa sebep olduğu belirlendi. Reaksiyon başlangıcında reaktörde bu reaktif bileşiğin yüksek miktarda bulunması sonucu su fazında homopolimerleşme eğiliminin ve bunun sonucunda oluşan suda çözünür polimerlerin oluşumunun artması, o-NMA'nın reaktördeki oranı % 75 olduğunda gözlenen kremleşmeyi ve bu oranın % 100 olduğunda gözlenen koagülasyonu açıklar. Bu koloidal sistemlerin kararlılığını koruyamayış durumları, sistem içindeki serbest su miktarının artmasına sebebiyet verir ve bu miktarın artması ile de iletkenlik artar [109].



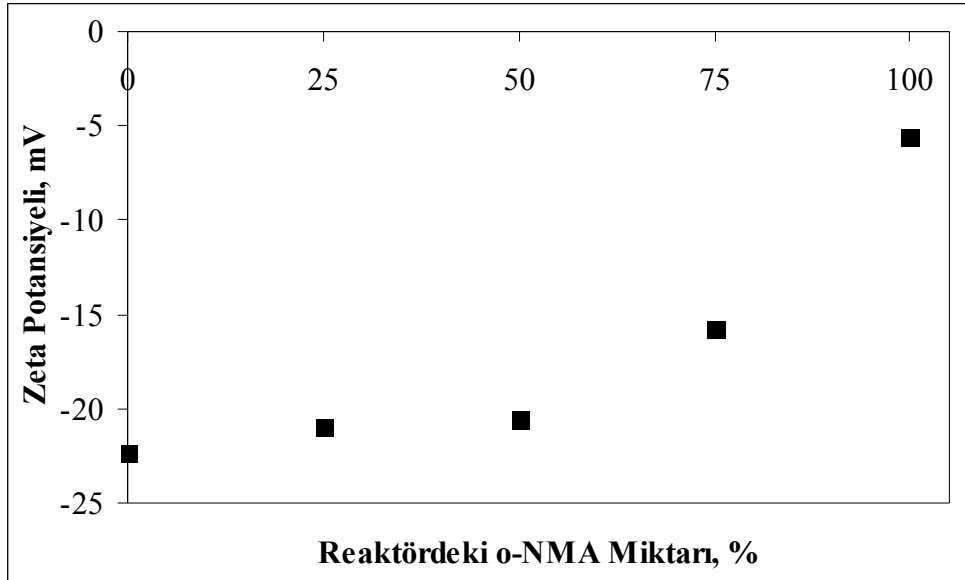
Şekil 4.19 VAc-DOM kopolimer latekslerin iletkenlik değerlerinin reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi

4.4.2.5 Zeta (ξ) Potansiyelindeki Değişim

Bölüm 4.3.2.5'de ayrıntılı olarak açıklanan ξ potansiyeli, dağılma ortamı ile bu ortamda dağılan taneciğe bağlı akışkanın hareketsiz (kararlı) tabakası arasındaki potansiyel farkıdır. Bu yüzden bu değer, tanecik yüzeyindeki yük yoğunluğuna ve taneciğin çevresindeki sulu kütlenin (aqueous bulk surrounding) yük derecesine bağlıdır. ξ potansiyel değerinin düşük olmasının iki sebebi olabilir. Tanecik yüzeyinde gereken miktardan daha az surfaktan olması veya tanecik yüzeyinin tamamen surfaktan ile doyduğu durumda sulu fazda çözünmüş surfaktan miktarının adsorplanan surfaktan miktarından daha fazla olmasıdır. Çünkü bu iki durumda da, tanecik yüzeyi ile çevresel ortam arasındaki potansiyel farkı azaltılır. ξ potansiyel değerinin yükselmesi ise tanecik

yüzeyine adsorplanan surfaktan miktarının sulu fazda çözünmüş miktarından daha fazla olduğu anlamına gelir [141].

Şekil 4.20, sabit noniyonik emülgatör miktarında sentezlenen VAc-DOM kopolimer latekslerinin ξ potansiyellerinin reaktördeki başlangıç reaktif surfaktan oranı ile değişimini göstermektedir.



Şekil 4.20 VAc-DOM kopolimer latekslerin zeta potansiyellerinin reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi

Elde edilen sonuçlar, VAc-DOM kopolimer lateks taneciklerinin negatif yüklü olduğunu gösterir. Bu kopolimer tanecikler için negatif yük, başlatıcının parçalanması sonucu oluşan sülfat ve ester yapının hidrolizi sonucu oluşan karboksilat gruplarının varlığından kaynaklanır. Noniyonik ve fonksiyonlu uç gruplara sahip reaktif surfaktanın reaktördeki başlangıç oranının artması ile lateks taneciklerin ξ potansiyellerinin azalması tanecik yüzeyi ile dispersiyon ortamındaki potansiyel farkının da giderek azaldığını gösterir. Suda çözünür o-NMA'nın başlangıçta sulu fazda yer alması ve burdaki miktarının artması o-NMA'nın sulu fazda homopolimerleşme eğiliminden dolayı sulu fazdaki NMA segmentlerinin miktarını arttıracaktır. o-NMA'nın çok yüksek başlangıç oranlarında ξ potansiyelinin çok fazla düşmesi o-NMA birimlerinin tanecik yüzeyine göre sulu fazda çok daha fazla miktarda olduğu anlamına gelir. Diğer bir deyişle ξ potansiyelinin düşmesi, tanecik yüzeyindeki yük miktarının azaldığını ve bundan dolayı, taneciklerin biraraya gelmesini ve flokülasyona uğramasını önleyecek itici kuvvetlerin azaldığını

gösterir [142]. Reaktörün başlangıçta reaktif o-NMA ile doldurulması sonucu elde edilen lateksin koagülasyona uğramasını bu çok düşük ξ potansiyeli değeri açıklar. Diğer taraftan başlangıçta o-NMA'nın reaktörde bulunmaması ve/veya reaktördeki oranının ancak % 50'ye kadar arttırılması sonucu yüksek ξ potansiyele sahip lateksler elde edildiği görüldü. Bu, reaktördeki o-NMA oranının azaltılması ile ve özellikle reaktörde bulunmadığı durumda o-NMA'nın sulu faz yerine tanecik yüzeyinde bulunma miktarının arttığını gösterir. Buna göre, o-NMA'nın reaktördeki oranı azaltılarak veya tamamı beslemede kullanılarak taneciğin yük yoğunluğu dolayısıyla taneciklerin biraraya gelmesi sonucu oluşan flokülasyon ve/veya koagülasyona karşı dirençleri arttırılabileceği sonucu çıkar.

4.4.2.6 Donma-Çözülme Kararlılığındaki Değişim

Noniyonik ve reaktif o-NMA'nın toplam miktarı sabit tutulup, reaktördeki başlangıç oranı değiştirilerek sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksin donma-çözülme kararlılığı analizi belirlenen 5 çevrimlik bir zaman periyodunda (Bölüm 4.3.2.6) gerçekleştirildi. Lateksler arasında koagülasyon görülen lateks bu analizde, koagüle olan kısım süzülerek ayrıldıktan sonra kullanıldı. Bu periyot süresince, latekslerin donma-çözülme çevrimlerine direnç gösterdikleri, kararlılıklarını koruyarak lateks biçimlerinde herhangi bir değişikliğin meydana gelmediği görüldü.

4.4.2.7 İyonik Güce Karşı Dirençteki Değişim

Başlangıçta reaktördeki o-NMA oranı değiştirilerek sentezlenen beş farklı kopolimer lateksin farklı iyonik güce sahip elektrolit çözeltilerine karşı gösterdiği direnç, ekleme anında, eklemekten bir hafta sonra ve eklemekten 3 ay sonra olmak üzere latekste herhangi bir çökme ve/veya faz ayrımı olup olmamasına bakılarak incelendi. Lateksler arasında koagülasyon görülen lateks bu analizde, koagüle olan kısım süzülerek ayrıldıktan sonra kullanıldı. Beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksinin farklı değerlikte iyon içeren ve değişik konsantrasyonda hazırlanmış elektrolit çözeltilerine karşı kararlılık davranışları Çizelge 4.10'da verildi.

Çizelge 4.9 VAc-DOM kopolimer latekslerinin iyonik güce karşı dirençlerinin reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi

Tuz	Konsantrasyon (M)	Reaktördeki o-NMA Miktarı, %														
		0			25			50			75			100		
		Süre, hafta			Süre, hafta			Süre, hafta			Süre, hafta			Süre, hafta		
		0	1	12	0	1	12	0	1	12	0	1	12	0	1	12
NaCl	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	0.5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	1.0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
CaCl ₂	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
AlCl ₃	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	0.5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	1.0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Na ₂ SO ₄	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Na ₃ PO ₄	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

* + : kararlılığını korudu,

- : kararlılığını koruyamadı, çökme ve/veya faz ayrımı var.

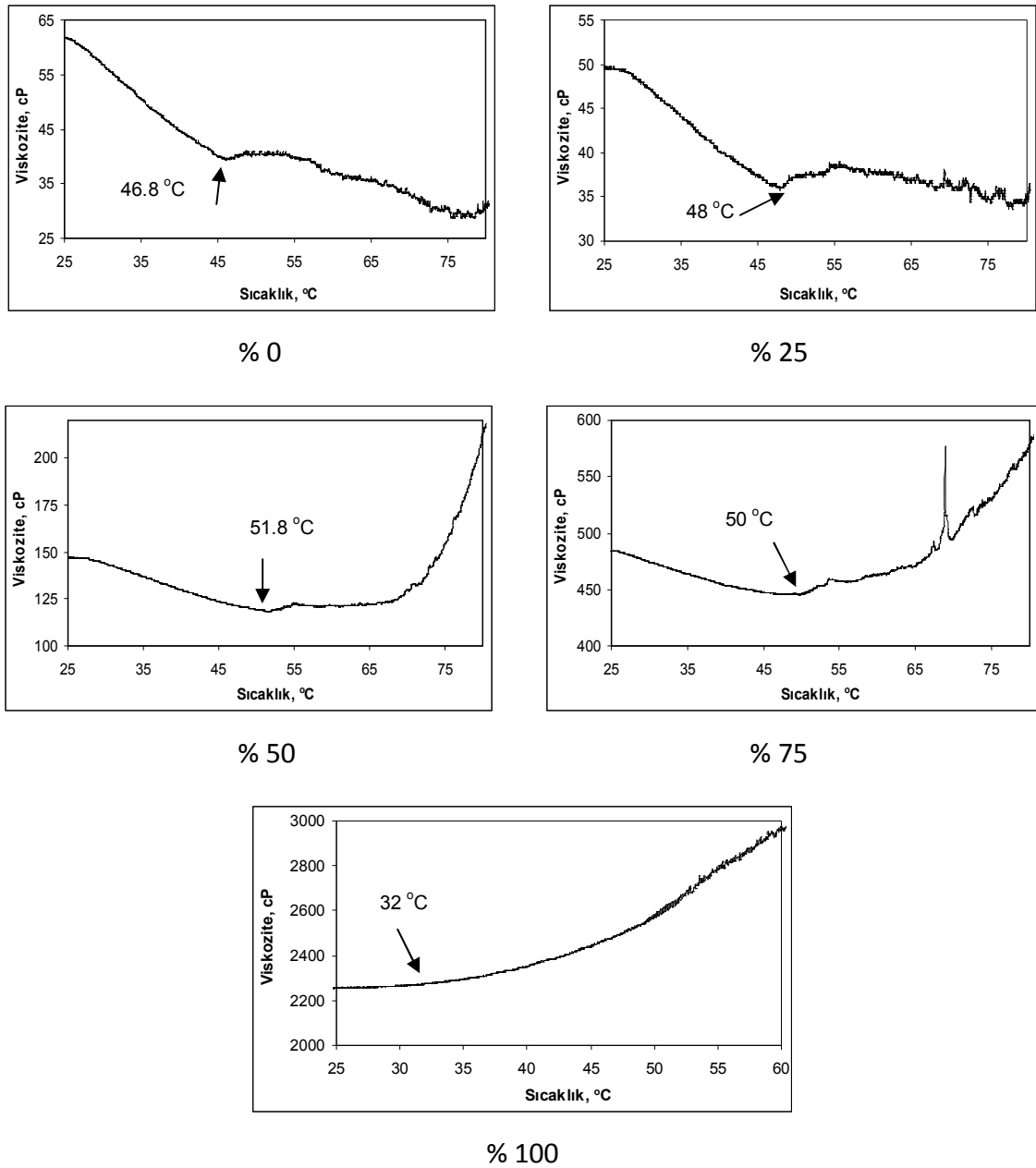
Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi, bu seride sentezlenen beş farklı lateksin tamamı elektrolit çözeltilerine karşı aynı davranışı gösterdi. Buna göre, VAc-DOM kopolimer latekslerinin iyonik güce karşı kararlılıklarının o-NMA'nın toplam miktarı sabit tutulmak şartıyla reaktördeki oranının değişmesinden etkilenmediğini söylemek mümkündür. Çünkü latekslerin elektrolitlere karşı kararlılıkları, NMA seviyesine bağlıdır. Tanecik yüzeyinin iyonik gruplar yerine o-NMA gibi noniyonik ve hidrofilik bir reaktif surfaktan ve/veya noniyonik emülgatörlerle kaplanması elektrolitlere karşı direnç gösterir [123],[126]. Ancak, eklenen elektrolitin taşıdığı iyon türü ve yükü de latekslerin

koagülasyona karşı gösterdikleri direnci belirleyen unsurlardır [6]. Çizelge 4.10'daki analiz sonuçlarına bakıldığında, latekslerin tüm düşük konsantrasyonlu elektrolitlere karşı kararlılıklarını koruduğu görüldü. Buna karşın, yükü fazla olan iyonları içeren elektrolit çözeltilerinin konsantrasyonlarının artması ile artan iyonik şiddete karşı latekslerin direnç gösteremedikleri gözlemlendi.

4.4.2.8 Sıcaklığa Karşı Dirençteki Değişim

VAc-DOM kopolimer latekslerinin sıcaklığa karşı dirençleri viskozimetrik yöntemle incelendi. Tüm lateksler için aynı LV SC4-31 mili her latekse göre uygun sabit dönme hızında kullanılarak, lateks viskozitelerinin sıcaklık artışı ile değişimleri 25 – 80 °C sıcaklık aralığında incelendi. Lateksler arasında koagülasyon görülen lateks bu analizde, koagüle olan kısım süzülerek ayrıldıktan sonra kullanıldı. o-NMA'nın beş farklı başlangıç oranında sentezlenen latekslerin viskozite-sıcaklık grafikleri Şekil 4.21'de verildi. Sıcaklık artışı ile viskozitede meydana gelen düşüş beklenen bir davranıştır. Elde edilen viskozite-sıcaklık grafiklerinde, latekslerin bu viskozite davranışlarının değişmeye başladığı sıcaklıklar belirlendi. o-NMA'nın tamamının reaktörde bulunduğu durumda sentezlenen lateks hariç diğer tüm latekslerin birbirine yakın sıcaklıklarda viskozite davranışlarını değiştirdikleri tespit edildi. Bu lateksler için davranış değişikliği 47 – 52 °C'ki bir sıcaklıkta meydana gelirken, reaktördeki o-NMA oranı % 100 olan lateks için bu sıcaklığın 32 °C'a kadar düştüğü görüldü. Bu sıcaklıklar latekslerin koloidal kararlılıklarında ilk değişikliklerin meydana geldiği sıcaklıklardır. Bu sıcaklıklardan sonraki viskozite davranışları da koloidal kararsızlığın oluşumu hakkında bilgi verir. Reaktörde o-NMA bulunmadığı durumda sentezlenen lateksin sıcaklığa karşı en dirençli lateks olduğunu söylemek mümkündür. Bu latekslerin davranış değiştirmeye başladıkları sıcaklıktan sonra bile, artan sıcaklıkla birlikte bir miktar viskozite artışı olmasına rağmen, viskozitesindeki azalma hafif inişli çıkışlı olan değişimi göstermeye devam etti. Ancak, reaktöre ilave edilen o-NMA miktarının artması ile, latekslerin viskozite davranışlarının ilk değişmeye başladığı sıcaklıktan sonra viskozite değişiminde meydana gelen belirgin iniş çıkışlar, durağanlıklar ve artışların gözlenmesi sıcaklığa karşı gösterilen direncinde giderek düştüğünü gösterdi. Özellikle o-NMA'nın çok yüksek oranda reaktörde bulunduğu durumlarda sentezlenen latekslerde görülen sıcaklık artışı ile viskozitedeki belirgin artış koloidal dengenin bozulup flokülasyonun meydana

gelmesinin bir sonucudur [1]. Viskozitedeki belirgin artışın meydana geldiği sıcaklık ne kadar düşükse, bu o lateksin sıcaklığa karşı direncinin o kadar az olduğu anlamına gelir.



Şekil 4.21 VAc-DOM kopolimer latekslerin viskozite - sıcaklık grafiklerinin reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi

4.4.2.9 Minumum Film Oluşum Sıcaklığındaki (MFFT) Değişim

Başlangıçta reaktördeki reaktif o-NMA bileşiğinin oranının değiştirilmesi ile sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksinin MFFT analizi (-5) ila 13 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Tüm lateksler için minumum film oluşum sıcaklığının 0 °C'nin altında olduğu (MFFT <0 °C) tespit edildi. Tüm kopolimer latekslerin sentezinde o-NMA

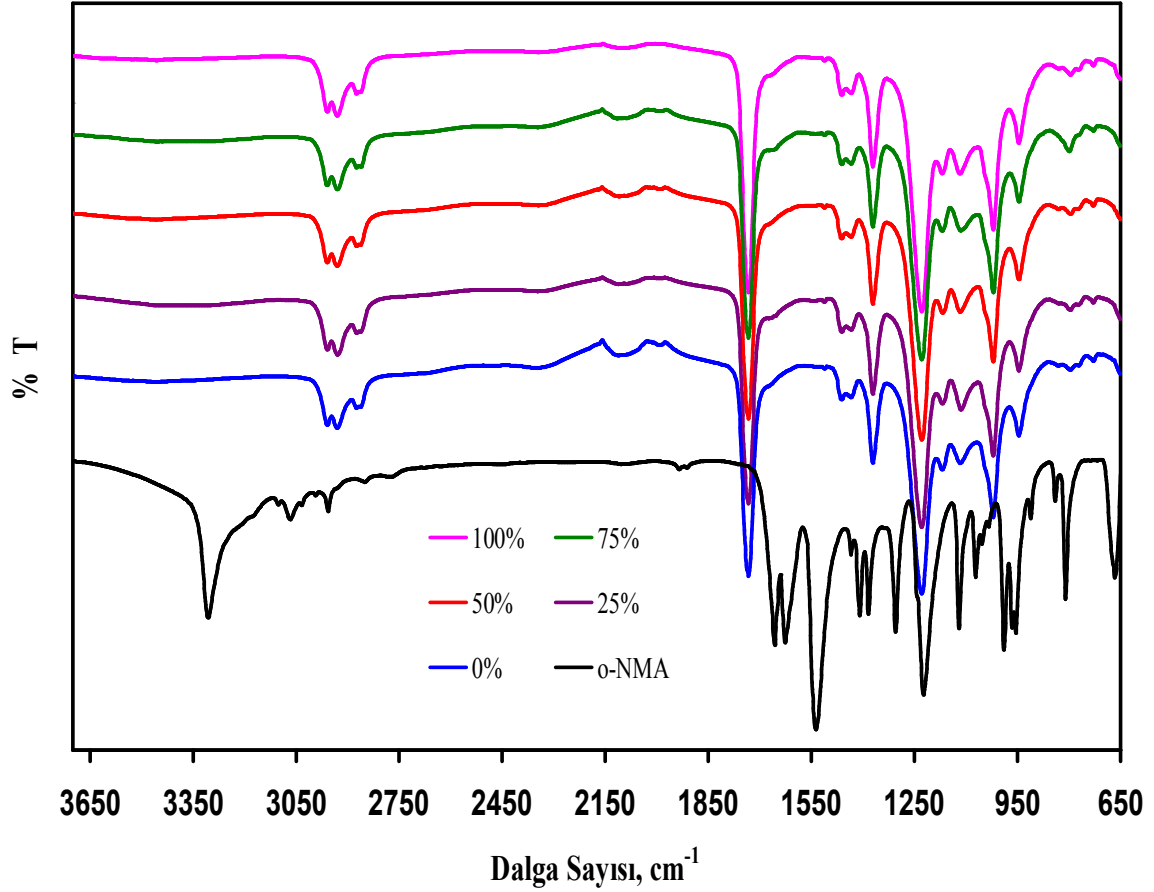
bileşiminin toplam miktarının sabit tutulması, toplam monomer miktarı değiştirilmeden sabit bir komonomer oranının (VAc/DOM: 60/40, ağırlıkça) kullanılması, sabit polimerizasyon koşullarının uygulanması ve bu lateksler için film oluşturma koşullarının aynı olması sebebiyle, reaktördeki o-NMA miktarındaki farklılığın latekslerin MFFT'lerini değiştirecek bir etki yaratmadığı görüldü.

4.4.3 Kopolimer Filmlerin Özelliklerinin Belirlenmesi

Reaktif o-NMA'nın reaktördeki başlangıç oranı değiştirilerek sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksinin filmleri Bölüm 3.2.3.1'de anlatılan yöntem ile elde edildi. o-NMA'nın reaktördeki oranının % 100 olduğu durumda sentezlenen lateksin, koagüle kısmı süzülerek ayrıldıktan sonra filmi oluşturuldu ve tüm karakterizasyonlarında bu film kullanıldı.

4.4.3.1 FTIR - ATR Analizi

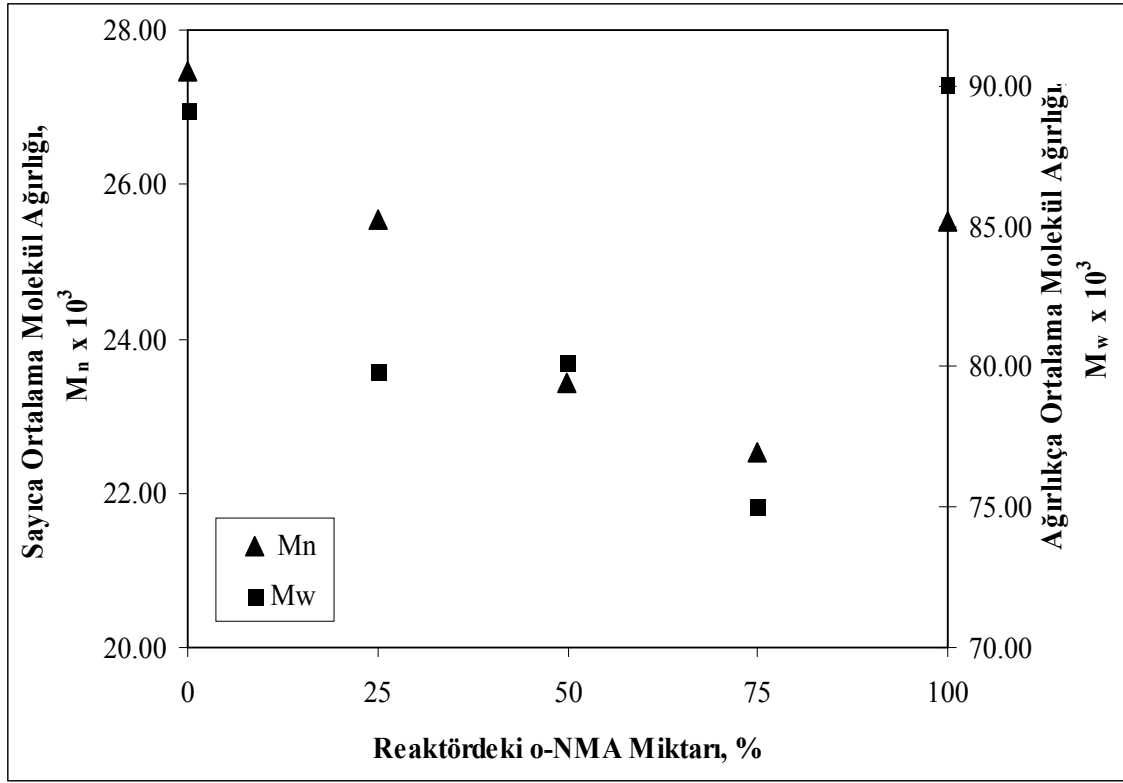
Beş farklı başlangıç o-NMA oranında sentezlenen VAc/DOM kopolimer filmlerinin ve o-NMA bileşiminin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.22'de verildi. Toplam o-NMA miktarı sabit tutularak sentezlenen bu kopolimer filmlerin FTIR-ATR spektrumlarında, yalnız başlangıçta reaktördeki o-NMA oranının değişmesi ile belirgin bir farklılık gözlenmedi. Ayrıca, tüm film spektrumlarında kopolimer yapıyı oluşturan iki ana monomer VAc ve DOM'un karakteristik bandlarının baskın olarak ortaya çıktığı saptandı (Bölüm 4.3.3.1). bu spektrumlarda o-NMA'ya ait karakteristik bandlar (Bölüm 4.1.1) görülmedi. Özellikle kullanılan reaktif o-NMA miktarının ana monomer miktarlarına göre oldukça az oluşu (ağırlıkça; VAc: % 23.8, DOM: % 15.9, o-NMA: % 0.8) sebebiyle, o-NMA'nın bazı karakteristik bandlarının baskın ana monomer bandları tarafından perdelendiği sonucunu destekler. Bunun da ötesinde, kopolimer film spektrumlarında o-NMA bandları gözlenmeyişi, polimer filmlerinin yüzeyinden kayda değer ölçüde o-NMA reaktif surfaktan göçünün olmadığına göstergesidir. Bu durum, kopolimer ve o-NMA molekülleri arasındaki yüksek uyumun sonucudur [114].



Şekil 4.22 Reaktördeki başlangıç o-NMA oranı değiştirilerek sentezlenen VAc-DOM kopolimer filmlerinin FTIR-ATR spektrumları

4.4.3.2 Molekül Ağırlıklarındaki ve Polidispersite Değerindeki Değişim

Şekil 4.23’de, reaktördeki başlangıç o-NMA miktarındaki değişimin VAc-DOM kopolimerlerinin molekül ağırlıkları üzerine etkisi verildi. Reaktif o-NMA’nın reaktördeki ağırlıkça oranı % 0 ila % 100 olacak şekilde sentezlenen beş farklı kopolimer lateksin $\bar{M}_n$ değerlerinin 2.27×10^4 ile 2.74×10^4 arasında ve $\bar{M}_w$ değerlerinin ise 7.50×10^4 ile 9.01×10^4 arasında olduğu bulundu. Ayrıca, kopolimerlerin polidispersite değerlerinin 3.14 ila 3.54 olduğu tespit edildi. Reaktördeki başlangıç o-NMA oranı ağırlıkça % 0’dan % 75 olana kadar sentezlenen latekslerde bu değerde önemli bir farklılık gözlenmezken o-NMA oranının % 100 olması ile polidispersite değerinin bir miktar arttığı ve tüm latekslerin polidispersite değerleri arasında en büyük değeri (3.54) aldığı görüldü.



Şekil 4.23 VAc-DOM kopolimer filmlerinin molekül ağırlıklarının reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi

Şekil 4.23’de görüldüğü gibi, sabit başlangıç monomer konsantrasyonu ve sabit başlangıç başlatıcı konsantrasyonunda sentezlenen bu kopolimerlerin $\overline{M}_n$ ve $\overline{M}_w$ değerlerinin reaktördeki başlangıç o-NMA miktarına bağlı değişiminin benzer olduğu saptandı. Reaktif o-NMA gibi polimerleşebilen makromonomerin, büyüyen kopolimer zincirine katılmasının kopolimer taneciğinin molekül ağırlığında artışa sebep olacağı düşünülmektedir [116]. Buna göre, reaktif o-NMA’nın reaktörde bulunmadığı diğer bir deyişle tamamının beslemede yer aldığı kopolimerizasyonda reaktif surfaktanın kopolimer zincirine katıldığını söylemek mümkündür. Bu kopolimer için elde edilen her iki molekül ağırlığı diğerlerine göre daha yüksektir. Ancak, o-NMA’nın başlangıçta reaktöre ilavesi ve ilave edilen miktarın giderek arttırılması ile kopolimerlerin molekül ağırlıklarındaki belirgin düşüş yüksek miktarda oligomer varlığının bir sonucudur [5]. Reaktif o-NMA’nın reaksiyon başlangıcında sulu fazda olması kopolimerizasyona katılmak yerine homopolimerleşerek suda çözünür düşük molekül ağırlıklı polimer oluşumunu arttıracaktır [126],[128]. o-NMA’nın başlangıçta sulu faza ilavesi ve sulu fazdaki oranının % 75’e kadar çıkarılması ile molekül ağırlıklarında gözlenen düşüşün

giderek artması sulu fazda düşük molekül ağırlıklı polimer oluşumunda giderek arttığını gösterir. Bu davranışın aksine, reaktif o-NMA'nın tamamının reaktörde olduğu durumda sentezlenen kopolimer için elde edilen yüksek molekül ağırlıkları özellikle $\overline{M}_w$ 'da gözlenen çok belirgin artışın, köprüleme flokülasyonun (bridging flocculation) bir sonucudur. Çünkü reaksiyon başlangıcında yüksek miktarda reaktif o-NMA'nın sulu fazda olmasının ve bu nedenle oluşan yüksek miktardaki suda çözünür NMA homopolimer varlığının, lateksin koloidal kararlılığını koruyamayıp taneciklerin bir araya gelerek çökmesine sebep olduğu tespit edildi. Bu olay, tanecik başına düşen kopolimer zincir sayısını dolayısı ile kopolimer taneciğinin molekül ağırlığını artırır [130]. Buna göre, reaktif o-NMA'nın tamamının başlangıçta reaktörde bulunduğu durumda sentezlenen lateks için elde edilen yüksek molekül ağırlığı değerleri köprüleme flokülasyonun bir sonucudur.

4.4.3.3 Camsı Geçiş Sıcaklığındaki Değişim

VAc homopolimerinin T_g değeri 28 °C ile 31 °C arasında değişir [143] ve bu değerde PVAc'nin sentez prosesine göre değişiklik meydana gelebilir. DOM monomeri homopolimerleşmez ancak VAc monomeri ile kopolimerizasyona katılabilir. Kopolimer zincirinde uzun alkil zincirlerine sahip DOM birimlerinin varlığı, PVAc'nin T_g değerinde önemli bir düşüş meydana getirir. NMA homopolimerinin T_g değeri ise 165 °C'dir. Buna göre, o-NMA birimlerinin kopolimer zincirine katılımı ile VAc-DOM kopolimerlerinin T_g değerlerinde bir artışın meydana gelmesi mümkün olabilir. Bu seride sentezlenen beş farklı kopolimerin herbiri için tek T_g değeri saptandı ve bu değerlerin reaktördeki o-NMA oranı ile değişimi Çizelge 4.11'de verildi. Başlangıçta reaktördeki o-NMA oranının değiştirilmesinin kopolimerlerin T_g 'leri üzerinde önemli bir etki yaratmadığı ve T_g değerlerinin yaklaşık olarak (-12.5) $\pm$ 2 °C civarında olduğu belirlendi. T_g değerlerinde belirgin bir farklılığın ortaya çıkmamış olması, tüm kopolimerler için toplam o-NMA miktarının sabit ve bu miktarın toplam polimerizasyon bileşenlerinin yalnız % 1.7'si (ağırlıkça) olmasının bir sonucudur. Buna rağmen, o-NMA'nın tamamının beslemede olduğu durumda sentezlen kopolimer için en yüksek T_g değerinin gözlenmesi, kopolimer zincirine en yüksek o-NMA katılımının olduğunu gösterir. Başlangıçta reaktöre reaktif o-NMA ilavesinin ise T_g değerinde meydana getirdiği kısmi azalma ise

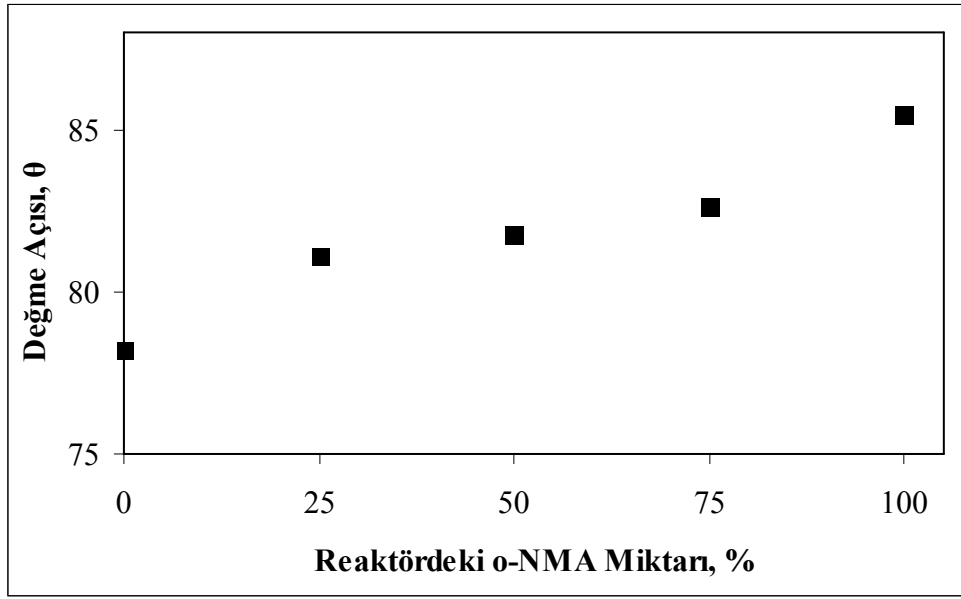
oligomerlerin varlığı ile açıklanabilir. Düşük molekül ağırlıklı polimerler plastikleştirici olarak davranır ve T_g değeri düşer [2].

Çizelge 4.10 VAc-DOM kopolimer latekslerinin T_g değerlerinin reaktördeki reaktif o-NMA oranı ile değişimi

Reaktördeki o-NMA oranı, %	T_g °C
0	-10.6
25	-14.5
50	-13.5
75	-11.9
100	-11.6

4.4.3.4 Değme Açısındaki Değişim

Farklı başlangıç reaktif surfaktan oranlarında sentezlenen kopolimerlerin filmleri üzerine damlatılan su damlalarının goniometre yardımı ile oda koşullarında belirlenen değme açıları Şekil 4.24’de verildi. Suyun kopolimer filmler ile yaptığı değme açılarının, reaktördeki o-NMA oranının artması ile 78° ’den 85.5° ’ye doğru giderek arttığı görüldü. Bu sonuç, başlangıçta kullanılan o-NMA’nın miktarının değiştirilmesi ile kopolimer tanecik yüzeyindeki polaritenin değiştiğini açıklar. Reaktif o-NMA’nın toplam miktarı değişmeden reaktördeki oranının arttırılması ile suyun kopolimer filmler ile yaptığı değme açılarının artması, polaritenin azaldığını gösterir. Hidrofilik karakterdeki fonksiyonlu ve oligomerik yapıya sahip NMA birimlerinin tanecik yüzeyine yerleşmesi ve buradaki konsantrasyonunun artması ile tanecik polaritesi artarak, suyun kopolimer film ile yaptığı değme açısı azalır. Şekil 4.24’deki değme açısı sonuçları reaktördeki o-NMA oranının artması ile tanecik yüzeyine yerleşen hidrofilik NMA birimlerinin konsantrasyonunun azaldığını gösterir. Aynı zamanda bu sonuç, filmlerin hidrofilik karakterinin dolayısı ile ıslanabilirliğinin o-NMA’nın başlangıçta reaktördeki oranının azalması ile artacağı anlamına da gelir.



Şekil 4.24 Suyun VAc-DOM kopolimer filmleri ile yaptığı değme açılarının reaktördeki o-NMA miktarı ile değişimi

4.4.3.5 Suya Karşı Dirençteki Değişim

Reaktördeki reaktif o-NMA oranı değiştirilerek sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksinin filmlerinin suya karşı direnç analizleri yapıldı [80]. Analiz sonrası yapılan değerlendirmede, filmlerin ilk hallerini korudukları gözlemlendi. Filmlerin şekillerinde bozulma, çatlaklar ya da pul pul dökülmelere rastlanmadı. Kopolimer latekslerin sentezinde reaktördeki başlangıç o-NMA oranının değiştirilmesinin, filmlerin suya karşı gösterdikleri dirençte herhangi bir farklılığa yol açmadığı saptandı.

4.4.3.6 Sonuç

Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon yöntemi uygulanarak sentezlenen VAc-DOM kopolimerlerinin lateks ve film özellikleri üzerine başlangıçta reaktördeki reaktif o-NMA miktarındaki değişimin etkisi incelendi. Hem kopolimer lateks hem de kopolimer film özellikleri incelendiğinde, o-NMA reaktif surfaktanın ekleme profilinin çekirdeklenme mekanizmasının, latekslerin koloidal yapısının ve kopolimer içindeki NMA birimleri dağılımının kontrolü için önemli bir etken olduğu görüldü. Karakterizasyon sonuçlarına göre, en kararlı lateksin reaktif o-NMA'nın tamamının beslemede bulunduğu durumda elde edildiği ve bunun o-NMA'nın kopolimer zincirine yüksek katılımının bir sonucu olduğu belirlendi. o-NMA'nın toplam miktarı sabit tutulup reaktördeki oranının giderek

arttırılması ile o-NMA'nın sulu fazda bulunma eğiliminde giderek arttığı tespit edildi. Özellikle tanecik boyutu analizleri değerlendirildiğinde, reaktif surfaktan o-NMA'nın reaktörde yer almamasının ve/veya reaktördeki oranının % 50'ye kadar arttırılmasının çekirdeklenme mekanizmasını çok fazla etkilemediği ve bu lateksler için baskın tanecik üreticisinin noniyonik emülgatörler NP 10 ve NP 30'un karışımı olduğu saptandı. Bunun yanı sıra, reaktif o-NMA'nın toplam miktarı değiştirilmeden reaktördeki oranı % 0 ila % 50 olduğu durumda tanecik boyutu küçük, düşük viskoziteli kararlı latekslerin sentezlendiği ve bu latekslerden elde edilen filmlerin daha hidrofilik karakterde olduğu belirlendi. Reaktör % 50'den daha fazla oranda o-NMA içerdiğinde ise, o-NMA'nın çekirdeklenme mekanizmasına önemli derecede etki ettiği ve homojen çekirdeklenme mekanizmasının baskın olduğu belirlendi. Reaktörün çok yüksek oranda o-NMA içermesinin latekste yüksek oranda viskozite artışına ve koloidal kararlılığın bozulmasına neden olduğu görüldü. Sonuç olarak bu seride sentezlenen tüm kopolimer lateksler ve bunların filmlerine uygulanan tüm karakterizasyon sonuçları değerlendirildiğinde, sonraki aşamada gerçekleştirilen kopolimerizasyon serilerinde reaktördeki başlangıç reaktif o-NMA oranının ağırlıkça % 50 olarak kullanılmasına karar verildi.

4.5 Toplam Emülgatör Miktarı Değişiminin Poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) Lateksleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) kopolimer latekslerinin sentezinde noniyonik emülgatörler NP 10 ve NP 30'un eşit miktarını içeren emülgatör karışımı kullanıldı. Bu emülgatör karışımının miktarındaki değişimin VAc-DOM kopolimer lateks ve film özellikleri üzerine etkisini incelemek için beş farklı polimerizasyon gerçekleştirildi (Bölüm 3.4.3). Toplam emülgatör miktarı polimerizasyon bileşenlerinin toplam miktarının ağırlıkça % 2.25, % 2.75, % 3.00, % 3.25 ve % 3.50'si olacak şekilde seçildi. Tüm polimerizasyonlar için, emülgatör konsantrasyonu emülgatör karışımının CMC'sinden daha yüksekti. Toplam emülgatörün ağırlıkça % 25'i başlangıçta reaktöre eklenip çekirdeklenme aşaması tamamlandıktan sonra, geri kalan kısmı (ağırlıkça % 75'i) polimerizasyon ortamına ön emülsiyonun içerisinde, sürekli ve kontrollü olarak verildi. Tüm polimerizasyonlar, toplam miktarı toplam polimerizasyon bileşiminin ağırlıkça % 1.70'i olan reaktif surfaktan o-NMA ve toplam miktarı toplam

polimerizasyon bileşiminin ağırlıkça % 0.11'i olan termal başlatıcı $K_2S_2O_8$ varlığında ve bu iki bileşeninde başlangıçta reaktördeki oranları toplam miktarlarının ağırlıkça % 50'si olacak şekilde sabit reaksiyon koşullarında gerçekleştirildi. Polimerizasyonların tamamlanmasının ardından, toplam emülgatör miktarındaki değişimin elde edilen latekslerin ve bu latekslerden elde edilen filmlerin özellikleri üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelendi.

4.5.1 Polimerizasyon Verimindeki Değişim

Teorik olarak ağırlıkça % 45 katı madde miktarında sentezlenen VAc-DOM kopolimer latekslerin, gravimetrik yöntemle elde edilen deneysel katı madde miktarları yaklaşık olarak % 43 oranında ve bu değerler kullanılarak hesaplanan polimerizasyon verimleri ise 95 ± 1 olarak bulundu. Toplam emülgatör miktarının ağırlıkça % 2.25'den % 3.00'a kadar arttırılması ile polimerizasyon veriminde % 1'lik bir artışın ve toplam emülgatör miktarının ağırlıkça % 3.00'dan daha fazla olduğu polimerizasyonlarda ise polimerizasyon veriminde % 1 oranında düşüşün olduğu görüldü. Buna göre, noniyonik emülgatörlerin miktarındaki değişimin polimerizasyon verimi üzerinde çok az bir değişiklik meydana getirdiği saptandı.

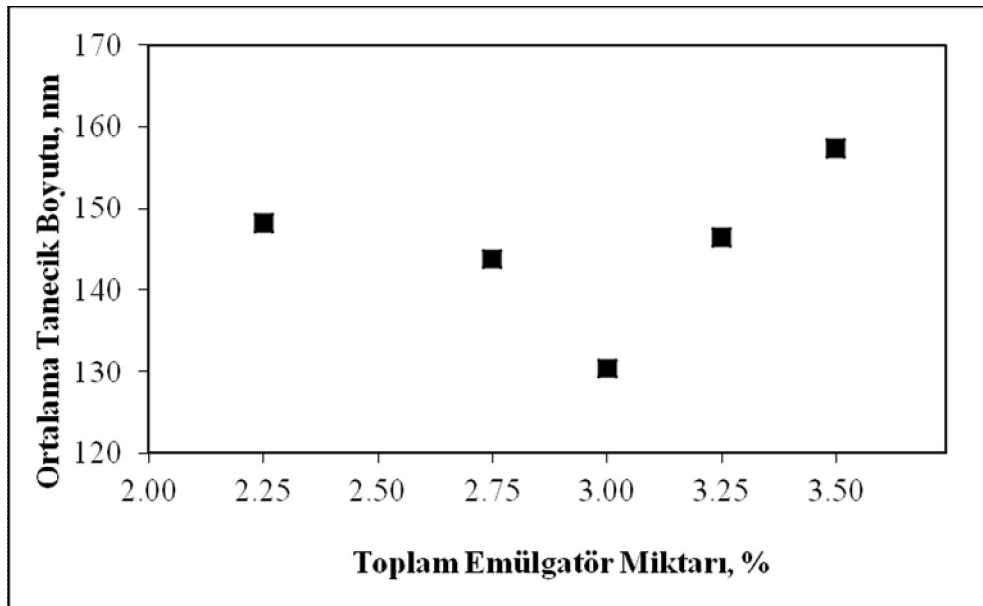
4.5.2 Kopolimerlerin Lateks Özelliklerinin Belirlenmesi

4.5.2.1 Ortalama Tanecik Boyutu ve Tanecik Boyut Dağılımındaki Değişim

Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonunda, emülgatör konsantrasyonu ve emülgatörün eklenme şekli tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımını ağırlıklı olarak etkiler. Bunun yanı sıra, hem tanecik oluşumu hem de tanecik büyümesi, emülgatör konsantrasyonuna, bu konsantrasyonun CMC'nin altında veya üzerinde oluşuna ve polimerizasyon süresince emülgatör ekleme profiline son derece [91],[92],[93],[144],[145]. Emülgatör ekleme şeklinin sabit tutulduğu yarı-kesikli polimerizasyonlarda toplam emülgatör miktarının değişmesi, hem reaktördeki emülgatör miktarını hem de beslemedeki emülgatör miktarını değiştirir. Reaksiyonun başında yani reaktörde bulunan emülgatör, ilk taneciklerin çekirdeklenmesinde baskındır. Emülgatörün buradaki miktarının değişmesi, tanecik sayısını ve tanecik boyutunu etkilemede en güçlü parametredir. Beslemedeki emülgatör miktarı ise,

tanecik boyutu üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir. Buradaki emülgatörün birinci fonksiyonu büyüyen tanecikleri kararlı kılmaktır [96],[134],[146]. Bu seride gerçekleştirilen tüm yarı-kesikli polimerizasyonlarda yalnız toplam emülgatör miktarı değiştirildi. Emülgatör ekleme şekli, toplam emülgatör miktarının ağırlıkça % 25'i reaktörde ve % 75'i beslemede olacak şekilde tüm polimerizasyonlarda sabit tutuldu. Gerçekleştirilen beş polimerizasyonda da toplam emülgatör konsantrasyonu CMC'nin üzerinde alındı. Toplam emülgatör miktarındaki değişimin, VAc-DOM kopolimer latekslerinin ortalama tanecik boyutları üzerinde meydana getirdiği etki Şekil 4.25'de verildi.

Toplam emülgatör miktarının toplam polimerizasyon bileşiminin ağırlıkça % 2.25'inden % 3.50'sine kadar arttırılması ile elde edilen beş farklı lateksin ortalama tanecik boyutlarının 130 nm ile 157 nm arasında çeşitli değerler aldığı görüldü ve bu lateksler arasında yalnız en düşük emülgatör oranı ile sentezlenen latekste koagülasyon gözlemlendi. Toplam emülgatör miktarının arttırılmasının tanecik boyutu değişiminde iki farklı davranışı ortaya çıkardığı görüldü. Toplam emülgatör miktarı % 3 oranına ulaşıncaya kadar ortalama tanecik boyutunun giderek düştüğü ve % 3 oranından daha fazla emülgatör miktarlarına çıkılması ile de ortalama tanecik boyutunun tekrar artışa geçtiği belirlendi.



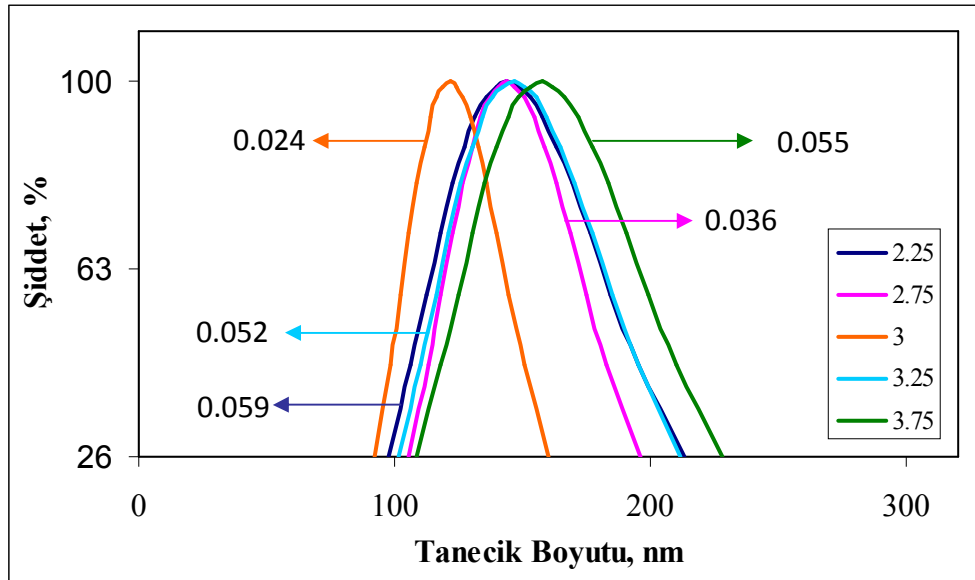
Şekil 4.25 VAc-DOM kopolimer latekslerin ortalama tanecik boyutlarının toplam emülgatör miktarı ile değişimi

VAc'nin emülsiyon polimerizasyonunda, emülgatör konsantrasyonunun CMC'den daha fazla olduğu durumda, misel çekirdeklenmesi tanecik oluşumunun en önemli mekanizmasıdır [147]. Tanecik oluşumu aşamasında emülgatör miktarı CMC'nin üzerinde ise, tanecik oluşumu ağırlıklı olarak misel çekirdeklenmesi ile olur. Monomerle şişmiş miseller tanecik çekirdeklenmesinin ana merkezleridir. Sulu fazda oluşturulan radikaller bu misellere girerler ve tanecik çekirdeğini oluştururlar. Bu durumda, reaktörde emülgatör miktarının artması ile tanecik çekirdeğini oluşturacak daha çok sayıda misel meydana gelir [144],[148],[149]. Diğer bir deyişle, yarı-kesikli proseste toplam emülgatör miktarının artması ile reaktördeki emülgatör miktarının da artması sonucu, çekirdeklenen tanecik sayısı artar ve son lateksin tanecik boyutu azalır [144],[145],[146],[148],[150]. Bunun yanı sıra, emülgatör miktarının artması ile çekirdeklenme aşamasında oluşan tüm birincil tanecikler polimerizasyonun başından itibaren emülgatör molekülleri ile çok iyi kaplanırlar. Özellikle toplam emülgatör miktarının artması sonucu beslemedeki emülgatör oranının da artması, büyüyen tanecikleri emülgatör molekülleri ile yeterince kaplar ve tanecikleri flokülasyona (topaklanma) karşı korur. Buradaki emülgatör miktarı düştüğünde, tanecikler emülgatör molekülleri ile tamamen kaplı olmazlar. Başlangıç aşamasındaki tanecik büyümesi ile tanecik agregasyonu meydana gelebilir. Böylece taneciğin toplam arayüzeyinin azalması tanecik boyutunda artışa sebep olur [96],[134],[141]. Buna göre, Şekil 4.24'deki toplam emülgatör miktarının ağırlıkça % 2.25'den % 3.00'a çıkartılması ile latekslerin ortalama tanecik boyutlarında görülen düşme davranışının misel çekirdeklenme mekanizmasının bir sonucudur. Bunun dışında, % 2.25, % 2.75 ve % 3.00 oranında emülgatör ile sentezlenen üç lateksten yalnız en düşük emülgatör miktarına sahip latekste görülen koagülasyon bu lateks için elde edilen daha büyük tanecik boyutunu açıklar. Bu en düşük emülgatör miktarında gerçekleştirilen polimerizasyonda bile başlangıçta reaktördeki emülgatör konsantrasyonu CMC'nin üzerindedir ve çekirdeklenme mekanizması misel çekirdeklenme ile gerçekleşir. Ancak çekirdeklenme süresince, kararlılığı sağlamaya katılan emülgatör miktarı düşük olduğundan dolayı çekirdeklenen birincil taneciklerin kararlılığı sınırlandırılmış olur. Tanecik yüzeyi emülgatör ile yeterince kaplanmaz ve besleme sırasında koagülasyon meydana gelir. Bu olay tanecik boyutunda artışa sebep olur [13],[96],[148]. Toplam emülgatör miktarının % 2.75 olmasıyla ortalama tanecik boyutunda gözlenen hafif

azalış ve sonrasında emülgatör miktarının % 3.00'a ulaşması ile ortalama tanecik boyutunun belirgin düşüşü, artan emülgatör miktarı ile çok sayıda küçük tanecik oluşumunun arttığını desteklemektedir. Bununda ötesinde, artan emülgatör miktarının çekirdeklenen küçük taneciklerin sayısını arttırmasının yanı sıra hem reaktördeki hemde beslemedeki emülgatör konsantrasyonunun artması ile tanecik kararlılığı da artar.

VAc-DOM kopolimer latekslerinin sentezinde toplam emülgatör miktarı % 3.00'ın üzerinde % 3.25 ve % 3.50 olduğunda ise, daha az emülgatör varlığında gözlenenin aksine latekslerin tanecik boyutunun giderek arttığı tespit edildi. Tanecik boyutu artışına rağmen, latekslerin kararlılıklarını korudukları görüldü ve herhangi bir koagülasyona rastlanmadı. Bu latekslerin sentezinde toplam emülgatör miktarının aşırı derecede arttırılması ile beraber reaktördeki ve beslemedeki emülgatör miktarı da çok daha fazla bir miktara çıkartılmış oldu. Bu durum, reaksiyonun başlangıcında çok daha büyük miktarda küçük taneciklerin oluşumuna sebebiyet verir [91],[150]. Bunun yanı sıra, çekirdeklenme aşamasındaki emülgatör miktarı çok yüksek olduğundan buradaki emülgatörler, taneciklerin kararlılığını da arttırır. Emülgatör miktarının artışı ile çekirdeklenen çok fazla sayıdaki küçük taneciklerin emülgatör ile kaplanma oranı artar ve bu aşama sonunda bu tanecikler suda kararlı dispersiyonlar haline gelirler [134],[141],[151]. Ancak, polimer taneciklerinin polimerizasyonun başından itibaren emülgatör molekülleri ile doyurulması, besleme aşamasında eklenen emülgatörün tanecik yüzeyine adsorplanmak yerine sulu fazda yer almasına sebebiyet verir ve tanecik yüzeyinin emülgatörle kaplanmasının doymuş hale getirildiği durumda artan emülgatör konsantrasyonu ile sulu fazdaki emülgatör miktarı da artar. Sulu fazdaki emülgatör miktarının artması, oluşturulan tanecik yapısı üzerinde olumsuz bir etki yaratır. Bu durumdan, her bir tanecik yüzeyinde var olan yüzey potansiyeli yoğunluğu etkilenir. Yani, çok fazla emülgatör her bir lateks taneciğinin etrafındaki elektriksel çift tabakayı (double electric layer) kıracaktır. Bundan dolayı, tanecik yüzeyi ile sulu faz arasındaki potansiyel enerji bariyeri düşer ve taneciklerin bir araya gelmesini engelleyen itici kuvvet yeterince yüksek olmaz. Tanecikler arasında aglomerasyon meydana gelebilir. Büyük taneciklerin küçük tanecikler tarafından sarılması ve/veya

küçük taneciklerin birbiri üzerine adsorplanması olarak ortaya çıkan aglomerasyon, tanecik boyutunda artış ile sonuçlanır [13],[141],[148],[152].



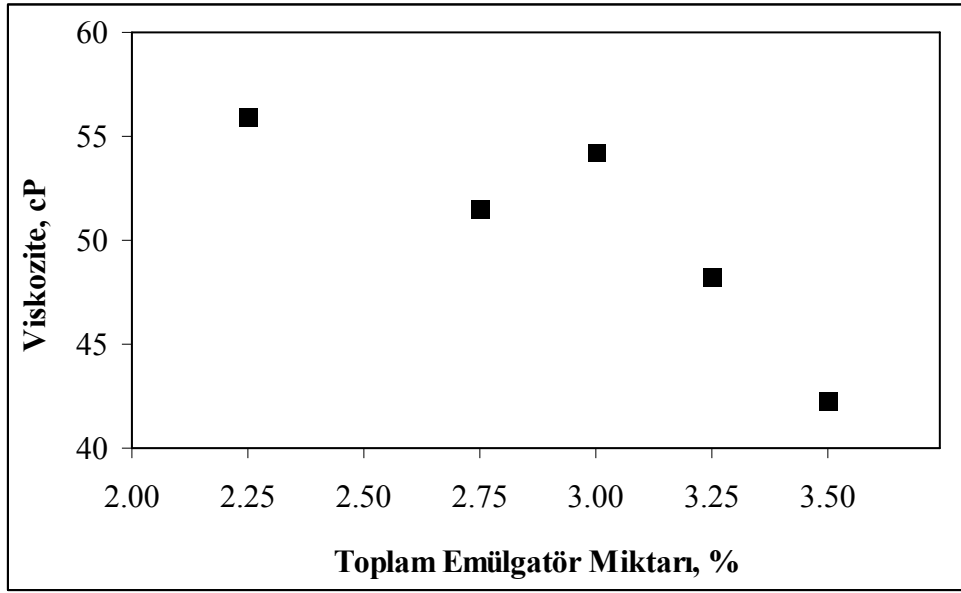
Şekil 4.26 VAc-DOM kopolimer latekslerin tanecik boyut dağılımlarının toplam emülgatör miktarı ile değişimi

Bu seride sentezlenen latekslerin tanecik boyut dağılım eğrileri Şekil 4.26'da verildi. Tüm lateksler için monomodal tanecik boyut dağılımı eğrileri elde edildi. Kopolimer taneciklerin 0.024 ile 0.059 arasında değişen polidispersite değerleri, bu latekslerin dar dağılımlı olduklarını gösterdi. En düşük emülgatör konsantrasyonunda elde edilen en yüksek polidispersite değerinin ortaya çıkmasında en büyük sebep koagülasyondur [91]. Bunun yanı sıra, çok düşük emülgatör konsantrasyonundaki tanecik oluşumu rasgele bir boyut dağılımı genişlemesinden (stochastic broadening) en çok etkilenir. Çünkü emülgatör miktarının çok düşmesi taneciklerin büyüme hızını artırır ve büyüme periyodundaki uzama artar. Bu periyodun uzaması boyut dağılımındaki rastgele genişlemeyi artırır [151]. Emülgatör konsantrasyonunun belli bir değere kadar artırılması sonucu, tanecik boyutunun azalıp boyut dağılımının daralması misel çekirdeklenmenin ağırlıklı olduğu sonucunu destekler [7]. Emülgatör konsantrasyonunun artırılması ile monomerden yoksun (monomer-starved) şartlarda yürüyen reaksiyonda çekirdeklenme süresi artar. Bu durum çekirdeklenen tanecik sayısını artırır, taneciklerin büyüme hızını düşürür. Bunun sonucu olarak emülgatör konsantrasyonu artışı ile tanecik boyutunda küçülme, boyut dağılımında daralma gözlenir [151],[96]. Ancak emülgatör miktarının belli bir değerin çok üzerinde oluşu,

tanecik boyutu artışı ile birlikte boyut dağılımında genişlemeye de neden olur. Bu, limit bir emülgatör/monomer oranının üzerine çıkıldığını göstermesinin yanı sıra aşırı artan emülgatör konsantrasyonunun tanecik kararsızlığına yol açtığı anlamına da gelir [7],[141],[148].

4.5.2.2 Viskozitedeki Değişim

Toplam emülgatör miktarı değiştirilerek sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksinin viskoziteleri, 20 rpm sabit dönme hızında ve LV1 numaralı mil ile Brookfield viskometresi kullanılarak 25 ± 1 °C' de ölçüldü. Latekslerin viskozitelerinin emülgatör miktarı ile değişimi Şekil 4.27'de verildi. En düşük emülgatör miktarında sentezlenen lateks için ortaya çıkan en yüksek viskozite değerinin koagülasyonun bir sonucudur [1]. Kararlı latekslerin viskoziteleri karşılaştırıldığında ise, en küçük ortalama tanecik boyutuna ve en dar tanecik boyut dağılımına sahip lateksin viskozitesinin en yüksek olduğu görüldü. Büyük ortalama tanecik boyutuna ve geniş tanecik boyut dağılımına sahip lateksler için ise düşük viskozite değerleri saptandı. Latekslerin tanecik boyutları ne kadar büyük ise viskozitelerinin de o kadar düşük olduğu belirlendi. Brookfield viskometresi ile yapılan çalışmalar, sabit katı madde miktarına sahip latekslerin viskozitelerinin tanecik boyutuyla değiştiğini ve azalan ortalama tanecik boyutunun viskoziteyi arttırdığını ortaya koymuştur. Sabit polimer miktarına sahip lateksler için ortalama tanecik boyutu azaldığında, polimer taneciklerinin toplam yüzey alanı artar. Latekslerin viskozitesindeki artış da, toplam yüzey alanındaki bu artıştan kaynaklanmaktadır [67]. Genellikle sabit katı madde miktarına sahip latekslerin viskozitelerindeki azalma, tanecik boyutundaki artış ve tanecik boyut dağılımında genişleme ile açıklanmaktadır. 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. Tanecik boyut dağılımındaki genişleme ise, büyük tanecikler arasındaki boşluklara küçük taneciklerin yerleşmesinden ileri gelen "paketleme" etkisi ile açıklanır ve bu etki lateksin akışkanlığını artırır, viskozitesini düşürür [6].



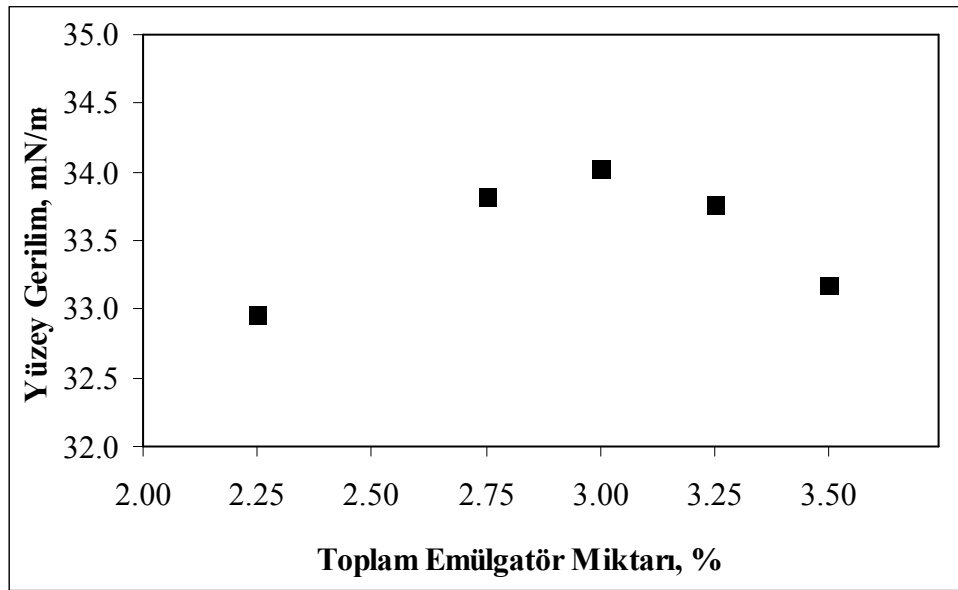
Şekil 4.27 VAc-DOM kopolimer latekslerin viskozitelerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi

4.5.2.3 Yüzey Gerilimindeki Değişim

Toplam emülgatör miktarı % 2.25 – 3.50 arasında olacak şekilde, beş farklı emülgatör miktarında sentezlenen latekslerin oda koşullarında ve halka koparılması yöntemi ile elde edilen yüzey gerilimlerinin $32.96 - 34.03 \text{ mNm}^{-1}$ arasında değiştiği belirlendi. Toplam emülgatör miktarı değişimi ile VAc-DOM kopolimer latekslerinin yüzey gerilimleri arasındaki ilişki Şekil 4.28’de verildi.

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, yüzey gerilimi lateks içindeki serbest emülgatör miktarına bağlıdır. Su fazında emülgatör miktarının azalması lateksin yüzey geriliminde artışa neden olur. Diğer bir deyişle ortamdaki emülgatörün tanecik yüzeyine adsorpsiyonu ne kadar çok ise yüzey gerilimindeki artışta o kadar çok olur. Şekil 4.28’de de görüldüğü gibi, toplam emülgatör miktarının % 2.25’den % 3.00’a kadar arttırılması ile lateksin yüzey gerilimide giderek arttı. Buna göre, artan emülgatör miktarı ile latekslerin kararlılığına katkınında arttığını söylemek mümkündür. Çünkü en düşük emülgatör miktarındaki en düşük yüzey gerilim değeri koagülasyonun bir sonucudur. Bu değer, toplam emülgatör miktarının yetersiz olduğunu ve var olan emülgatörlerin tanecik yüzeyine adsorplanıp kararlılığı desteklemek yerine su fazında yer aldığını gösterir. Emülgatör oranının daha yüksek değerlere çıkartılması sonucu, lateks kararlılığına katkı tanecik yüzeyine emülgatör adsorpsiyonu ile artar. Emülgatör

oranının % 2.75 ve % 3.00'a çıkarılması ile yükselen yüzey gerilimi, tanecik yüzeyine emülgatör yerleşmesinin su fazında yer alan emülgatörden daha baskın olduğunu gösterir. Ancak, emülgatör oranının % 3.00'dan daha yüksek değerlere çıkarılmasının latekslerin yüzey geriliminde düşüşe neden olduğu ve oran % 3.00'dan ne kadar büyük olursa yüzey gerilimindeki düşmeye etkisinin de o kadar büyük olduğu görüldü. Bu durum, emülgatör miktarının aşırı olması sebebiyle tanecik yüzeyinin emülgatörle doyduğunu ve bunu takiben besleme aşamasında yüksek miktardaki emülgatörün sürekli eklenmesi ile de sulu fazdaki emülgatör miktarının arttığını gösterir[13],[141].



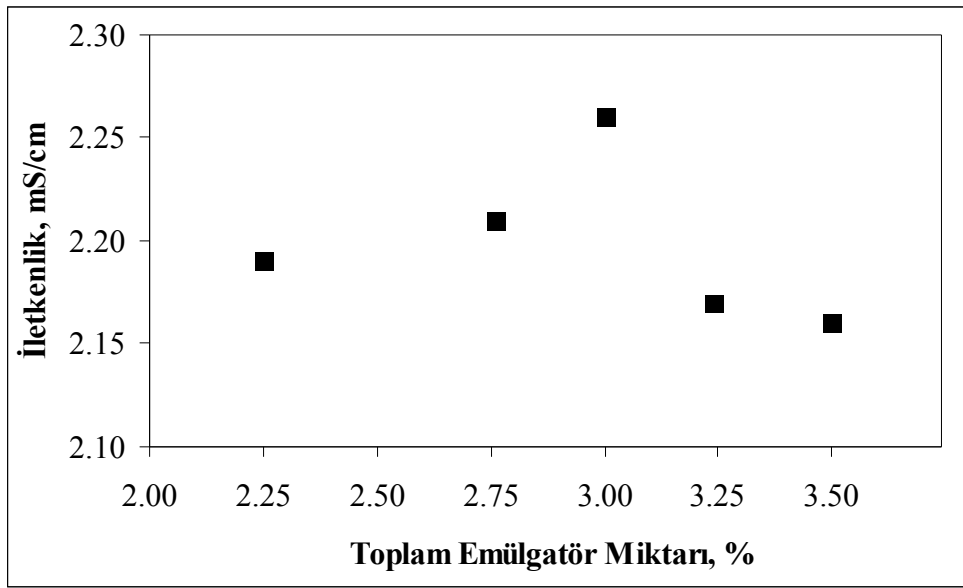
Şekil 4.28 VAc-DOM kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi

4.5.2.4 İletkenlikteki Değişim

VAc-DOM kopolimer latekslerinin 26 °C'de ölçülen iletkenlik değerlerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi Şekil 4.29'de verildi.

Bu seride sentezlenen lateksler için iletkenlik analizi sonuçları yüzey gerilim analizi sonuçlarını destekler. Her iki analizde polimer-emülgatör etkileşimi hakkında bilgi verir. Polimer- emülgatör etkileşiminin, su fazındaki çözünmüş iyon sayısı ve/veya serbest su miktarı üzerine yaptığı etki lateksin iletkenliğindeki değişim olarak gözlenir. Toplam emülgatör miktarının % 2.25'den % 3.00'a çıkartılması ile artan lateks iletkenliği, ortamdaki emülgatör miktarı artmış olmasına rağmen emülgatörün su fazından daha çok tanecik yüzeyinde olduğu anlamına gelir. Yani artan emülgatör miktarı ile artan

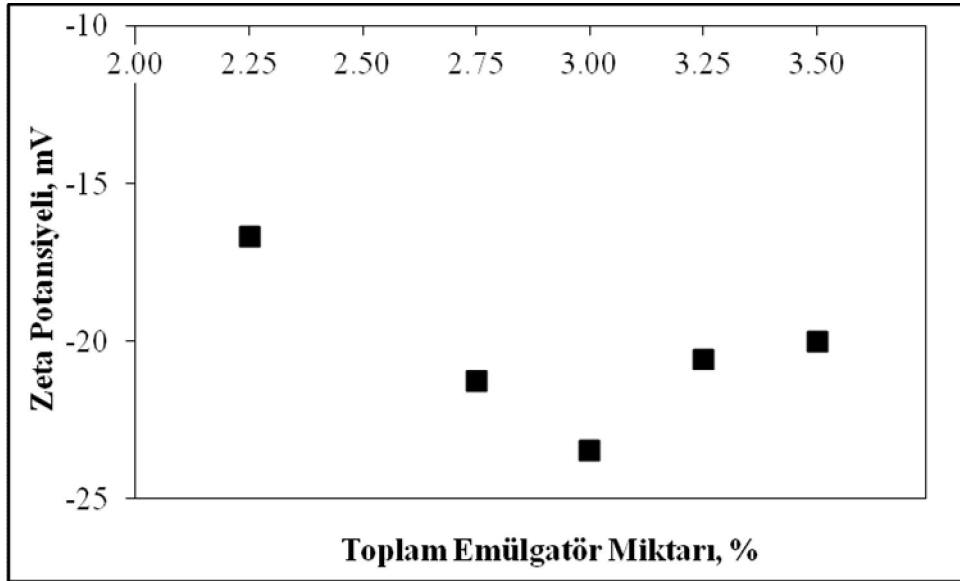
iletkenlik, polimer-emülgatör etkileşiminin giderek artması sonucu tanecik yüzeyinden su fazına iyonik başlatıcı gruplarının geçiş miktarının ve/veya lateks içindeki serbest su miktarının arttığına göstergesidir [104],[109],[110]. Emülgatör miktarının % 3.00'ın üzerine çıkartılması ile lateks iletkenliğinde gözlenen azalış ise, su fazındaki emülgatör miktarının artmasının bir sonucudur. Toplam emülgatör miktarının bir limit değerin (tanecik yüzeyleri emülgatör ile doyduğunda) üzerine çıkartılması, aşırı emülgatörün su fazına yerleşmesine ve dolayısı ile serbest su molekülleri ile bağlanmasına sebep olacaktır. Bu durum, su fazındaki serbest su miktarında azalmaya neden olacağından lateks iletkenliği de düşecektir [109],[141].



Şekil 4.29 VAc-DOM kopolimer latekslerin iletkenlik değerlerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi

4.5.2.5 Zeta (ξ) Potansiyelindeki Değişim

Şekil 4.30'da, toplam emülgatör miktarındaki değişimin VAc-DOM kopolimer latekslerinin zeta potansiyelleri üzerine etkisi verildi. En düşük zeta potansiyeline sahip lateksin en düşük emülgatör miktarı ile sentezlenen lateks olduğu görüldü. Toplam emülgatör miktarının arttırılması ile latekslerin zeta potansiyellerinde arttığı, ancak belli bir limit emülgatör miktarı değerinin üzerine çıkılması ile de zeta potansiyelinin tekrar inişe geçtiği görüldü.



Şekil 4.30 VAc-DOM kopolimer latekslerin zeta potansiyellerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi

Zeta potansiyeli, taneciğin yüzey yükünün, yüzeyler arasına adsorplanan tabakanın, taneciğin dispers olduğu çevresel ortamın doğasının ve bileşiminin bir fonksiyonudur. Düşük emülgatör miktarında düşük ξ potansiyeli değeri, tanecik yüzeyinde gereken miktardan daha az surfaktan olduğu anlamına gelir. Artan toplam emülgatör miktarı ile birlikte ξ potansiyelinin artması ve % 3.00 oranında en yüksek değerine ulaşması, tanecik yüzeyindeki yük yoğunluğunun da giderek arttığını gösterir. Bu duruma tanecik yüzeyine emülgatör adsorpsiyonu artışının sebep olduğunu ve tanecik yüzeyine adsorplanan emülgatör konsantrasyonunun sulu fazda bulunan emülgatör konsantrasyonundan fazla olduğunu söylemek mümkündür. Ancak toplam emülgatör miktarının yeterli olduğu durumda yani tanecik yüzeyi emülgatör ile doyduğunda, emülgatör miktarındaki artış ξ potansiyelinin artışına katkıda bulunmaz. Çok yüksek oranda emülgatör varlığında, ξ potansiyelinin düşmesi lateksin sulu fazındaki emülgatör konsantrasyonunun tanecik yüzeyine adsorplanan emülgatör konsantrasyonundan daha fazla olması ile açıklanır. Çünkü, tanecik yüzeyindeki yük ve taneciğin çevresi arasındaki potansiyel farkı düşürülmüş olur [141],[153].

4.5.2.6 Donma-Çözülme Kararlılığındaki Değişim

Toplam emülgatör miktarı değiştirilerek sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksine uygulanan 5 çevrimlik donma-çözülme periyodu süresince, latekslerin

donma-çözülme çevrimlerine direnç gösterdikleri, kararlılıklarını korudukları ve lateks biçimlerinde flokülasyon/koagülasyon gibi herhangi bir değişikliğin meydana gelmediği görüldü.

4.5.2.7 İyonik Güce Karşı Dirençteki Değişim

Toplam emülgatör miktarı değiştirilerek sentezlenen beş farklı kopolimer lateksin farklı iyonik güce sahip elektrolit çözeltilerine karşı gösterdiği direnç, ekleme anında, eklemeden bir hafta sonra ve eklemeden 3 ay sonra olmak üzere latekste herhangi bir çökme ve/veya faz ayrımı olup olmasına bakılarak incelendi ve gözlenen kararlılık davranışları Çizelge 4.12’de verildi.

Çizelge 4.11 VAc-DOM kopolimer latekslerinin iyonik güce karşı dirençlerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi

Tuz	Konsantrasyon (M)	Toplam Emülgatör Miktarı, %								
		2.25			2.75			3.00		
		Süre, hafta			Süre, hafta			Süre, hafta		
		0	1	12	0	1	12	0	1	12
NaCl	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	0.5	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1.0	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CaCl ₂	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AlCl ₃	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	0.5	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1.0	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Na ₂ SO ₄	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₃ PO ₄	0.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

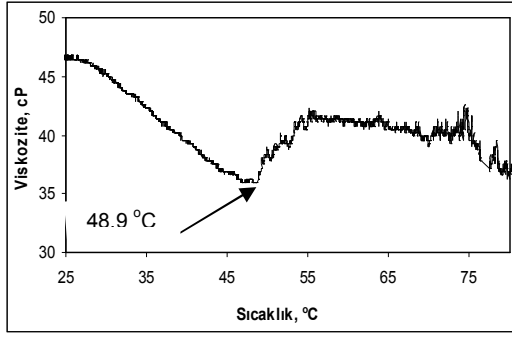
* + : kararlılığını korudu,

- : kararlılığını koruyamadı, çökme ve/veya faz ayrımı var.

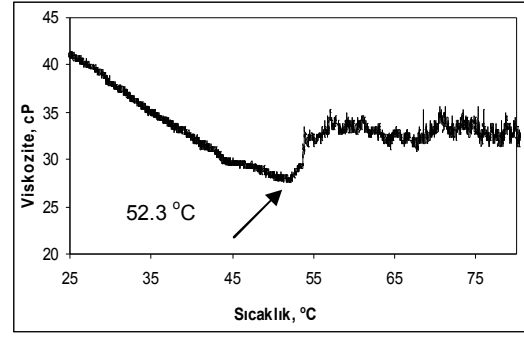
Bu seride sentezlenen latekslerin tamamının elektrolit çözeltilerine karşı aynı davranışı gösterdiği görüldü. Buna göre, VAc-DOM kopolimer latekslerinin iyonik güce karşı kararlılıklarının toplam emülgatör miktarının değişmesinden etkilenmediğini söylemek mümkündür. Noniyonik emülgatörler, NP 10 ve NP 30 gibi etoksilatlı nonil fenol bileşiklerinin en büyük avantajı, latekslerin elektrolitlere karşı dirençlerine ve donma-çözülme kararlılıklarına katkıda bulunmalarıdır, bu özelliklerini iyileştirmeleridir [96]. Ancak bunun yanı sıra, eklenen elektrolitin taşıdığı iyon türü ve yükü de lateksin koagülasyona karşı gösterdiği direnci belirleyen diğer önemli unsurlardır [6]. Yine de bir genelleme yapıldığında, sabit miktardaki noniyonik reaktif surfaktan o-NMA ve noniyonik emülgatörler NP 10 ve NP 30'dan meydana gelen emülgatör karışımının farklı miktarları kullanılarak sentezlenen latekslerin, iyon türüne bakılmaksızın tüm elektrolitlerin düşük konsantrasyonlarına karşı oldukça uzun zaman periyodunda dirençli olduğu görüldü.

4.5.2.8 Sıcaklığa Karşı Dirençteki Değişim

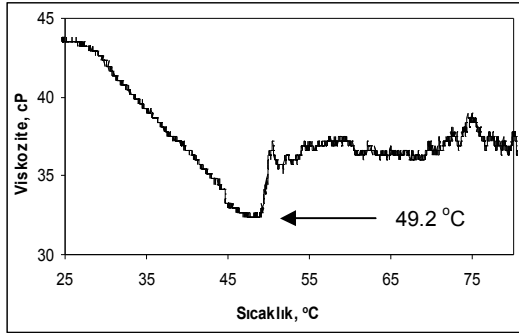
Bu seride sentezlenen her bir lateksin sıcaklık karşısındaki davranışı viskozimetrik olarak Brookfield viskozimetresi ile LV SC4-31 mili kullanılarak, 100 rpm sabit dönme hızında 25 – 80 °C sıcaklık aralığında incelendi. Beş farklı emülgatör oranında sentezlenen bu latekslerin viskozite-sıcaklık grafikleri Şekil 4.31'de verildi. Lateksler arasında koagülasyon görülen lateks (% 2.25 oranında emülgatör içeren) bu analizde, koagüle olan kısım süzülerek ayrıldıktan sonra kullanıldı. Elde edilen viskozite-sıcaklık grafiklerinde, latekslerin viskozite davranışlarının ilk değişmeye başladığı sıcaklıkların yaklaşık olarak 49 – 52 °C olduğu belirlendi. Şekil 4.31'deki viskozite-sıcaklık grafikleri incelendiğinde, toplam emülgatör miktarındaki değişimin latekslerin sıcaklığa olan dirençlerini etkilemediği görüldü. Hemen hemen tüm latekslerin viskozitelerinin sıcaklık karşısındaki davranışlarının benzerlik gösterdiği saptandı.



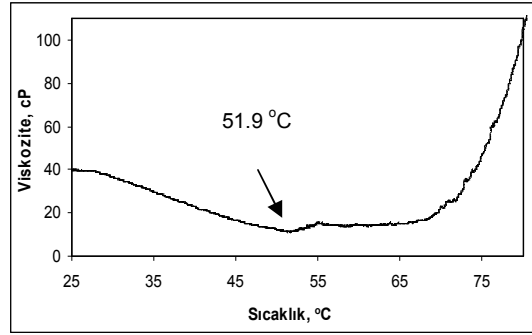
% 2.25



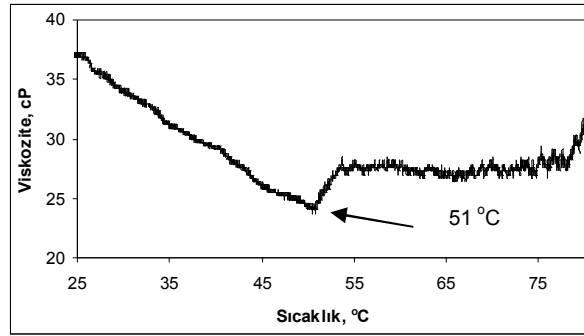
% 2.75



% 3.00



% 3.25



% 3.50

Şekil 4.31 VAc-DOM kopolimer latekslerin viskozite - sıcaklık grafiklerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi

4.5.2.9 Minumum Film Oluşum Sıcaklığındaki (MFFT) Değişim

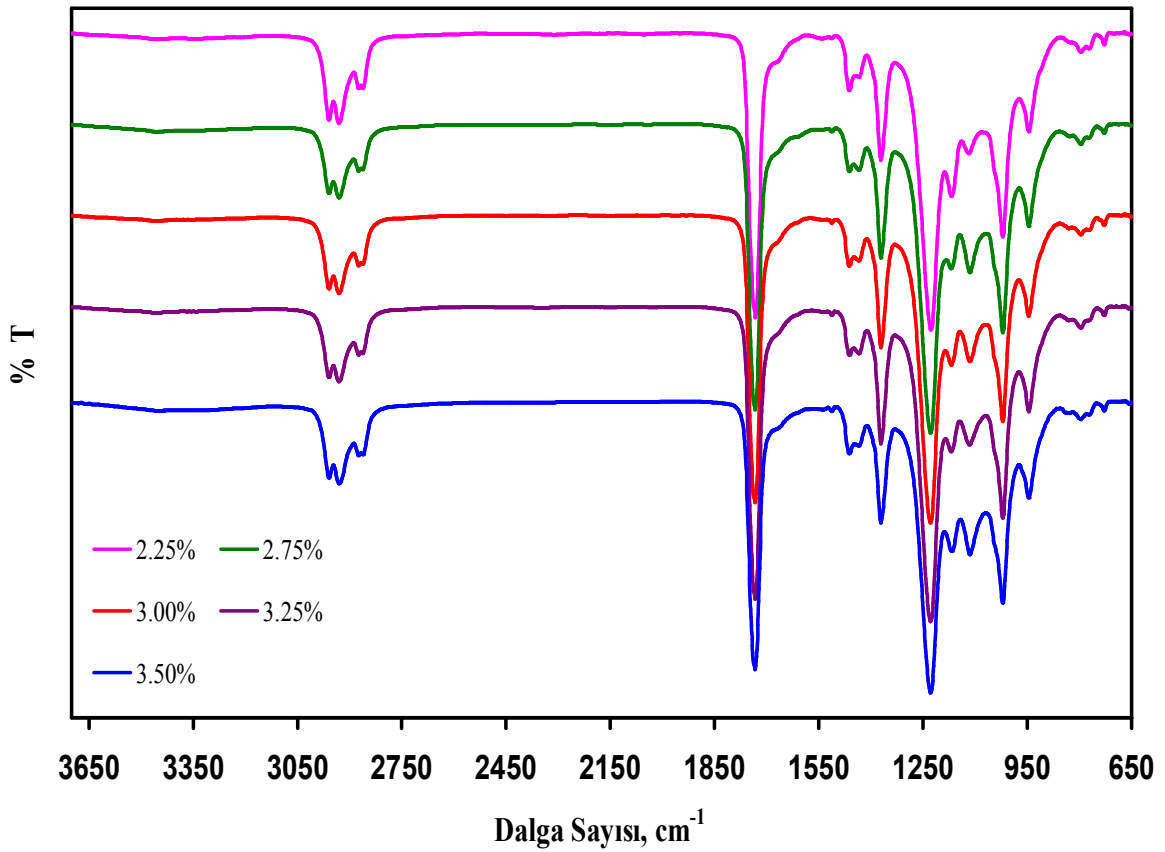
Toplam emülgatör miktarının değiştirilmesi ile sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksinin MFFT analizi (-5) ila 13 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Tüm lateksler için minumum film oluşum sıcaklığının 0 °C'nin altında olduğu (MFFT <0 °C) tespit edildi. Toplam emülgatör miktarındaki farklılığın latekslerin MFFT'lerini değiştirecek bir etki yaratmadığı görüldü.

4.5.3 Kopolimer Filmlerin Özelliklerinin Belirlenmesi

Toplam emülgatör miktarı değiştirilerek sentezlenen beş farklı VAc-DOM kopolimer lateksinin filmleri Bölüm 3.2.3.1’de anlatılan yöntem ile elde edildi. Toplam emülgatör miktarının % 2.25 olduğu durumda sentezlenen lateksin, koagüle kısmı süzülerek ayrıldıktan sonra filmi oluşturuldu ve tüm karakterizasyonlarında bu film kullanıldı.

4.5.3.1 FTIR - ATR Analizi

Beş farklı emülgatör miktarında sentezlenen VAc/DOM kopolimer filmlerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.32’de verildi.



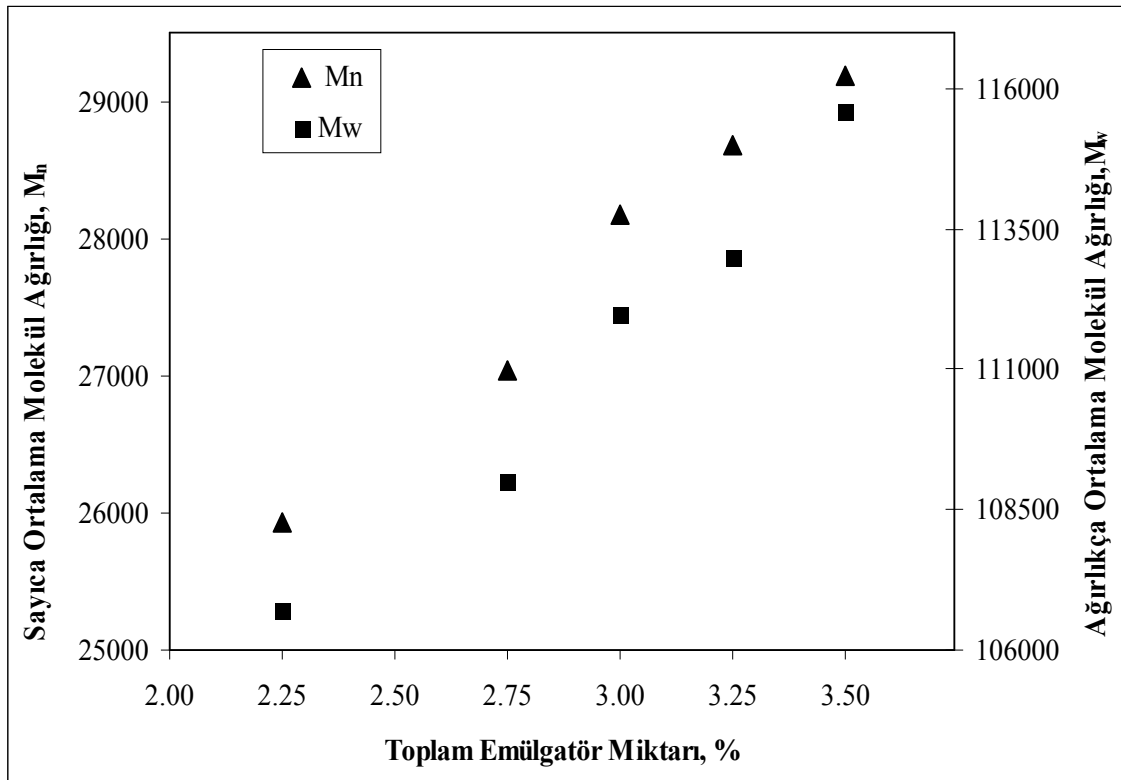
Şekil 4.32 Toplam emülgatör miktarı değiştirilerek sentezlenen VAc-DOM kopolimer filmlerinin FTIR-ATR spektrumları

Bu beş farklı kopolimer filmin FTIR-ATR spektrumlarında, iki ana monomer VAc ve DOM’un karakteristik bandlarının baskın olarak ortaya çıktığı görüldü. Bu spektrumlarda noniyonik emülgatörler etoksilatlı nonil fenollere ait karakteristik bandlar gözlenmedi. Bunun yanı sıra toplam emülgatör miktarı değişimi, kopolimer

filmlerin FTIR-ATR spektrumları üzerinde bir fark yaratmadı. FTIR analizi, emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen polimer filmlerinin yüzeyinden emülgatör moleküllerinin göçüne dair bilgi edinmek için kullanılır. Kopolimer film spektrumlarında bu emülgatörlere ait bandların gözlenmeyişi, polimer filmlerinin yüzeyinden kayda değer ölçüde emülgatör göçünün olmadığını gösterir. Bu durum, kopolimer tanecik yüzeyi ve emülgatör molekülleri arasındaki yüksek uyumun sonucudur [114].

4.5.3.2 Molekül Ağırlıklarındaki ve Polidispersite Değerindeki Değişim

Şekil 4.33’de, toplam emülgatör miktarındaki değişimin VAc-DOM kopolimerlerinin molekül ağırlıkları üzerine etkisi verildi.



Şekil 4.33 VAc-DOM kopolimer filmlerinin molekül ağırlıklarının toplam emülgatör miktarı ile değişimi

Latekslerin $\overline{M}_n$ değerlerinin 2.59×10^4 ile 2.92×10^4 ve $\overline{M}_w$ değerlerinin ise 1.07×10^5 ile 1.16×10^5 arasında olduğu bulundu. Bu iki molekül ağırlığının ($\overline{M}_n$ ve $\overline{M}_w$), toplam emülgatör miktarının % 2.25’den % 3.50’ye çıkarılması ile giderek arttığı belirlendi. Ayrıca, kopolimerlerin polidispersite değerlerinin 4.0 ± 0.1 olduğu ve toplam emülgatör miktarının polidispersite değerini önemsenecek kadar değiştirmedeği görüldü.

Emülgatör konsantrasyonundaki artış ile birlikte molekül ağırlıklarının artması, yüksek emülgatör konsantrasyonunda daha çok sayıda polimer taneciğinin üretilmesinin sonucudur. Polimer taneciğinin artışı, polimerizasyon hızı ve derecesini artırır böylece molekül ağırlığı da artar. Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonlarında emülgatör konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu ve besleme süresi ile birlikte molekül ağırlığını en çok etkileyen ana faktörlerden biridir [154].

4.5.3.3 Camsı Geçiş Sıcaklığındaki Değişim

VAc-DOM kopolimer latekslerinin sentezinde toplam emülgatör miktarının değiştirilmesinin, kopolimerlerin T_g 'leri üzerinde yarattığı etki Çizelge 4.13'de verildi. Toplam emülgatör miktarındaki değişimin kopolimerlerin T_g 'leri üzerinde birkaç derecelik bir fark yarattığı belirlendi. Toplam emülgatör miktarının % 3.00 gibi belli bir değerin altında olması T_g değerini $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında tutarken, miktarın % 3.00'ın üzerine çıkması ile T_g değerinin $-13.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar düştüğü belirlendi. Toplam emülgatör miktarındaki artış ile T_g 'de gözlenen bu belirgin olmayan azalışa, düşük molekül ağırlıklı emülgatör moleküllerinin artan miktarının sebep olduğu görülür. Düşük molekül ağırlıklı bu oligomerik yapılar plastikleştirici olarak davranarak T_g değerini düşürürler [2].

Çizelge 4.12 VAc-DOM kopolimer latekslerinin T_g değerlerinin toplam emülgatör miktarı ile değişimi

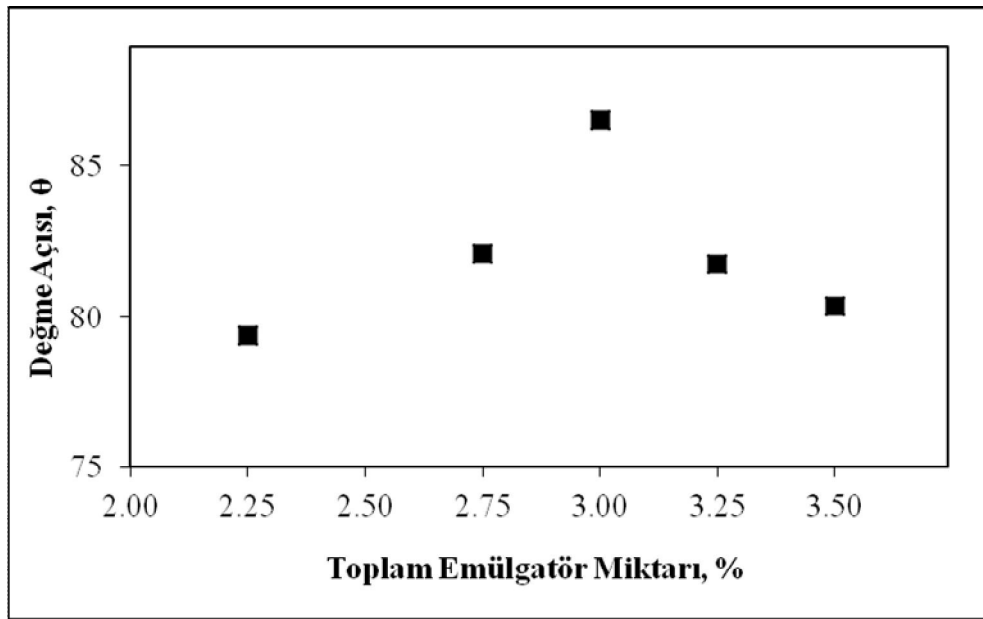
Toplam emülgatör miktarı, %	T_g $^{\circ}\text{C}$
2.25	-9.9
2.75	-10.8
3.00	-13.0
3.25	-13.5
3.50	-13.3

4.5.3.4 Değme Açısındaki Değişim

Değme açısının ölçülmesi, lateks filmlerin yüzey polaritesini araştırmak ve emülgatörler, polimerler ve biyomoleküller gibi fonksiyonlu grupların taneciğe katılımının lateks taneciklerinin yüzey polaritesi üzerine etkisini incelemek için önemli bir tekniktir [155]. Bunun dışında, film oluşumu prosesi ve bu proses süresince emülgatör migrasyonu konusunda da bilgi sağlar. Film oluşumu sırasındaki düzensizlik ve emülgatör migrasyonundaki artış değme açısında düşüşe neden olur [156],[157]. Emülgatörlerin film oluşumu üzerindeki etkisi önemlidir. Çünkü, bu bileşiklerin varlığı film kuruma prosesini etkiler. Aşırı emülgatör, kuruma prosesi sürecinde düzensizliğe neden olur. Eğer kurumada düzensizlik meydana gelirse, tanecikler gelişigüzel bir yakın paketlenme (close-packed) düzeninde temas ederler. Emülgatörün yanı sıra dispersiyonların yapıları da taneciklerin yakın temasta paketlenmesini belirler ve bu yapı filmde korunur. Düşük iyonik güce sahip latekslerde, taneciklerin tektip (uniform) oluşu filmde kristalin faz oluşturma eğilimindedir. Geniş tanecik boyut dağılımına sahip lateklerde ise düzen olmaz. Bu yalnız filmdeki taneciklerin paketlenmesini değil, filmdeki emülgatör davranışını da etkiler [2].

Şekil 4.34'de, su damlasının toplam emülgatör miktarı değiştirilerek sentezlenen kopolimer filmleri ile yaptığı değme açıları verildi. Toplam emülgatör miktarının % 2.25'den % 3.00'a kadar arttırılması ile değme açısında giderek arttığı görüldü. Emülgatör oranı % 3.00 olduğunda sentezlenen kopolimer için en büyük değme açısı değeri, 86.5° bulundu. VAc-DOM kopolimerlerinin lateks formlarına uygulanan karakterizasyonlar, düşük emülgatör konsantrasyonlarında toplam emülgatör oranının % 2.25'den % 3.00'a çıkarılması ile polimer tanecikleri üzerine emülgatör adsorpsiyonunun giderek daha baskın olduğunu gösterdi. Bunun yanı sıra, toplam emülgatör miktarındaki artış ile birlikte tanecik boyutunda küçülme ve tanecik boyut dağılımında belirgin bir daralma gözlemlendi. Bu latekslerde tanecik yüzeyine hidrofilik emülgatör moleküllerinin adsorpsiyonunun artışı ile birlikte tanecik yüzeyinin polaritesinin artması ve bunun sonucu olarak filmlerin değme açısında düşüş beklenebilir. Ancak bu davranışın gözlenmeyişi ve bunun aksine değme açısı değerlerinin artması, değme açısının tanecik yüzeyindeki polarite değişimine kıyasla film oluşum prosesinden daha fazla etkilendiğini gösterir. Emülgatör oranının

% 2.25'den % 3.00'a çıkarılması ile giderek daha küçük ve daha benzer tanecik üretiminin sağlanması, film oluşumu sırasında düzenli bir tanecik paketlenmesinin meydana geldiğini ve suyun bu kopolimer filmlerle yaptığı değme açısının artacağı sonucunu destekler. Bu sonuca karşın, Şekil 4.33'de de görüldüğü gibi, emülgatör miktarının % 3.00'ın üzerine çıkartılmasının değme açısı değerlerinde meydana getirdiği düşüş, tanecik boyutunun artıp tanecik boyut dağılımının genişlemesinin yanı sıra ortamdaki aşırı emülgatör varlığının bir sonucudur. Lateksin su fazında serbest, hidrofilik emülgatör moleküllerin oluşu film yapısında da korunur ve böylece film polaritesi artar. Buna ek olarak, lateksin kuruma prosesi süresince ortamda, tanecikler arasında emülgatör moleküllerinin oluşu taneciklerin yakın paketlenme düzeninde olmasını engeller. Bu iki etki, suyun bu filmlerle yaptığı değme açılarında düşüş ile sonuçlanır.



Şekil 4.34 Suyun VAc-DOM kopolimer filmleri ile yaptığı değme açılarının toplam emülgatör miktarı ile değişimi

4.5.3.5 Suyu Karşı Dirençteki Değişim

Suyu karşı direnç analizine tabi tutulan, beş farklı emülgatör miktarda sentezlenen VAc-DOM kopolimerlerinin filmlerinin, analiz [80] sonrasında kararlılıklarını korudukları görüldü. Filmlerin şekillerinde bozulma, çatlaklar ya da pul pul dökülmelere rastlanmadı. Kopolimer latekslerin sentezinde toplam emülgatör miktarının

değiştirilmesinin, filmlerin suya karşı gösterdikleri dirençte herhangi bir farklılığa yol açmadığı saptandı.

4.5.3.6 Sonuç

% 2.25 ile % 3.50 arasında değişen beş farklı emülgatör konsantrasyonunda yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonları gerçekleştirildi. VAc-DOM kopolimerlerinin lateks ve film özellikleri üzerine bu değişen emülgatör miktarının etkisi incelendi. Toplam emülgatör miktarındaki değişimin kopolimerlerin bazı lateks ve film özelliklerini belirgin bir şekilde etkilediği görülürken bazı özellikler üzerinde de bir fark yaratmadığı saptandı. Emülgatör oranı % 2.25 ile % 3.00 olduğunda ve bu aralıkta artan emülgatör oranı ile hemen hemen kopolimerlerin tüm özelliklerinde iyileşme gözlemlendi. Toplam emülgatör miktarının bu oranın üzerine çıkarılması ile özellikle lateks kararlılığı ve filmlerin suya karşı direncinin azaldığı saptandı. Bu sonuçlar, VAc-DOM kopolimerlerinin yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonunda limit bir emülgatör oranının düşünülmesi gerektiğini destekledi. Buna göre en kararlı, en dar dağılımlı tanecik boyut dağılımına sahip ve suya karşı en dirençli latekslerin orta derece emülgatör konsantrasyonları ile elde edildiği belirlendi.

Bu seride sentezlenen kopolimer lateksler ve bunların filmlerine uygulanan tüm karakterizasyon sonuçları değerlendirildiğinde, bir sonraki aşamada kararlı bir lateksin sentezlenebilmesi için % 3.00 oranında emülgatörün kullanılmasına karar verildi.

4.6 Komonomer Türü ve Oranının VAc Esaslı Kopolimer Lateksleri ve Filmleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

VAc'nin diğer vinil monomerleri ile kopolimerleştirilmesi, komonomerin moleküler yapısına ve kopolimer bileşimine bağlı olarak moleküler ve morfolojik özelliklerinde geniş çeşitliliğe sahip latekslerin üretimine olanak verir. Bu çalışmada, VAc esaslı kopolimer latekslerinin sentezinde iki farklı maleik asit diesteri olan dioktil maleat ve dibutil maleat kullanıldı. Bu iki farklı komonomerin kopolimer lateks ve film özellikleri üzerine etkisini incelemek için dokuz farklı polimerizasyon gerçekleştirildi (Bölüm 3.4.4 ve Bölüm 3.4.5). Komonomer olarak DOM'un kullanıldığı polimerizasyonlarda, toplam monomer miktarı değiştirilmeksizin komonomer bileşimindeki ağırlıkça VAc/DOM

60/40, 80/20, 90/10, 95/5 ve 100/0 olacak şekilde alındı. Komonomer olarak DBM'nin kullanıldığı polimerizasyonlarda ise, yine toplam monomer miktarı değiştirilmeksizin komonomer bileşimindeki ağırlıkça VAc/DBM 60/40, 80/20, 90/10, 95/5 ve 100/0 olacak şekilde alındı. Tüm polimerizasyonlarda, toplam monomer miktarının ağırlıkça % 10'u başlangıçta reaktöre eklenip çekirdeklenme aşaması tamamlandıktan sonra geri kalan % 90'nı ön emülsiyonun içerisinde sürekli ve kontrollü olarak verildi. Her iki komonomerin farklı oranları ile gerçekleştirilen tüm kopolimerizasyonlarda diğer tüm koşullar aynı tutuldu. Toplam emülgatör miktarı toplam polimerizasyon bileşenlerinin ağırlıkça % 3.00'ı kadar kullanıldı ve toplamının % 25'i başlangıçta reaktöre geri kalan kısmı ön emülsiyonda verildi. Reaktif surfaktan reaktif o-NMA toplam polimerizasyon bileşiminin ağırlıkça % 1.70'i kadar alındı ve bu miktarın % 50'si başlangıçta reaktöre konuldu, geri kalan kısmı ön emülsiyonda yer aldı. Diğer polimerizasyon bileşeni termal başlatıcı $K_2S_2O_8$ polimerizasyon bileşiminin ağırlıkça % 0.11'i olacak şekilde kullanıldı ve bu miktarın ağırlıkça % 50'si başlangıçta reaktöre eklenip geri kalan kısmı besleme süresince reaksiyon ortamına kontrollü olarak verildi. Bu seride reaksiyon 70 °C'de başlatıldı. Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra sıcaklık 75 °C'ye çıkartıldı. 1. saat sonuna kadar reaktördeki karışımın 75 °C'de ve 120 rpm sabit karıştırma hızında karıştırılmasına devam edildi. 1. saatin sonunda sıcaklık 80 °C'ye çıkartılarak 5 saatlik besleme periyodu bu sıcaklıkta ve 220 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. 6. saat sonunda reaksiyon sıcaklığı 85 °C'a çıkartılarak reaksiyon 1 saat daha sürdürüldü. Polimerizasyonların tamamlanmasının ardından, komonomer türü ve komonomer oranının değişiminin elde edilen latekslerin ve bu latekslerden elde edilen filmlerin özellikleri üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelendi.

4.6.1 Polimerizasyon Verimindeki Değişim

DOM ve DBM komonomerleri kullanılarak sentezlenen VAc esaslı kopolimer latekslerin polimerizasyon verimleri Çizelge 4.14'de verildi. Teorik katı madde miktarı ağırlıkça % 45 olan kopolimerlerin gravimetrik yöntemle elde edilen deneysel katı madde miktarları % 42-43 oranında bulundu. Değişen komonomer türü ve oranı ile polimerizasyon veriminin de yaklaşık % 95±1 oranında çeşitli değerler aldığı bulundu. Çizelge 4.14'de de görüldüğü gibi, polimer yapısına maleik anhidrid diesteri yapısının girmesi ile polimerizasyon verimi üzerinde küçük farklılıklar elde edildi. DBM ve DOM

kıyaslandığında, DBM komonomeri varlığında polimerizasyonun yaklaşık % 1 oranında daha yüksek verimle gerçekleştiği saptandı.

Çizelge 4.13 Polimerizasyon veriminin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi

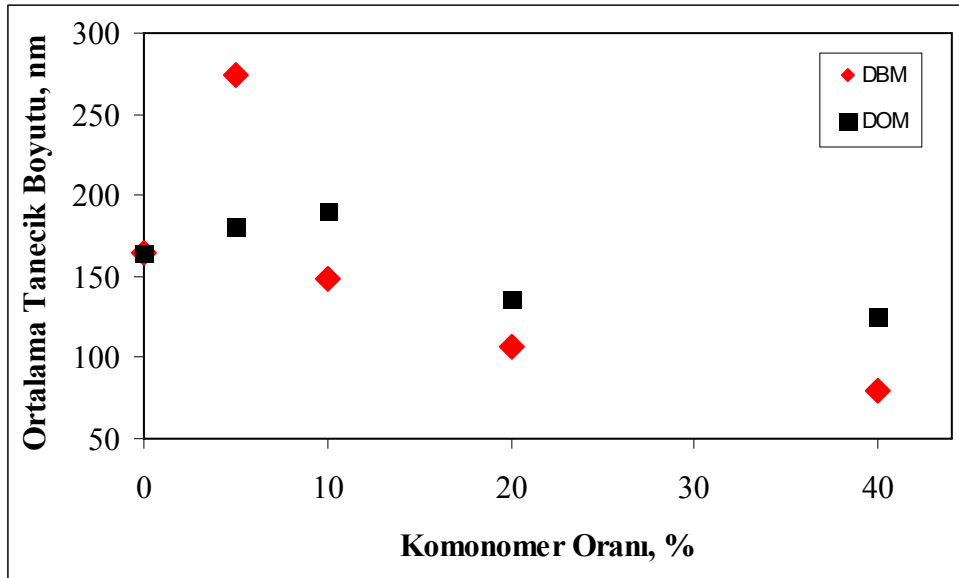
VAc/DOM	Verim, %	VAc/DBM	Verim, %
60/40	93.7	60/40	94.2
80/20	94.0	80/20	95.5
90/10	94.0	90/10	95.3
95/5	93.8	95/5	95.5
100/0	94.6	100/0	94.6

4.6.2 Kopolimerlerin Lateks Özelliklerinin Belirlenmesi

4.6.2.2 Ortalama Tanecik Boyutu ve Tanecik Boyut Dağılımındaki Değişim

DOM ve DBM gibi iki farklı türdeki maleik asit diesterlerinin, diğer maleat türevlerinde olduğu gibi, önemli bir özelliği homopolimerleşme eğilimi göstermemeleri ve yalnız diğer monomerler ile kopolimerize olmalarıdır. Bu komonomerler VAc'nin emülsiyon kopolimerizasyonlarında kullanılabilirler. VAc/DOM ve VAc/DBM sistemleri, suda çözünürlüklerindeki büyük farklılık ile karakterize edilirler. VAc'nin 20 °C'deki suda çözünürlüğü 23-25 g/L iken, bu sıcaklıkta DOM'un hiç suda çözünürlüğü yoktur ve DBM ise 0.35 g/L suda çözünürlüğe sahiptir. Bu monomer çiftlerinin suda çözünürlüklerindeki büyük farklılığa rağmen reaktivlik oranları birbirine yakındır. VAc/DOM sisteminde, r_{VAc} : 0.195, r_{DOM} : 0.945 ve VAc/DBM sisteminde, r_{VAc} : 0.171, r_{DBM} : 0.046'dır [11],[143]. Ayrıca, DOM ve DBM komonomerlerindeki farklı tekrarlanan birime sahip iki alkil zinciri, bu iki komonomerin molekül ağırlığı üzerinde büyük fark yaratmaktadır (MA_{DOM} : 340.5 g/mol ve MA_{DBM} : 228.3 g/mol). Monomer türleri arasındaki bu farklılıklar ve komonomerlerin monomer karışımındaki oranları, tanecik çekirdeklenmesini, kopolimerizasyon kinetiğini ve kopolimerizasyon sırasındaki tanecik kararlılığını doğrudan etkilemektedir. Bu da, elde edilen lateksin tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı üzerinde önemli bir etki yaratır. Bu çalışmada kullanılan DOM ve

DBM komonomer türünün ve bunların monomer karışımındaki oranları değişiminin latekslerin sayıca ortalama tanecik boyutları ve tanecik boyut dağılımları üzerindeki etkisi Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de verildi. Şekil 4.35’e bakıldığında, genel olarak DBM ile sentezlenen kopolimer latekslerin ortalama tanecik boyutlarının DOM ile sentezlenen latekslerden daha küçük olduğu görülür. VAc’nin homopolimeri için sayıca ortalama tanecik boyutu 164 nm olarak elde edildi. Monomer karışımına ağırlıkça % 5 oranında DBM girmesi ile tanecik boyutunda bir sıçramanın olduğu ve en yüksek değeri aldığı görüldü. Ancak bu değerden sonra, DBM miktarının monomer karışımında giderek arttırılması ile tanecik boyutunun giderek düştüğü ve % 40 oranında DBM içeren kopolimer lateks için sayıca ortalama tanecik boyutunun 80 nm olduğu belirlendi. DOM ile sentezlenen kopolimer lateksler için, monomer karışımına DOM girmesi ile ortalama tanecik boyutunun da artışa geçtiği ve en yüksek değerini % 10 DOM miktarı için aldıktan sonra tekrar artan DOM oranı ile ortalama tanecik boyutunun düştüğü gözlemlendi.



Şekil 4.35 Kopolimer latekslerin ortalama tanecik boyutlarının komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi

Komonomer türü ve komonomer oranı ile ortalama tanecik boyutu davranışındaki değişim, monomerlerin suda çözünürlüklerindeki büyük farkın çekirdeklenme mekanizması ve monomerlerin kütle transferi üzerine yarattığı etki ile açıklanır. İki monomer sisteminde de çekirdeklenme, iki farklı çekirdeklenme mekanizmasının bir arada gerçekleşmesi ile yürüyecektir. Toplam emülgatör konsantrasyonu CMC’nin çok

üzerinde olduğundan misel çekirdeklenmesi gerçekleşirken, diğer taraftan VAc'nin yüksek suda çözünürlüğünden dolayı homojen çekirdeklenmenin varlığı sözkonusudur. Suda çözünürlüğü yüksek monomer varlığında, yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi uygulandığında çekirdeklenme baskın olarak su fazında gerçekleşir. Bu nedenle tanecikler, besleme süresince uzun bir zaman periyodunda yavaş yavaş oluşur. Büyüme aşaması, hem misel çekirdeklenmesi ile oluşan polimer taneciklerine monomer difüzyonu sonucu polimerizasyonun bu tanecikler içinde gerçekleşmesinin ve hem de homojen çekirdeklenme ile oluşan küçük taneciklerin veya düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin daha büyük taneciklerle koagülasyonunun bir sonucu olur [5].

VAc'nin homopolimerizasyonu ve VAc'nin oranca daha yüksek olduğu kopolimerizasyonlarda VAc'nin yüksek suda çözünürlüğünden dolayı, çekirdeklenme ağırlıklı olarak homojen mekanizma ile gerçekleşir [7],[11]. Bu polimerizasyonlarda, VAc miktarının arttığı ölçüde homojen mekanizma ile çekirdeklenen küçük boyutlu tanecik sayısının da artacağı beklenir. Bu mekanizma ile oluşan hidrofilik yüzeye sahip taneciklerin sayısı arttıkça da, bu taneciklerin kararlılığını sağlayacak yeterli emülgatör adsorpsiyonu gerçekleşmez. Küçük taneciklerin kararlılığının azalması bu taneciklerin birbirleri ile veya var olan büyük taneciklerle koagülasyonu ile sonuçlanır ve tanecik boyutunda artış meydana gelir [5],[13]. VAc'nin yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonunda düşük oranda maleik asit diesteri komonomeri varlığının ortalama tanecik boyutunu daha da arttırmasının nedeni tanecikler arasında meydana gelen koagülasyondur. Hidrofobik maleik asit diesterinin varlığı öncelikli olarak çekirdeklenme mekanizmasını etkileyecektir ve homojen çekirdeklenme sonucu oluşan küçük boyutlu taneciklerin sayısı azalacaktır. Çünkü hidrofobik monomer varlığı ile suda çözünen monomer konsantrasyonu azalır. Bu polimer taneciğinin monomer açısından zenginleştiği anlamına gelir. Bu durumda daha çok sayıda tanecik sınırlı bir koagülasyondan (koagülativ çekirdeklenme) dolayı kaybedilir ve tanecik boyutu artar [158]. Lateksin son tanecik sayısı bu aglomerasyon ve tanecik çekirdeklenmesinin başarılı bir sonucudur [13]. Bu durum, kararlılığı sağlayan sisteminin yeterli olmadığı durumda ortaya çıkar [159]. Polimer taneciklerini kaplayan emülgatör miktarı çok düşük ise aşırı aglomerasyon gözlenir [13].

Hem DBM hem de DOM'un düşük oranlarında gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonucu elde edilen kopolimer latekslerde koloidal kararlılığı bozacak şekilde bir koagülasyon meydana gelmedi. Ancak bu ürünlerde kremleşme gözlemlendi. Düşük maleik asit diesteri varlığında gözlenen bu durumun aksine, yüksek maleik asit diesteri varlığında ortalama tanecik boyutunun belirgin bir şekilde düşüş göstermesi çekirdeklenme mekanizmasındaki değişimin etkisi ile açıklanabilir. Maleik asit diesteri miktarının artması ile artan hidrofobik karakter, homojen çekirdeklenme ile oluşan tanecik sayısını azaltır. VAc/DOM ve VAc/DBM sistemlerinde, maleik asit diesteri miktarının arttırılması ile ortalama tanecik boyutundaki düşme ile birlikte ortaya çıkan tanecik boyut dağılımında giderek daralması misel çekirdeklenmenin bir sonucudur.

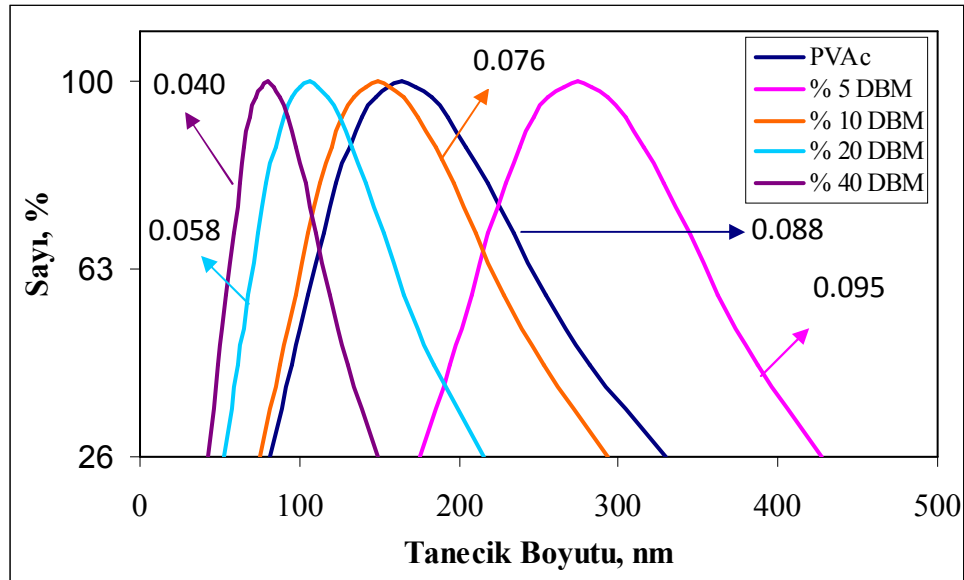
Diğer taraftan, belli bir miktarın üzerinde maleik asit diesteri içeren kopolimer lateksler için, küçük ortalama tanecik boyutlarında ortaya çıkan maleik asit diesteri türü ile değişen ortalama tanecik boyutu polimer çekirdeğinin homojenliği hakkında da bilgi verebilir. Belli bir miktardan (ağırlıkça % 5) daha fazla miktarda DBM içeren kopolimer latekslerin DOM içeren kopolimer latekslerden daha küçük ve daha dar dağılımlı tanecik boyutuna sahip olduğu tespit edildi. Misel çekirdeklenmesi ile gerçekleşen klasik emülsiyon polimerizasyonlarında, büyüme aşaması monomerle şişmiş polimer tanecikleri içinde gerçekleşir. Monomer, monomer damlacıklarından su fazına geçerek polimer taneciklerine ulaşır. Eğer monomerlerden birinin suda çözünürlüğü aşırı derecede ise, monomerle şişen tanecikler monomerin sudan geçerek gelmesi ile doymaz. Polimerizasyon boyunca bu monomer paylaşımındaki değişim ve reaktivlik oranları son taneciğin bileşimini tanımlarlar. VAc ve maleik asit diesterlerinin reaktivlik oranları birbirine yakındır. Yarı-kesikli monomerden yoksun sistemin uygulanması kopolimer bileşiminin kontrolü için olanak sağlasa da, monomerler arasındaki aşırı derecedeki suda çözünürlülük farkı polimerizasyondaki monomer paylaşımını ve dolayısıyla kopolimer bileşimini doğrudan etkiler. VAc/DOM sisteminde VAc ve DOM arasındaki kütle transfer dirençlerindeki farklılık, monomer damlalarındaki DOM'ca zengin sürece sebep olur. DOM'ca zengin damlacıkların yüksek viskozitesinden dolayı, bu damlaların diğer damlalarla veya polimerleşen taneciklerle koagüle olması kolaydır. DOM'ca zengin damlalar büyük olur ve diğerleri ile koagüle olması daha kolaydır. Dolayısı ile polimerizasyon merkezi (taneciği) DOM'ca zengin çevreye maruz kalır ve

DOM'ca zengin polimerler üretilir. Diğer bir deyişle, VAc/DOM sisteminde besleme prosesi DOM'un kütle transfer direncinden önemli derecede etkilenmiş olur ve üretilen kopolimer taneciklerin homojenliğinde bir kaymaya sebebiyet verir [11]. Elde edilen kopolimer taneciklerin homojenlikten uzaklaşması, emülgatör adsorpsiyonu davranışını etkiler. DOM ile sentezlenen latekslerin tanecik boyutunun DBM ile sentezlenenlere göre daha büyük olmasının sebebi, DOM'un daha hidrofobik karaktere sahip olmasına rağmen tanecik homojenliğindeki kaymadan dolayı bu taneciklere emülgatör adsorpsiyonunun daha az etkili olmasıdır. VAc-DBM sisteminde ise, DBM'nin DOM'a göre bir miktar suda çözünürlüğü vardır. Uygulanan yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu sisteminde, bu monomerin suda çözünürlüğünün çok düşük olması monomerin kütle transferinde önemlidir ve monomer damlacıklarından sulu faza kütle transfer direnci doğar. Ancak burada, DBM DOM ile kıyaslandığında, DBM'nin VAc ile suda çözünürlüğünün arttırıldığını ve bu monomerin transferinin büyüme prosesini sınırlandırmadığı gözlenir [160]. Uygulanan besleme tipi ile birlikte DBM'nin bu davranışı homojen kopolimer taneciklerin üretimine olanak verir. DBM'nin tanecik yüzeyinde homojen dağılımı, daha etkili bir emülgatör adsorpsiyonunun gerçekleşmesinde rol oynar ve bu ortalama tanecik boyutunun küçülmesini açıklar.

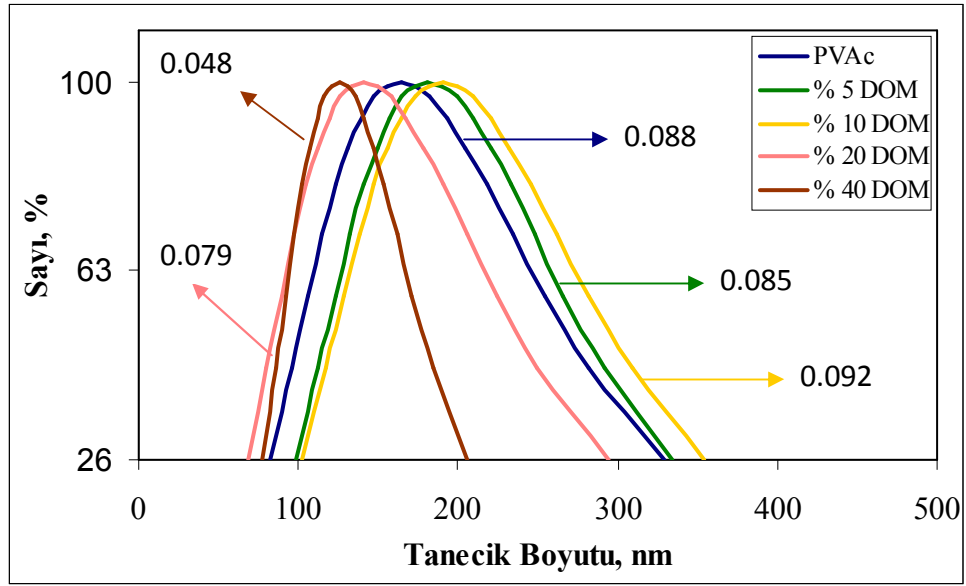
Düşük oranlarda maleik asit diesterleri kullanıldığında (DBM için % 5 ve DOM için % 5 ve % 10) gözlenen büyük tanecik boyutu monomer transferi açısından da değerlendirilebilir. Bu oranlardaki lateksler için kremleşmenin gözlenmesi, kopolimerizasyonda monomer transferini etkilemede diğer bir kanıttır [11]. Monomerin transfer direncinin artması kopolimer taneciğinin homojenliğini ve dolayısı ile emülgatör adsorpsiyonunu azaltacak bir etki yaratacaktır. Bu durum karşısında çekirdeklenen tanecikler, kararlılığını korumak için bir araya gelme eğiliminde olacaklardır. Sonuç olarak, bu eğilim ortalama tanecik boyutunu arttırır.

Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de verilen tanecik boyut dağılım eğrileri tanecik sayısı cinsinden verildi. Tüm lateksler için monomodal tanecik boyut dağılımı eğrileri elde edildi. DBM için verilen şekilde, kopolimer taneciklerin 0.040 ile 0.095 arasında değişen polidispersite değerleri aldığı görülür. DOM için verilen şekilde ise, bu değerler 0.048 ile 0.092 arasındadır. Polidispersite değerleri, VAc'nin homopolimeri ve düşük maleik asit diesteri varlığında sentezlenen kopolimer latekslerinin geniş dağılımlı ve monomer

karışımında maleik asit diesteri miktarı belli bir değerin üzerinde alınarak sentezlenen latekslerin ise dar dağılımlı olduklarını gösterir. Bunun yanı sıra DBM ile DOM kıyaslandığında, genel olarak DBM varlığının latekslerin polidispersite değerlerini düşürdüğü görülür. Tüm bu sonuçlar, komonomer türü ve komonomer oranının çekirdeklenme aşaması ve polimerizasyon süresince kararlılığın sağlanmasına olan etkisini açıklar. PVAc için elde edilen geniş dağılım, misel çekirdeklenmesi yanında ikinci bir proses olan homojen çekirdeklenme ile de oluşmuş ikincil taneciklerin varlığını destekler. VAc'nin baskın maleik asit diesterinin düşük olduğu polimerizasyonlarda ise, hem misel çekirdeklenmesi hem de homojen çekirdeklenme ile oluşan ilk taneciklerin kararlılıklarını korumak için bir araya gelmesi tanecik boyut dağılımını artırır. Maleik asit diesteri miktarının artması ile polidispersitede gözlenen belirgin düşüş, bu lateks taneciklerin oluşumunda misel çekirdeklenmesinin baskın olduğu ve bu lateksler için polimerizasyon sırasında kararlılığın daha etkin bir biçimde sağlandığı anlamına gelir. Buna ek olarak polidispersite değerleri, DBM'nin DOM'a göre daha geniş bir komonomer miktarı aralığında ve daha etkin bir şekilde kopolimerizasyon kararlılığını arttırdığını gösterir.



Şekil 4.36 VAc-DBM kopolimer latekslerin tanecik boyut dağılımlarının DBM oranı ile değişimi



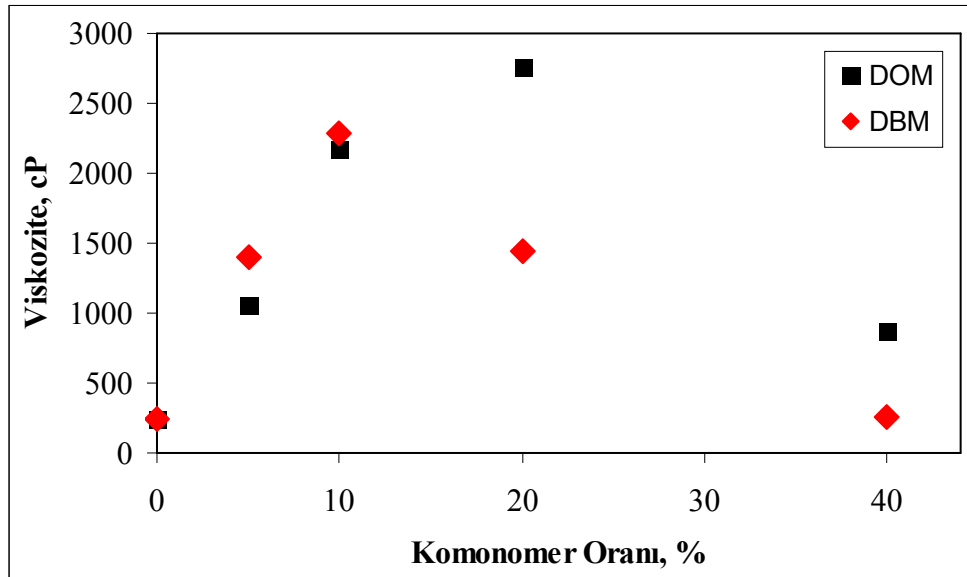
Şekil 4.37 VAc-DOM kopolimer latekslerin tanecik boyut dağılımlarının DOM oranı ile değişimi

4.6.2.2 Viskozitedeki Değişim

İki maleik asit diesteri ve bu esterlerin farklı oranları kullanılarak sentezlenen VAc kopolimer latekslerinin LV66 numaralı mil takılı Brookfield viskozimetresi ile 10 rpm sabit dönme hızında ve 23 ± 1 °C’de ölçülen viskozite değerleri Şekil 4.38’de verildi. VAc’nin homopolimer lateksi ve % 40 oranında maleik asit diesteri içeren kopolimer lateksleri için düşük viskozite değerleri gözlemlendi. Monomer karışımına % 5-10 oranında DBM ve % 5-20 oranında DOM girmesinin viskoziteyi önemli derecede değiştirdiği saptandı. Bu kopolimer lateksler için komonomer oranının artışı ile viskozitenin de arttığı gözlemlendi.

Viskozite, latekslerin tanecik boyutlarından son derece etkilenir. Ancak, viskoziteyi etkileyen yalnız tanecik boyutu değildir. Tanecikler arası etkileşimler de viskoziteyi önemli derecede etkiler. Tanecikler arası etkileşimler, van der Waals çekim kuvvetlerini, taneciklerin yüzey yüklerinden ileri gelen elektrostatik itme kuvvetlerini ve tanecik yüzeyine adsorplanan emülgatör ve/veya tanecik yüzeyine adsorplanan/graftlaşan suda çözünür polimerlerden kaynaklanan entropik itme kuvvetlerini kapsar. Tanecikler arası mesafe azaldığında, tanecikler arasındaki bu kuvvetler önemli olur ve komşu tanecikleri çevreleyen çift tabakalar arasındaki itici etkileşimlerden dolayı viskozite artar. Bu etki, genellikle ticari latekslerde karşılaşılan

hacim fraksiyonlarında (% 45-55), düşük iyonik güç varlığında ve düşük kesme/makaslama hızında (shear rate) önemli hale gelir [2],[3]. Şekil 4.37'deki yüksek viskozite değerlerinin okunduğu lateksler, kremleşmenin gözlemlendiği latekslerdir ve kremleşme yüksek viskozitenin nedenini açıklar. Kremleşme ile tanecikler arasındaki mesafe azaldığından, tanecikler arası etkileşimler artar. Bu da, viskozitede artış ile sonuçlanır. Monomer karışımı içindeki DBM oranı % 20'nin üzerine ve DOM oranı % 40'a çıktığında ise kopolimer latekslerin viskozitelerinde giderek artan bir düşüş meydana geldi. Viskozitedeki bu düşüş, maleik asit diesteri oranının belli bir değerin üzerinde iken, bu latekslerde tanecikler arası etkileşimin de daha az etkili olduğunu gösterir. Özellikle % 40 oranında maleik asit diesteri oranında sentezlenen latekslerde tanecik boyutu küçük ve tanecik boyut dağılımı dar olmasına rağmen viskozitenin düşük olması, bu latekslerdeki tanecikler arası etkileşimin kayda değer ölçüde olmadığı anlamına gelir. VAc'nin homopolimer lateksinde ise gözlenen düşük viskozite, tanecikler arasındaki etkileşimin önemli derecede olmadığı sonucunu destekler. Bunun yanı sıra bu latekste tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımının da viskozite üzerinde etkisinin diğer kopolimer latekslere göre daha önemli olduğu görülür. Büyük tanecik boyutu ve geniş tanecik boyut dağılımının viskoziteyi azaltıcı yönde etki ettiği belirlendi.



Şekil 4.38 Kopolimer latekslerin viskozitelerinin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi

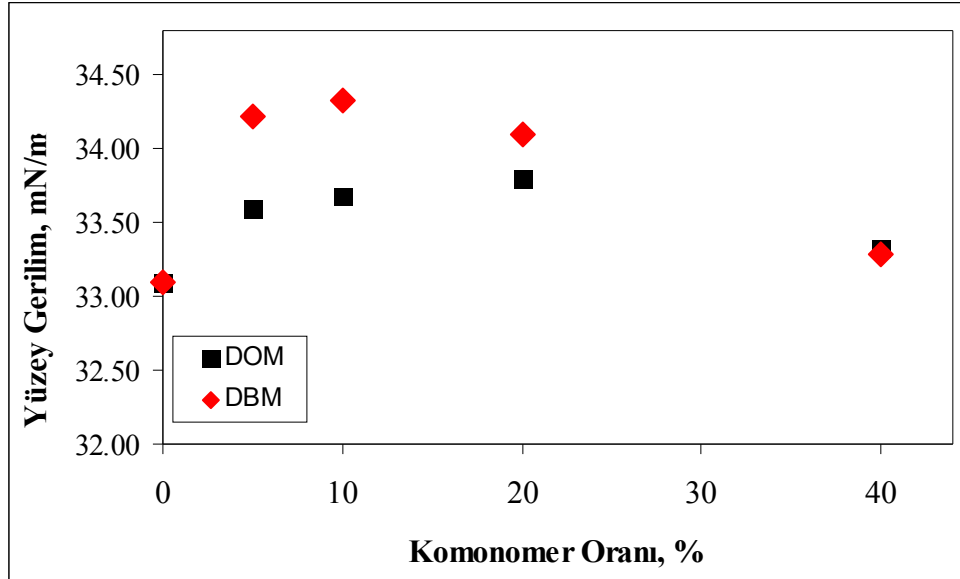
Kopolimer lateksler komonomer türü açısından değerlendirildiğinde, % 5-10 oranında DBM ve % 20 oranında DOM varlığının viskoziteyi arttırıcı etkisi saptandı. Buna göre, VAc-maleik asit diesteri emülsiyon kopolimerlerinde düşük oranda DBM ve orta derecede DOM kullanımının kopolimer latekslerin viskozitelerini önemli derecede arttırdığı tespit edildi. Şekil 4.38’de de görüldüğü gibi maleik esit diesteri türü ve oranı değiştirilerek çok geniş bir viskozite değeri aralığında (250 cP ila ~ 3000 cP) VAc kopolimer latekslerinin sentezi gerçekleştirilmiş olundu.

4.6.2.3 Yüzey Gerilimindeki Değişim

VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimer latekslerinin komonomer oranına bağlı olarak değişen yüzey gerilim değerleri Şekil 4.38’de verildi. Yüzey gerilim değerlerinin 33.10-34.32 mNm⁻¹ arasında komonomer türü ve komonomer oranına bağlı olarak çeşitli değerler aldığı belirlendi. Yüzey gerilimi su fazındaki serbest emülgatör miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Yüzey geriliminin artması su fazında serbest emülgatör miktarının azalması anlamına gelir. Diğer bir deyişle ortamdaki emülgatörün tanecik yüzeyine adsorpsiyonu ne kadar çok ise yüzey gerilimindeki artışta o kadar çok olur.

Şekil 4.39’da da görüldüğü gibi, monomer karışımına maleik asit diesteri komonomerinin girmesi ile yüzey gerilimi de artış gösterdi. Genel olarak, DBM ile sentezlenen kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin DOM ile sentezlenen kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinden daha yüksek olduğu ve bu komonomerlerinin farklı oranlarının yüzey gerilimi üzerinde farklı etki yarattığı saptandı. Özellikle düşük komonomer oranları (% 5-10 oranında DBM ve % 5-20 oranında DOM) monomer karışımına eklendiğinde, bu oranlar içinde oranın artması ile yüzey gerilimin de arttığı gözlemlendi. Her iki komonomerin daha yüksek oranlarının yüzey gerilimini azaltıcı etki yarattığı tespit edildi. Bu sonuç, bu iki tür komonomerin düşük oranları kullanıldığında, emülgatörün su fazında olmak yerine tanecik yüzeyine daha çok adsorplandığını gösterir. Maleik asit diesterlerinin monomer karışımında belli bir oranın üzerine çıkması ile yüzey gerilimindeki düşüş ise, tanecik yüzeyine emülgatör adsorpsiyonunun azalarak su fazında daha fazla yer aldığı sonucunu destekler. DBM’nin DOM’a kıyasla yüzey gerilimi üzerinde yarattığı daha büyük etki ise, tanecik yüzeyine yerleşen komonomer birimleri ile ilgilidir. Kopolimer yapıda DOM varlığı emülgatör

adsorpsiyonu üzerinde daha az bir etki yaratmıştır. Bu sonuç, DBM'nin tanecik yüzeyine yerleşmesinin DOM'dan daha etkili olduğu sonucunu destekler. Bunlara ek olarak, PVAc'nin kopolimer latekslerden farklı bir yüzey gerilimi davranışı gösterdiği görülür. Bu latekte gözlenen en düşük yüzey gerilim değeri, su fazındaki serbest emülgatör miktarının tanecik yüzeyine kıyasla çok daha baskın olduğu anlamına gelir.



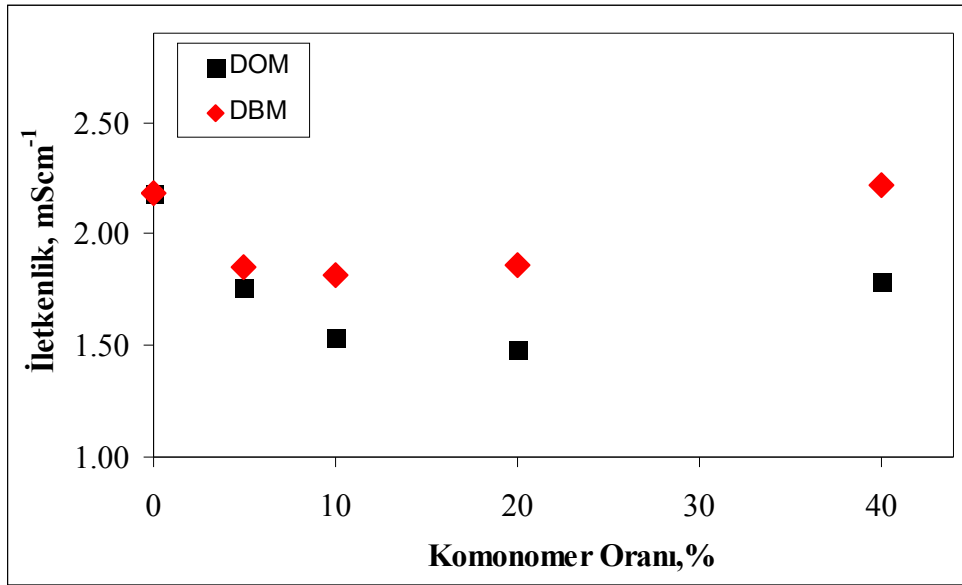
Şekil 4.39 Kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin komonomer oranı ve komonomer türü ile değişimi

4.6.2.4 İletkenlikteki Değişim

Şekil 4.40, VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimer latekslerinin 26 °C'de ölçülen iletkenlik değerlerinin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimini gösterir.

Bir lateksteki iletkenlik değişimi, su fazındaki çözünmüş iyon sayısı ve/veya serbest su miktarı ile ilişkilidir. Su fazındaki serbest su miktarının ve/veya çözünmüş iyon sayısının artması lateksin iletkenliğini artırıcı yönde etki eder. Serbest su miktarı, su fazındaki serbest emülgatör varlığı ile doğrudan ilgilidir. Emülgatörün tanecik yüzeyine adsorplanmak yerine su fazında olması buradaki serbest su moleküllerini bağlamasına neden olur ve bu durum, iletkenlikteki düşüş ile sonuçlanır. Şekil 4.40'a bakıldığında kopolimer latekslerin iletkenlik davranışının, su fazı ile tanecik yüzeyi arasındaki emülgatör dağılımının sonucu olarak ortaya çıkan Şekil 4.39'daki yüzey gerilimi davranışından neredeyse tamamen farklı olduğu görülür. Buna göre, farklı komonomer türü ve komonomer oranı ile sentezlenen latekslerin iletkenlikleri üzerine su fazında

çözünmüş iyon sayısının su fazındaki serbest su miktarından daha etkili olduğu sonucu çıkar.



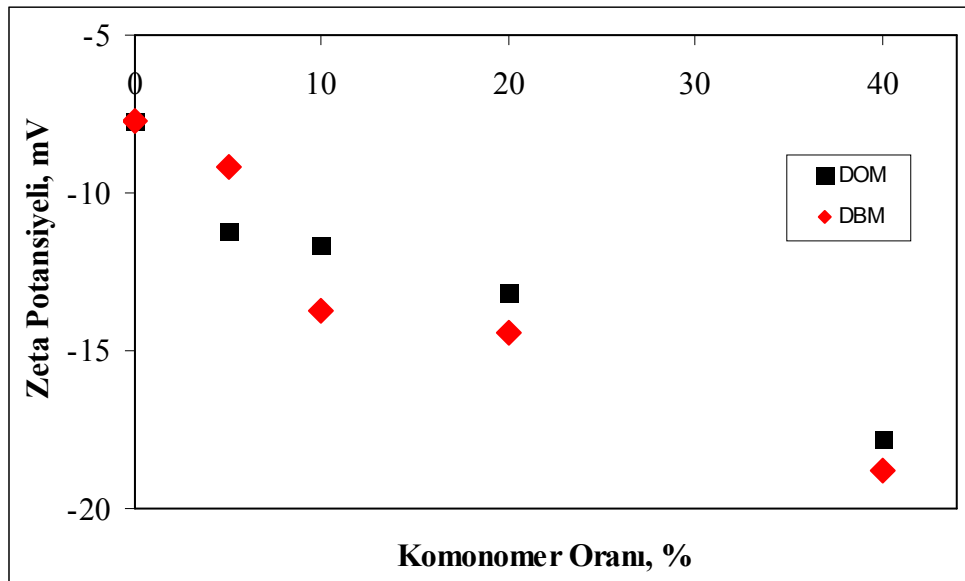
Şekil 4.40 Kopolimer latekslerin iletkenliklerinin komonomer oranı ve komonomer türü ile değişimi

Şekil 4.40’da monomer karışımına maleik asit diesteri girmesi ile VAc lateksinin iletkenlik değerlerinde belirgin bir düşüşün meydana geldiği görülür. Bu düşüş, düşük maleik asit diesteri varlığında daha keskin gözlemlendi. Maleik asit diesterinin belli bir miktarın üzerine çıkarılmasının ise, iletkenliği yeniden yükseltici etkisinin olduğu saptandı. DOM’a kıyasla, DBM varlığında daha yüksek iletkenlikte kopolimer latekslerin sentezlendiği belirlendi. Komonomer türü ve komonomer oranındaki değişim ile birlikte latekslerin iletkenliğinde gözlenen bu çeşitlilikte tanecik yüzeyine yerleşen iyon türü ve iyon miktarı önemli derecede rol oynar. Çünkü, tanecik yüzeyinden sulu faza geçen yüklü yapıların olması iletkenliği yükseltici yönde etki eder [104],[110]. VAc-maleik asit diesteri kopolimer latekslerinin tanecik yüzeyindeki iyon yükü kuvvetli ve zayıf asit gruplarından kaynaklanır. Kuvvetli asit grupları persülfat başlatıcısından zayıf asit grupları ise maleik asit diesterlerinden gelir [161]. VAc’nin homopolimeri için ise iyonik güç yalnız başlatıcıdan kaynaklanır. İletkenlik sonuçları değerlendirildiğinde, VAc homopolimeri için su fazına geçen iyonik başlatıcı grupları etkilidir. Monomer karışımına maleik asit diesteri girmesiyle azalan iletkenlik, su fazına geçen iyon miktarının da önemli derecede azaldığı sonucunu destekler. Ancak maleik asit diesteri miktarının belli bir değerin üzerine çıkmasının su fazına geçen iyonları arttırmıştır. Tanecik yüzeyinde

bu yapılardan gelen zayıf asit gruplarının konsantrasyonunun artması, aynı yüke sahip suda çözünen başlatıcı gruplarının tanecik yüzeyine adsorpsiyonunu engelleyip su fazına geçişinde itici bir güç olacaktır. Aynı durum DBM kopolimer latekslerinin iletkenlik değerlerinin DOM kopolimer latekslerinin iletkenlik değerlerinden daha yüksek oluşunu da açıklar. DBM içeren kopolimer latekslerdeki yüksek iletkenlik, bu latekslerin tanecik yüzeyindeki maleik asit yapısına ait zayıf asit gruplarının DOM ile sentezlenenlere göre daha baskın olmasının bir sonucudur.

4.6.2.5 Zeta (ξ) Potansiyelindeki Değişim

Latekslerinin zeta potansiyellerinin komonomer türü ve komonomer oranına bağlı olarak değişimi Şekil 4.41’de verildi. En düşük zeta potansiyeline sahip lateksin VAc’nın homopolimerine ait olduğu görüldü. Hem DBM hem de DOM için komonomer oranının artırılması ile latekslerin zeta potansiyellerinin de arttığı tespit edildi. Farklı komonomer oranında sentezlenen kopolimerlerin çoğunluğunda, DBM içerenlerin ξ potansiyellerinin DOM içerenlerinkinden daha yüksek olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.41 Kopolimer latekslerin zeta potansiyellerinin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi

ξ potansiyeli, taneciklerin yüzeyindeki toplam elektriksel yükün bir ölçüsüdür [1]. Elde edilen sonuçlar, VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimer lateks taneciklerinin negatif yüklü olduğunu gösterir. Bu kopolimer tanecikler için negatif yük, başlatıcının parçalanması sonucu oluşan sülfat ve ester yapının hidrolizi sonucu oluşan karboksilat gruplarının

varlığından kaynaklanır. Monomer karışımındaki maleik asit diesteri miktarının artması ile lateks taneciklerin ξ potansiyelinde gözlenen artış tanecik yüzeyindeki elektriksel yükün büyüklüğünün arttığını ve bu yükün sağlanmasında maleik asit diesteri yapısının daha etkili olduğunu gösterir. Özellikle DBM ile sentezlenen latekslerde DOM ile sentezlenenlere göre gözlenen daha yüksek ξ potansiyeli, VAc-maleik asit diesteri kopolimerlerinin sentezinde tanecik yüzeyine yerleşen maleik asit diesteri miktarının DBM ile daha baskın olduğu sonucunu destekler.

Bunların yanısıra ξ potansiyeli koloidal kararlılık ile de ilişkilidir [2]. ξ potansiyelinin değeri, tanecik yüzeyi negatif veya pozitif olsun, aynı yüke sahip komşu taneciklerin birbirleri arasındaki itmenin bir derecesidir. ξ potansiyeli arttığında, dispersiyondaki taneciklerin biraraya gelme dirençleri dolayısı ile lateks kararlılığı artar. Buna göre, VAc esaslı latekslerin sentezinde maleik asit diesteri varlığının latekslerin koloidal kararlılığını arttırıcı yönde etki ettiği belirlendi. Özellikle maleik asit diesteri belli bir oranının üzerinde kullanıldığında ve maleik asit diesteri olarak DBM seçildiğinde lateks kararlılığının iyileşmesinin de daha belirgin bir şekilde arttığı görülür.

4.6.2.6 Donma-Çözülme Kararlılığındaki Değişim

Komonomer türü ve komonomer oranı değiştirilerek sentezlenen dokuz farklı latekse 5 çevrimlik bir donma-çözülme periyodu uygulandı [111]. Polimerizasyon sırasında ve son üründe kararlılığı sağlaması için kullanılan noniyonik emülgatörler ve noniyonik bir reaktif surfaktandan oluşan sistemin sabit kaldığı koşullarda, latekslerin donma-çözülme çevrimlerine gösterdikleri direncin komonomer türü ve komonomer oranından etkilenmediği görüldü. Tüm latekslerin kararlılıklarını korudukları ve lateks biçimlerinde herhangi bir flokülasyon/koagülasyon gibi değişikliğin meydana gelmediği saptandı.

4.6.2.7 İyonik Güce Karşı Dirençteki Değişim

Çizelge 4.15’de, komonomer türü ve komonomer oranı değiştirilerek sentezlenen dokuz farklı lateksin farklı iyonik güce sahip elektrolit çözeltilerine karşı ekleme anında, eklemeden bir hafta sonra ve eklemeden 3 ay sonra herhangi bir çökme ve/veya faz ayırımına karşı gösterdikleri direnç verildi. Komonomer türüne göre VAc-DBM ve VAc-

DOM olmak üzere iki seriden meydana gelen ve bu komonomerlerin farklı oranlarını içeren latekslerin tamamının elektrolit çözeltilerine karşı aynı davranışı gösterdiği görüldü.

Çizelge 4.14 Kopolimer latekslerinin iyonik güce karşı dirençlerinin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi

Kopolimer	Süre (Hafta)	Tuz														
		NaCl			CaCl ₂			AlCl ₃			Na ₂ SO ₄			Na ₃ PO ₄		
		Konsantrasyon (M)			Konsantrasyon (M)			Konsantrasyon (M)			Konsantrasyon (M)			Konsantrasyon (M)		
		0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
PVAc	0	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	1	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	12	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
VAc/DOM, 95/5	0	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	1	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	12	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
VAc/DOM, 90/10	0	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	1	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	12	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
VAc/DOM, 80/20	0	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	1	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	12	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
VAc/DOM, 60/40	0	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	1	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	12	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
VAc/DBM, 95/5	0	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	1	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	12	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
VAc/DBM, 90/10	0	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	1	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	12	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
VAc/DBM, 80/20	0	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	1	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	12	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
VAc/DBM, 60/40	0	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	1	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-
	12	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-

+ : kararlılığını korudu,

- : kararlılığını koruyamadı, çökelme ve/veya faz ayrımı var.

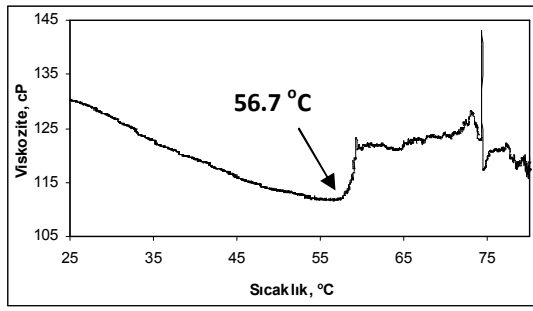
4.6.2.8 Sıcaklığa Karşı Dirençteki Değişim

VAc homopolimer, VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimer latekslerinin sıcaklığa karşı dirençleri viskozimetrik yöntemle incelendi. Brookfield viskozimateresi, tüm lateksler için aynı mil (LV SC4-31) takılarak ve her lateksin kendine göre uygun sabit dönme hızında kullanıldı. Ölçümler 25 – 80 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Şekil 4.42’de verilen viskozite-sıcaklık grafiklerinde, latekslerin viskozite davranışlarının ilk

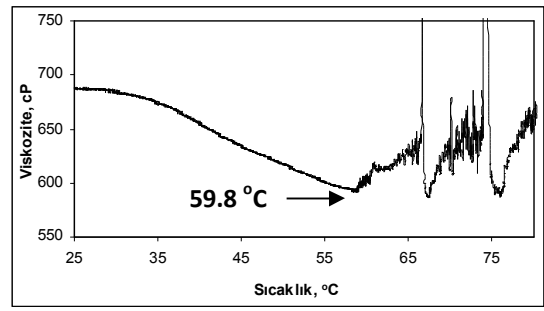
değişmeye başladığı sıcaklıkların yaklaşık olarak 38 °C ile 61 °C arasında çeşitli değerler aldığı görüldü.

Sıcaklık artışı ile birlikte diğer akışkanlarda olduğu gibi latekslerde de beklenen viskozite davranışı, viskozitenin sıcaklık artışı ile azalmasıdır. Şekil 4.42’de de görüldüğü gibi hemen hemen tüm lateksler belli bir sıcaklığa kadar bu beklenen davranışı gösterdikten sonra sıcaklığın giderek yükselmesi ile viskozitelerinde iniş çıkışlar, durağanlıklar ve artışlar gibi davranış değişiklikleri meydana geldi. Belirli sıcaklıklardan sonra viskozitede meydana gelen bu değişimler koloidal kararlılığın bozulması hakkında bilgi verir. Flokülasyon, koagülasyon gibi kolodial kararlılığın bozulduğu durumlar viskozitede artış ile sonuçlanır[1].

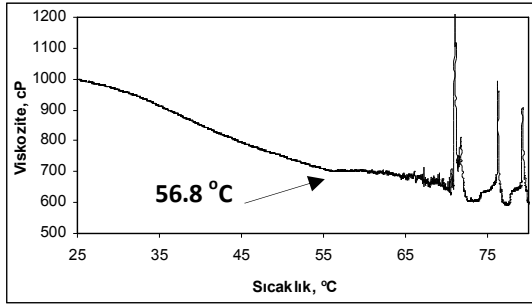
VAc homopolimeri için ilk viskozite davranış değişikliği 52.3 °C’de gözlenmesine rağmen, bu lateksin yaklaşık 63 °C’ye kadar viskozite değişimi sabit kalmıştır ve bu sıcaklıktan sonra kararlı halini koruyamadığı açıkça görülür. Monomer karışımına maleik asit diesteri eklendiğinde ise, kopolimer latekslerin ilk viskozite davranışlarının değiştiği sıcaklıklarda artış tespit edildi. Ancak bu kopolimer latekslerde homopolimerden farklı olarak, bu sıcaklıkla birlikte koloidal kararlılığın bozulduğuna dair belirgin değişiklikler gözlemlendi. Buna ek olarak, farklı iki türde maleik asit diesteri içeren kopolimer lateksler içinde sıcaklık karşısında en dirençli olan latekslerin % 10 oranında maleik asit diesteri varlığında sentezlendiğini söylemek mümkündür. Bu oranda hem DBM hem de DOM içeren kopolimer latekslerin sıcaklık karşısında daha tutarlı bir viskozite davranışı gösterdiği görülür. Ayrıca iki farklı türdeki maleik asit diesteri kıyaslandığında, DBM varlığında sentezlenen kopolimer latekslerinin sıcaklık karşısında DOM içeren latekslere göre çok daha dirençli oldukları gözlemlendi. DOM ile sentezlenen kopolimer latekslerin ise, genel olarak sıcaklık karşısında hem PVAc’ye hem de DBM içeren kopolimer latekslere kıyasla daha az dirençli olduğu, çok daha düşük sıcaklıklarda daha belirgin viskozite davranış değişikliklerine uğradıkları saptandı.



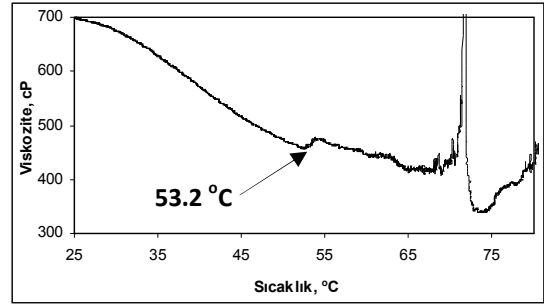
DBM 40



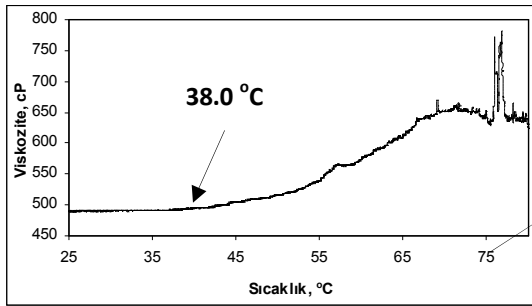
DBM 20



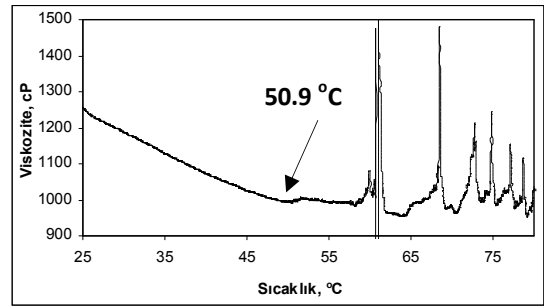
DBM 10



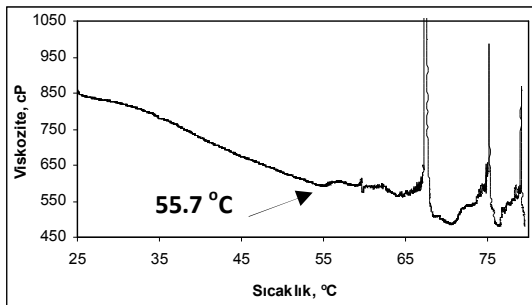
DBM 5



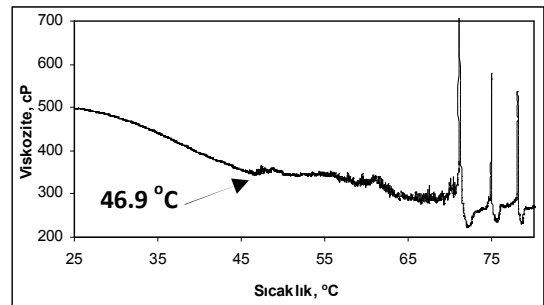
DOM 40



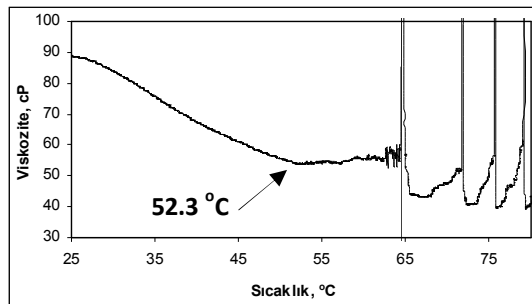
DOM 20



DOM 10



DOM 5



PVAc

Şekil 4.42 Kopolimer latekslerin viskozite - sıcaklık grafiklerinin komonomer türü ve oranı ile değişimi

4.6.2.9 Minumum Film Oluşum Sıcaklığındaki (MFFT) Değişim

Latekslerin minimum film oluşum sıcaklıkları üzerine komonomer türü ve komonomer oranının etkisi, analizin yapıldığı cihazda seçilen sıcaklık cinsinden ölçüm aralığı ile birlikte, Çizelge 4.16'da verildi. Komonomer türü ve komonomer oranının latekslerin MFFT değerlerini önemli ölçüde etkilediği belirlendi. Hem DBM ile sentezlenen kopolimer lateksler için hem de DOM ile sentezlenen lateksler için, monomer karışımına maleik asit diesteri yapısının girmesinin ve buradaki oranının artmasının latekslerin MFFT'sini düşürücü yönde etki ettiği görüldü. DBM ile DOM kıyaslandığında ise, DOM'un MFFT'yi düşürme etkisinin daha fazla olduğu gözlemlendi.

Çizelge 4.15 Kopolimer latekslerin MFFT'lerinin komonomer türü ve komonomer oranı ile değişimi

Komonomer Oranı, VAc/DOM	Ölçüm Aralığı, °C	MFFT, °C	Komonomer Oranı, VAc/DBM	Ölçüm Aralığı, °C	MFFT, °C
60/40	(-5) - 13	< 0	60/40	(-5) - 13	< 0
80/20	(-5) - 13	< 0	80/20	(-5) - 13	7
90/10	0 - 18	7	90/10	0 - 18	9
95/5	0 - 18	9	95/5	0 - 18	10
100/0	0 - 18	11	100/0	0 - 18	11

MFFT, lateks içindeki polimer taneciklerinin birlikte akmak ve sürekli bir film oluşturmak için yeterli hareketlilik ve esnekliğe sahip olduğu sıcaklığı gösterir. Monomer tipi, monomer oranı, kullanılan emülgatör, tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı MFFT'yi etkiler. Özellikle monomer oranı MFFT üzerinde önemli rol oynar [2],[162]. MFFT geçiş prosesi, başlangıç filmi oluşturmak için polimerin yüzey gerilimi etkisi ile tanecikleri sıkıştırmaya geçiş, suyun buharlaşma ve polimer taneciklerinin deformasyonu hız sınırlayıcı basamaklarının dengesi olarak görülebilir. Belirli polimer sistemleri için MFFT, bu basamakların hızlarının yarış halinde olduğu yerdir [2]. Bu bilgiler VAc-maleik asit diesteri kopolimerlerinde, maleik asit diesteri miktarının artışı ile gözlenen MFFT'deki düşüşü de açıklamaya yardımcı olur. DBM ve DOM komonomerlerinin VAc ile kıyaslandığında, iki ester grubuna bağlı uzun alkil

zincirlerinden dolayı plastikleştirici etkileri vardır. Bu plastikleştiriciler film oluşumu için lateksin deformasyon hızını arttırarak MFFT'lerini düşürürler. Bu plastikleştirici etkiyi yaratan monomerin kopolimer yapısındaki oranının artması MFFT değerinin düşüşünde daha büyük bir etki yaratır. Bunun yanı sıra, DBM ve DOM'un MFFT değerini düşürmedeki etkileri kıyaslandığında ise, daha uzun alkil zincirlerine sahip DOM'un plastikleştirme etkisi de daha fazla olacaktır. Bu durum, DOM ile sentezlenen latekslerin DBM ile sentezlenen latekslerden daha düşük bir MFFT'ye sahip olması ile sonuçlanır.

4.6.3 Kopolimer Filmlerin Özelliklerinin Belirlenmesi

Farklı oranlarda maleik asit diesteri içeren VAc-DBM, VAc-DOM kopolimer latekslerinin ve VAc'nin homopolimer lateksinin filmleri Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı şekilde hazırlandı.

4.6.3.1 FTIR - ATR Analizi

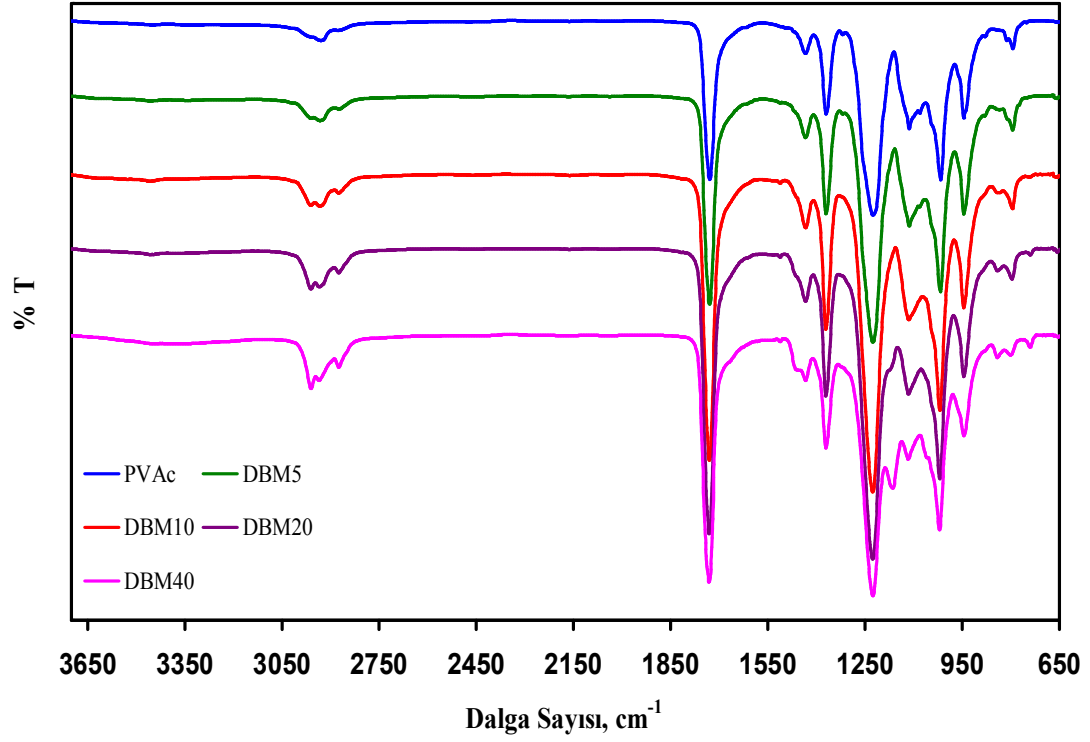
Ağırlıkça % 5, % 10, % 20 ve % 40 oranında maleik asit diesterinin iki farklı türünü DBM ve DOM içeren kopolimerlerin ve VAc homopolimerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de verildi. Bu spektrumlarda komonomer türünün ve oranının değişmesine bağlı olarak belirgin farklar gözlemlendi. Bu farkların maleik asit diesteri oranının daha yüksek olduğu ve özellikle DOM içeren kopolimerlerde çok daha büyük derecede ortaya çıktığı saptandı.

Şekil 4.43'deki VAc-DBM kopolimer latekslerinin DBM oranı ile değişen FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde, $-CH_3$ ve $-CH_2-$ gruplarına ait C-H gerilmelerinin ortaya çıktığı $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bandların şiddetlerinin DBM oranının artışıyla bağlı olarak arttığı görüldü. 2930 ve 2873 cm^{-1} 'deki $-CH_3$ grubunun asimetrik ve simetrik C-H gerilmesine ait çift bantın şiddetindeki artış gözlemlendi. Özellikle 2959 ve 2861 cm^{-1} 'deki $-CH_2-$ grubunun C-H gerilmesine ait çift bantın ortaya çıkması ve şiddetinin DBM oranının artışı ile artması bütül gruplarının kopolimer zincirinde var olduğunun bir göstergesidir. Bu bantların yanı sıra kopolimer zincirinde DBM oranının değiştiğini gösteren diğer önemli bir bant ise 1462 cm^{-1} 'deki $-CH_2-$ gruplarının C-H düzlem içi asimetrik eğilme bantıdır. Ayrıca, hem VAc hem de DBM yapılarındaki C-O-C gruplarına

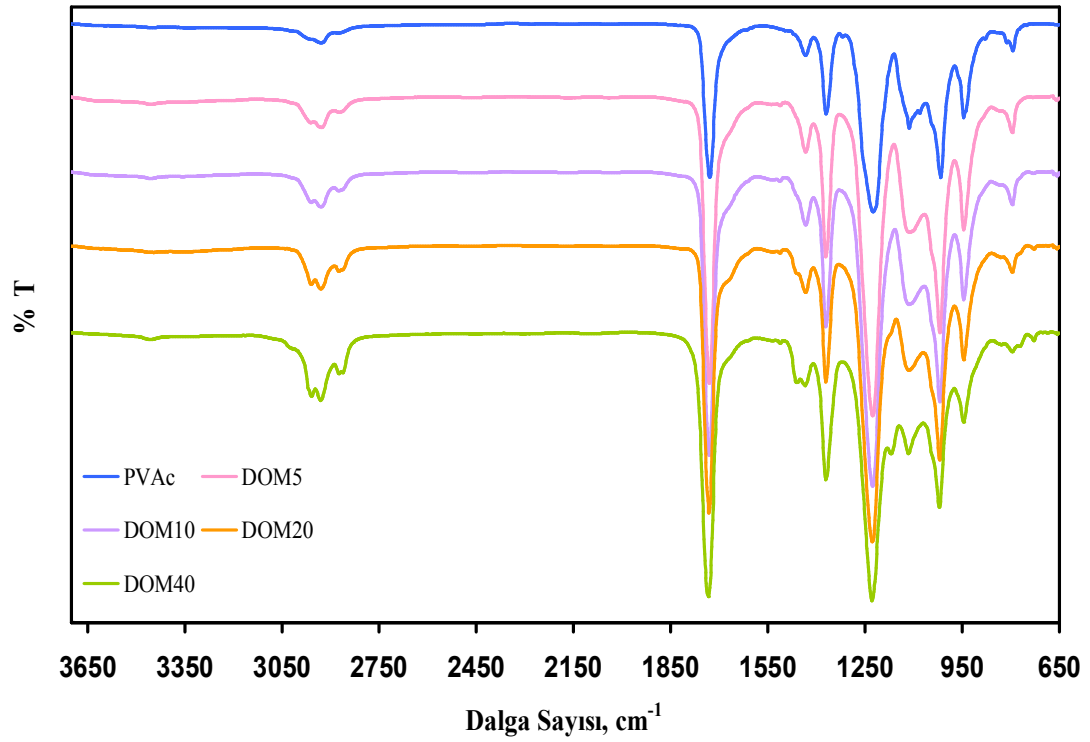
ait bantlarda da değişiklikler saptandı. Özellikle DBM oranının yüksek olduğu kopolimerlerde 1169 cm^{-1} 'de yeni bir bantın ortaya çıktığı belirlendi. Bu band DBM'deki C-O-C simetrik gerilmesine aittir. Bunun dışında yine C-O-C gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilmelerin ortaya çıktığı 1228 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} 'deki bandların da şiddetlerinde, genişliklerinde ve ortaya çıktıkları dalga boylarında DBM oranına bağlı olarak değişiklikler gözlemlendi. Bu bantlardaki değişiklikler, her iki monomer yapısında da yer alan bu grubun bantlarının çakışmasının ve bu yapının polarlığı nedeni ile diğer segmentler ile etkileşimlerinin sonucu olarak ortaya çıkar. DBM varlığında ortaya çıkan bu değişiklikler, DOM varlığında çok daha belirgin bir şekilde gözlemlendi (Şekil 4.44). Özellikle $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2-$ gruplarına ait bantlarda önemli derecede değişimlerin olduğu görüldü. DBM ile DOM kıyaslandığında, aralarındaki en önemli fark alkil zincirlerinin uzunluğudur. Kopolimer yapıda DOM'un olması $-\text{CH}_2-$ gruplarının sayısını ve bu gruba ait bandların şiddetini arttırır.

Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'e bakıldığında, maleik asit diesterlerinin daha düşük oranlarda kullanıldığı spektrumlarda VAc'nin homopolimerine ait karakteristik bandların daha baskın olduğu ve maleik asit diesterlerinin bazı karakteristik bandlarını perdelediği görüldü. Buna karşın maleik asit diesteri oranı monomer karışımında belli bir değerin üzerine çıktığında (% 20-40), bu yapılara ait karakteristik bandlar da ortaya çıkar ve miktarın artması ile bandların şiddeti de artar. DBM'ye göre daha uzun alkil zincirlerine sahip DOM içeren kopolimerlerde $-\text{CH}_2-$ grubuna ait karakteristik bandların şiddetleri çok daha fazladır. Buna karşın bu uzun alkil zincirleri, maleik asit diesterinin karakteristik C-O-C simetrik gerilmesine ait 1169 cm^{-1} 'deki bandın ortaya çıkma şiddetini azaltmıştır.

Sonuç olarak, Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'deki VAc homopolimerine, VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimerlerine ait FTIR-ATR spektrumlarında baskın olarak bu monomerlere ait bandlar ortaya çıkmıştır. Komonomer türü ve oranının değişimi sonucu elde edilen kopolimerlerin spektrumlarında diğer polimerizasyon bileşenlerine ait herhangi bir değişikliğe rastlanmadı.



Şekil 4.43 DBM oranı değiştirilerek sentezlenen VAC-DBM kopolimerlerinin FTIR-ATR spektrumları



Şekil 4.44 DOM oranı değiştirilerek sentezlenen VAc-DOM kopolimerlerinin FTIR-ATR spektrumları

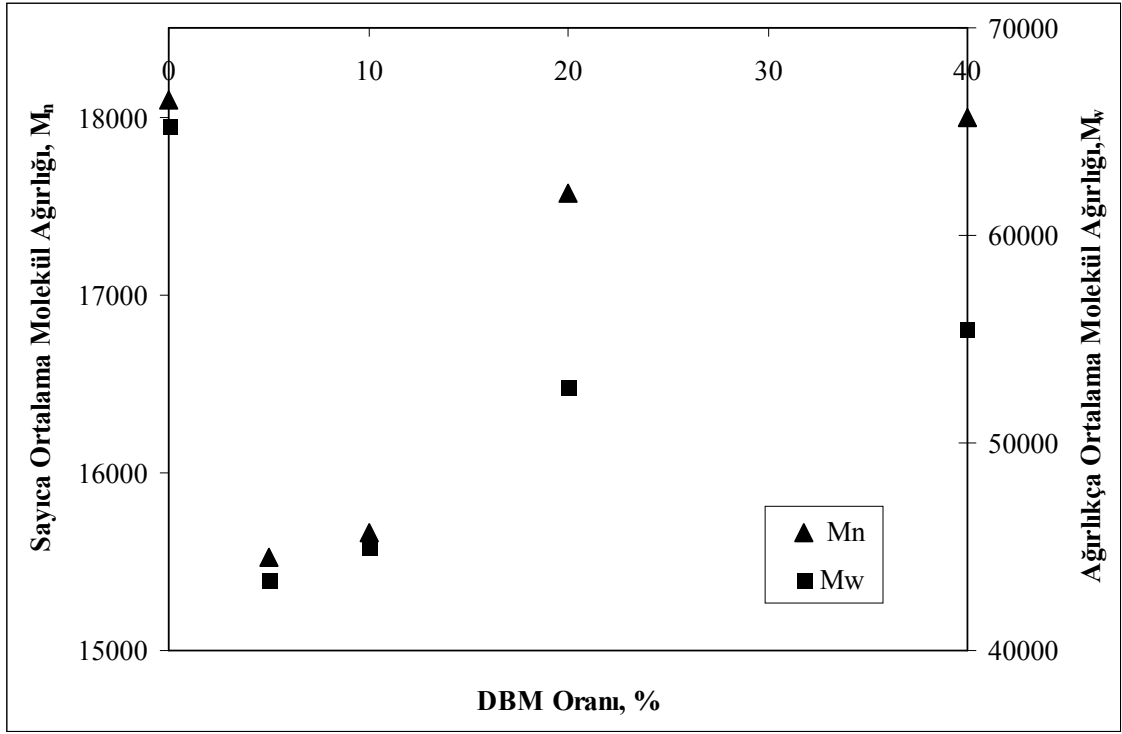
4.6.3.2 Molekül Ağırlıklarındaki ve Polidispersite Değerindeki Değişim

İki farklı maleik asit diesteri olan DBM ve DOM ile sentezlenen kopolimerlerin molekül ağırlıklarının komonomer oranı ile değişimi Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’da verildi. Bu kopolimerlere ait polidispersite değerleri ise Çizelge 4.17’de gösterildi.

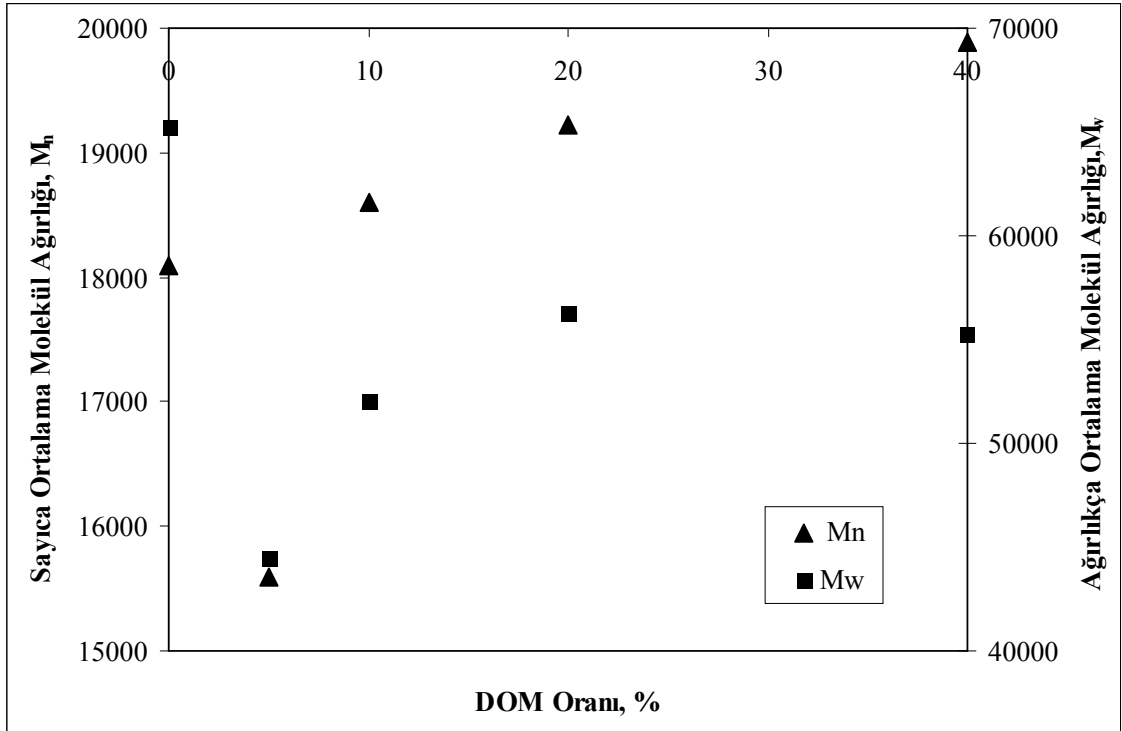
DBM ile sentezlenen kopolimerlerin $\overline{M}_n$ değerlerinin 1.55×10^4 ile 1.86×10^4 ve $\overline{M}_w$ değerlerinin ise 4.34×10^5 ile 6.53×10^5 arasında olduğu bulundu. Şekil 4.45 incelendiğinde, monomer karışımında DBM varlığının ve buradaki oranının değişmesinin $\overline{M}_n$ üzerinde sadece 1-3 bin kadar bir değişim meydana getirdiği görülür. Bu değişim $\overline{M}_w$ değerlerinde ise yaklaşık 10-20 bin’dir. Bu iki molekül ağırlığının da en yüksek değerleri VAc’nin homopolimeri için elde edildi. Monomer karışımında DBM varlığının VAc polimerinin molekül ağırlığını azaltıcı etki yaptığı görüldü. Özellikle DBM komonomerinin düşük oranlarda kullanılmasının, molekül ağırlıklarını azaltıcı etkisinin çok daha fazla olduğu tespit edildi. DBM kopolimerleri içinde ise, molekül ağırlıklarının DBM oranının yükselmesi (özellikle % 20 ve üzeri oranlar için) ile arttığı gözlemlendi.

Monomer karışımına DOM eklenmesi sonucu sentezlenen VAc-DOM kopolimerlerinde DOM oranı değişiminin molekül ağırlığı davranışı üzerindeki etkisinin VAc-DBM kopolimerleri ile benzer olduğu görüldü (Şekil 4.46). Bu kopolimerlerin molekül ağırlıkları kısmen VAc-DBM kopolimerlerinden daha yüksek bulundu. Ayrıca DBM içeren kopolimerlerden farklı olarak bu polimerlerde, DOM oranının % 10 ve üzerine çıkması ile özellikle $\overline{M}_n$ değerinde belirgin artışlar gözlemlendi. $\overline{M}_w$ değerleri ise DBM kopolimerleri ile aynı davranışı daha yüksek değerlerde gösterdi.

PVAc polimeri, VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimerlerinin tamamı için monomodal GPC kromatogramları elde edildi. Bu kromatogramlara ait polidispersite değerleri Çizelge 4.17’de verildi. En yüksek polidispersite değerine sahip polimerin VAc’nin homopolimeri olduğu bulundu. Monomer karışımında maleik asit diesteri varlığının polidispersite değerlerini önemli derecede azalttığı görüldü. Kopolimerler için polidispersite değerlerinin komonomer türü ve oranına göre değişen, 2.78 - 3.08 arasında birbirine yakın çeşitli değerler aldığı saptandı.



Şekil 4.45 VAc-DBM kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının DBM oranı ile değişimi



Şekil 4.46 VAc-DOM kopolimerlerinin molekül ağırlıklarının DOM oranı ile değişimi

VAc'nin homopolimeri için elde edilen yüksek ve geniş molekül ağırlığı dağılımı, VAc'nin homopolimerizasyonu sırasındaki zincir transfer reaksiyonlarının sonucu olarak ortaya çıkar. PVAc radikalleri yüksek reaktifliğe sahiptir ve bu yüzden dallanma (branching) reaksiyonları verirler. VAc polimerlerinde dallanma öncelikli olarak polimerler arasında olur ve ana zincire graftlaşma yan asetil grubuna göre daha önemlidir. VAc'nin polimerizasyonunda gerçekleşen bu uzun zincir dallanması molekül ağırlığının yükselmesine ve dağılımın genişlemesine sebep olur [5],[163],[164]. VAc polimerizasyonlarında monoalkil ve dialkil maleatların varlığının ise, VAc polimerinin molekül ağırlığını düşürücü etkisi tespit edilmiştir [11],[8],[163],[165],[166]. Özellikle DBM ile yapılan çalışmalarda, DBM'nin güçlü transfer ajanı olarak davrandığı bulunmuştur [13],[166]. Bu zincir transfer radikalleri PVAc radikallerinden daha az aktiftir. Maleik asit esterlerinin bu özelliği, molekül ağırlığında düşüş meydana getirir. Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'de görüldüğü gibi, özellikle düşük maleik asit diesterleri oranlarında, DBM için % 5-10 oranları ve DOM için % 5 oranı kullanıldığında, bu etkinin çok daha fazla olduğu görülür. DBM'a göre çok daha büyük kütleli DOM'un kopolimer zincirine katılımı daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimer zincirlerine sebebiyet vermiştir ve DOM oranının artmasıyla da kopolimerlerin molekül ağırlığı yükselmiştir.

Sonuç olarak, özellikle düşük oranlarda maleik asit diesterinin zincir transfer ajanı olarak davranması daha güçlüdür ve bu davranış DBM kopolimerlerinde daha etkindir. Düşük molekül ağırlıklarının bu davranışın sonucu olarak ortaya çıktığı belirlendi.

Çizelge 4.16 VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimer latekslerinin polidispersite değerlerinin komonomer oranı ile değişimi

Komonomer Oranı, VAc/DBM	Polidispersite Değeri	Komonomer Oranı, VAc/DOM	Polidispersite Değeri
60/40	3.08	60/40	2.78
80/20	2.99	80/20	2.93
90/10	2.87	90/10	2.80
95/5	2.79	95/5	2.85
100/0	3.45	100/0	3.45

4.6.3.3 Camsı Geçiş Sıcaklığındaki Değişim

Monomer karışımındaki maleik asit diesteri türü ve oranı değiştirilerek sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemek için yapılan DSC analizlerinde, bu iki serideki tüm kopolimer filmler için tek T_g alanı gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.18’de verildi. VAc’nin emülsiyon homopolimerinin T_g ’si 17 °C olarak bulundu. Monomer karışımına DBM ve DOM eklenmesinin PVAc’nin T_g ’sini önemli derecede düşürdüğü gözlemlendi. Öncelikli olarak bu iki komonomerin monomer karışımındaki varlığının VAc’nin T_g ’sini düşürmedeki etkisinin güçlü olduğu ve monomer karışımındaki oranlarının artması ile de T_g ’nin giderek düşüş gösterdiği görüldü. T_g ’nin düşürülmesindeki en etkili komonomer oranının % 40 olduğu belirlendi. İki komonomerden DOM’un T_g üzerindeki etkisinin DBM’den çok daha fazla olduğu tespit edildi.

Çizelge 4.17 VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimer latekslerinin T_g değerlerinin komonomer oranı ile değişimi

Komonomer Oranı, VAc/DBM	T_g , °C	Komonomer Oranı, VAc/DOM	T_g , °C
60/40	2.80	60/40	-11.78
80/20	9.36	80/20	4.50
90/10	12.91	90/10	11.30
95/5	13.55	95/5	13.20
100/0	17.00	100/0	17.00

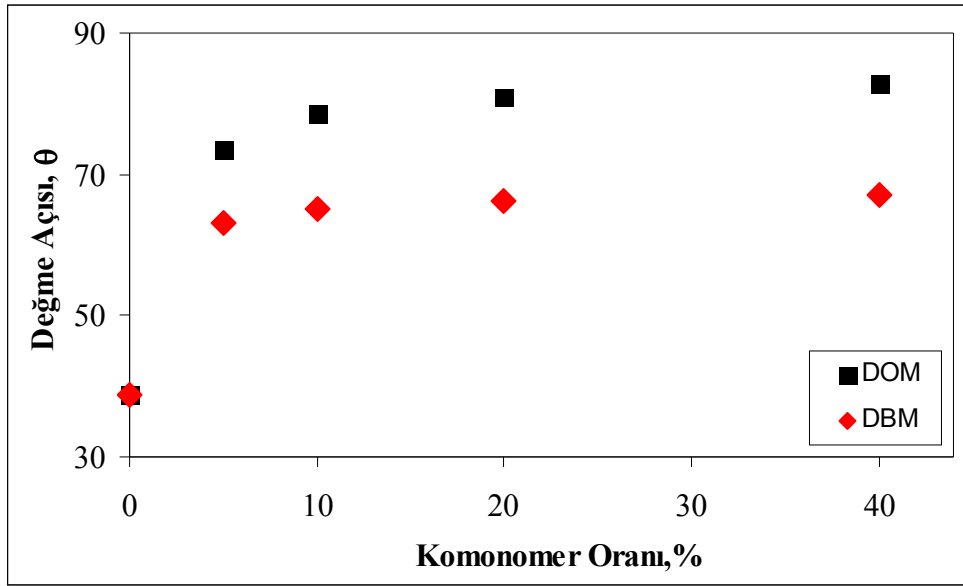
Bir kopolimer filmin T_g ’si kopolimer bileşimindeki dağılımdan ve ortalama kopolimer bileşiminden etkilenir. Bunun yanı sıra, zincir esnekliği, moleküler simetri ve uç gruplar nedeni ile oluşan moleküller arası kuvvetler, molekül ağırlı değişimi, dallanma derecesi gibi bir çok değişken ile de ilişkilidir. [1],[6]. DSC taramalarında elde edilen tek T_g alanı ise bu bileşimin homojen bir kopolimer olduğunu destekler [1],[114]. VAc homopolimerinin T_g değeri 30 °C civarındadır [143] ve bu değer PVAc’nin sentez prosesine göre değişiklik meydana gelebilir. Maleik asit diesterleri gibi polimer yapısına katılabilen reaktif bileşiklerin zincir uzunluğunun artması ölçüsünde kopolimerin

T_g 'sinde daha büyük azalmalara neden olacağı beklenen bir sonuçtur [164]. Bu bilgilere göre, VAc emülsiyon polimerinin T_g 'sinin değiştirilmesinde ana etkenin komonomer türü ve oranı olduğu görülür. DBM ve DOM komonomerleri kullanılarak homojen kopolimerler elde edildiği ve bu komonomerlerin VAc'nin emülsiyon polimeri üzerinde plastikleştirici etkisi olduğu tespit edildi. VAc'nin yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonunda, noniyonik emülgatörler ve noniyonik bir reaktif surfaktan varlığında, komonomer olarak DBM ve DOM'un farklı oranlarda kullanılması ile çeşitli sertlik-yumuşaklık dercesinde ve çok çeşitli uygulama alanları için kullanışlı olabilecek VAc esaslı kopolimerlerin sentezinin gerçekleştirildiği görüldü.

Bu özelliklerinin yanında, T_g değerinin MFFT'den daha yüksek olduğu VAc-DBM ve VAc-DOM gibi latekslerde, film oluşumu için gereken sürede su, tanecikler arasındaki yüzey gerilimi kuvvetlerinin yüksek katılaşmanın ve yüksek polimer modülüsünün üstesinden gelememesi gibi tanecik deformasyonu olmaksızın yapıdan uzaklaşabilir. Bu durum film oluşum prosesi ve film özelliklerini doğrudan etkileyen avantajlı bir özelliktir [5].

4.6.3.4 Değme Açısındaki Değişim

Şekil 4.47'de, komonomer türü ve komonomer oranı değiştirilerek sentezlenen kopolimer filmleri ile su damlasının yaptığı değme açıları verildi. Değme açılarında polimerizasyona katılan VAc, DBM ve DOM monomerlerine ve bunların monomer karışımındaki oranlarının değişimine göre önemli derecede farklar gözlemlendi. En düşük değme açısı değeri VAc'nin homopolimeri için 33° olarak bulundu. VAc emülsiyon polimerizasyonuna maleik asit diesteri eklenmesinin ise, elde edilen kopolimer latekslerin filmlerindeki suyun değme açısını büyük ölçüde arttırdığı tespit edildi. Monomer karışımındaki maleik asit diesteri oranının artması ile birlikte değme açılarında da artış gözlemlendi. DOM ile sentezlenen kopolimerlerin filmlerinin DBM ile sentezlenenlerden çok daha yüksek değme açısına neden oldukları görüldü.



Şekil 4.47 Suyun VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimer filmleri ile yaptığı değme açılarının komonomer oranı ile değişimi

VAc'ı, DBM ve DOM bileşiklerinden ayıran en büyük özellik aralarındaki suda çözünürlük farkıdır. Hidrofilik VAc'nin hidrofobik bu bileşiklerle kopolimerleştirilmesi elde edilen kopolimer filmlerin suya karşı hassasiyetini de değiştirecektir. Değme açısının yükselmesi, daha hidrofobik katı yüzeyin oluştuğu anlamına gelir [6],[114]. Bu monomer karışımındaki en hidrofobik yapı DOM'dur ve bu birimlerin kopolimer taneciklerinin yüzeyinde olması VAc polimerinin hidrofilik karakterini azaltacak yönde etki eder. Monomer karışımındaki DOM oranının arttırılması da değme açısını 83°e kadar çıkararak daha hidrofobik yüzeyler elde edilmesini sağladı. DBM'nin DOM kadar hidrofobik olmamasından dolayı bu monomerin kopolimer filmin hidrofobik karakterine katkısının DOM kadar olmadığı görüldü (Şekil 4.47). Suyun, DBM ile sentezlenen kopolimer filmleri ile yaptığı değme açısı 63° ile 67° arasındadır. Bu değerler DOM için elde edilen değerler ile kıyaslandığında, hem DOM varlığının hem de DOM oranındaki artışın değme açısının artışı üzerindeki etkisi çok daha güçlüdür.

Sonuç olarak, iki maleik asit diesteri de VAc polimerinin su ile temasının azaltılması yönünde önemli derecede katkı sağladı. Bu komonomerler ile VAc esaslı polimerlerin suya karşı hasasiyetlerinin diğer bir deyişle ıslanabilirliklerinin önemli derecede azaltıldığı görüldü. Değme açısı sonuçları değerlendirildiğinde maleik asit diesteri türü ve oranı değiştirilerek geniş bir aralıkta ıslanabilirlik özelliği değişen VAc emülsiyon polimerlerinin sentezlendiği tespit edildi.

4.6.3.5 Suya Karşı Dirençteki Değişim

Farklı komonomer türü ve farklı komonomer oranında sentezlenen dokuz farklı kopolimer lateksin filmlerine suya karşı direnç analizi uygulandı [80]. Analiz sonrasında filmlerin suya karşı direnç gösterdikleri saptandı ve şekillerinde herhangi bir bozulma, çatlak ya da pul pul dökülmelere rastlanmadı. Komonomer türü miktarının filmlerin suya karşı gösterdikleri dirençte herhangi bir farklılığa yol açmadığı belirlendi.

4.6.3.6 Sonuç

VAc monomerinin yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu, iki farklı maleik asit diesteri olan DBM ve DOM varlığında gerçekleştirildi. Bu iki komonomerin monomer karışımındaki miktarları değiştirilerek VAc homopolimeri, VAc-DBM ve VAc-DOM kopolimerlerinden oluşan toplam dokuz tane farklı VAc emülsiyon polimeri sentezlendi. Bu polimerlerin lateks ve film özellikleri üzerine değişen komonomer türü ve oranının etkisi incelendi. Bu iki maleik asit diesteri türevinin VAc'nin emülsiyon polimerizasyonunu, çekirdeklenme aşamasını, polimerizasyon sırasındaki ve elde edilen son ürünlerdeki kararlılığı, kopolimer yapısını, elde edilen latekslerin ve filmlerin yüzey özelliklerini doğrudan etkilediği tespit edildi. DBM ve DOM'un farklı oranlarında farklı etkilerinin olduğu görüldü. DBM, VAc emülsiyon polimerlerinin lateks özelliklerini daha fazla iyileştirirken DOM'un kopolimerlerin film özelliklerinin iyileştirilmesine katkısının daha büyük olduğu saptandı. Yüksek DBM ve DOM oranlarının kopolimerlerin hem lateks hem de film özelliklerinin iyileştirilmesine daha güçlü bir katkı sağladığı görüldü. Yapılan analizlerin çoğunda, DBM'nin % 10 oranından sonra DOM'un ise % 20 oranından sonra davranış değiştirdiği gözlemlendi. Yapılan karakterizasyonlar sonrasında,

✓ VAc homopolimerizasyonunun ve DBM, DOM komonomerleri varlığındaki kopolimerizasyonların ortalama olarak % 95 verim ile gerçekleştiği bulundu. Bu iki maleik asit diesterinin komonomer olarak kullanılmasının polimerizasyon verimini azaltıcı bir etkisi tespit edilmedi.

✓ VAc, DBM ve DOM varlığının ve monomer karışımındaki oranlarının değişiminin, çekirdeklenme aşamasını önemli derecede etkilediği belirlendi.

- ✓ Çekirdeklenme aşamasındaki değişikliğin tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı çok çeşitli değerler alabilen latekslerin sentezine olanak verdiği görüldü.
- ✓ Kopolimer taneciklerin yüzey özelliklerinin maleik asit diesteri türünden ve oranından önemli derecede etkilendiği ve bunun da tanecik etkileşimi üzerinde önemli bir rol oynadığı saptandı.
- ✓ DBM'nin DOM'a kıyasla tanecik yüzeyine yerleşme eğiliminin daha fazla olduğu ve bunun lateks taneciklerinin kararlılığını arttırdığı belirlendi.
- ✓ Yine monomer karışımındaki monomerlerin özelliklerine bağlı olarak, kopolimer tanecik yüzeyleri ile polimerizasyondaki kararlılığı sağlayan sistemin etileşimleri sonucu yüzey gerilim, vizkozite, iletkenlik ve zeta potansiyeli gibi lateksin koloidal özelliklerinin önemli derecede etkilendiği gözlemlendi. Bu analizler, özellikle yüksek DBM ve DOM oranının latekslerin kararlılığını önemli derecede arttırdığını gösterdi.
- ✓ Komonomer türü ve oranına bağlı olarak çok geniş bir viskozite aralığına sahip lateksler elde edildi.
- ✓ Her iki maleik asit diesteri varlığının da VAc'ın MFFT ve T_g değerlerini azaltıcı etkisi olduğu görüldü. Kopolimer bileşimindeki bu komonomerlerin artması bu iki önemli özelliğin değerlerinin de giderek azaldığı belirlendi. DOM'un DBM'ye kıyasla MFFT ve T_g değerlerinin azalması üzerinde daha güçlü bir etki yaptığı, monomer karışımındaki oranının artışı ölçüsünde de MFFT, T_g değerlerindeki düşüşün de arttığı saptandı.
- ✓ Maleik asit diesterlerinin VAc emülsiyon polimerleri yapısında oluşunun bu polimerlerin filmlerinin suya karşı dirençlerini oldukça arttırdığı saptandı. DOM ve DOM'un kopolimer yapısındaki oranının artışının bu özelliğin artmasına etkisinin çok daha fazla olduğu belirlendi.
- ✓ VAc-DBM ve VAc-DOM emülsiyon kopolimerlerinde kullanılan stabilizasyon sisteminin (noniyonik emülgatörler NP10+NP30 ve noniyonik reaktif surfaktan'dan oluşan) latekslerin kararlılığının sağlanmasında oldukça etkili olduğu görüldü. Bu noniyonik sistem varlığında latekslerin donma-çözülme, iyonik şiddet ve sıcaklık karşısında direnç gösterdikleri saptandı.
- ✓ VAc-DOM emülsiyon polimerizasyonu sisteminde, Noniyonik reaktif surfaktan o-NMA'nın NP10 ve NP 30 ile birlikte kullanılığında hem polimerizasyon sırasında hem de

elde edilen latekte kararlılığı arttırıcı etkisinin olduğu tespit edildi. Bu reaktif surfaktanın reaktör ve besleme arasındaki dağılımının da önemli ve tamamı beslemede olduğu durumda kararlılığın iyileştirilmesine etkisinin en fazla olduğu belirlendi.

✓ VAc-DOM emülsiyon polimerizasyonunda bir limit emülgatör konsantrasyonunun oluşu saptandı. Bu limit değeri için en kararlı, en küçük tanecik boyutunda ve en dar dağılımlı lateks elde edilebilir oldu. Bu limit değeri ile 100 nm civarında ortalama tanecik boyutu elde edildi.

✓ VAc-DOM emülsiyon polimeri için seçilen potasyum persülfat başlatıcısının polimerizasyondaki dağılımının lateks ve film özellikleri üzerinde önemli etkisinin olduğu ve bu başlatıcının başlangıçta reaktördeki miktarının artmasının latekslerin kararlılığını arttırdığı saptandı.

Sonuç olarak, DBM ve DOM kullanılarak ve bunların oranları değiştirilerek, termal başlatıcı ve noniyonik emülgatörlerden, reaktif surfaktandan oluşan kararlı kılıcılar varlığında çok farklı uygulama alanları için, çok geniş bir aralıkta lateks, film ve fiziksel özelliklere sahip çok çeşitli VAc esaslı emülsiyon polimerlerinin sentezinin gerçekleştirilmesinde başarı olunduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- [1] Urban, D. ve Takamura, K., (2002). Polymer Dispersions and Their Industrial Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany.
- [2] Lovell, P.A. ve El-Aasser, M.S., (1997). Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons Ltd., England.
- [3] Fitch, M.R., (1997). Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction, Academic Pres, USA.
- [4] Vanderhoff, J.W., (1993). "Recent Advances in the Preparation of Latexes", Chem. Eng. Sci., 48:203-217.
- [5] El-Aasser, M.S. ve Vanderhoff, J.W., (1981). Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, Applied Science Publishers, London ve New Jersey.
- [6] Erbil, H.Y., (2000). Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Pres, Florida.
- [7] Lazaridis, N., Alexopoulos, A.H. ve Kiparissides, C., (2001). "Semi-batch Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using Oligomeric Nonionic Surfactants ", Macromol.Chem.Phys., 202:2614-2622.
- [8] Oca-Ramirez, G.M., Rios-Guerrero, L., trejo-O'Reilly, J.A., Flores-Rosete, G., Guyot, A., Guillot, J. ve Bourgeat-Lami, E., (2000). "Synthesis and Characterization of Monoalkyl Maleates and Their Use in Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate ", Macromol. Symp., 150:161-169.
- [9] Zicmanis, A., Hamaide, T., Graillat, C., Monnet, C., Abele, S. ve Guyot, A., (1997). "Synthesis of New Alkyl Maleates Ammonium Derivatives and Their Uses in Emulsion Polymerization", Colloid Polym. Sci., 275: 1-8.
- [10] Georgina, M.R., Leonardo, R.G., Antonio T.R., Graciela F.R., Alain, G., Jean G. ve Elodie B.L., (2000). "Synthesis and Characterization of Monoalkyl Maleates and Their Use in Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", Macromol. Symp., 150: 161-169.
- [11] Wu, X.Q. ve Schork, F.J., (2000). "Batch and Semibatch Mini/Macroemulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Comonomers", Ind Eng Res. 39: 2855-2865.
- [12] Wu, J., Kwon, J., Yang J., Winnik M.A., Faewaha R. ve Rademacher J., (2003). "Synthesis and Microstructure Characterization of Dye-Labeled Poly(vinyl acetate-

- co-dibutyl maleate) Ltex for Energy Transfer Experiments”, *Macromolecules*, 36: 8139-8147.
- [13] Donescu, D., Gosa, K., Languri, J. ve Ciupițoiu, A., (1985). "Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part II. Copolymerization with Dibutyl Maleate *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 22: (5-7), 941.
 - [14] Sajjadi, S. ve Brooks, B. W. (1999). "Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate. I. Effect of Monomer Distribution", *Journal of Applied Polymer Science*, 74:3094-3095.
 - [15] Sajjadi, S. ve Brooks, B. W. (2000). "Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate. II. Effects of Emulsifier Distribution", *Journal of Applied Polymer Science*, 79:582-584.
 - [16] IUPAC Proposal for The Nomenclature for Polymerization Processes and Polymers in Dispersed Systems.
 - [17] Fitch, R.M., (2003). "A Personal History of Chemically Functional Polymer Colloids: Formation, Characterization, and Applications", *Polym. React. Eng.*, 11:911-953.
 - [18] Dinsmore, R.P., (1929). U.S. Patent: 1,732,795, Goodyear Tire & Rubber Co.
 - [19] Odian, G., (2004). *Principles of Polymerization*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
 - [20] Blackley, D.C., (1975). *Emulsion Polymerization*, Applied Science Publishers, London.
 - [21] Herk, A.V., (2005). *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*, Blackwell Publishing Ltd., Netherlands.
 - [22] 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.
 - [23] Baykut, S. ve Biran, M., (1986). *Yüzey Aktif Maddeler Fizikokimyası*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
 - [24] Elvers, B., (1993). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Germany.
 - [25] Seidel, A., (1969). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
 - [26] Tharwat, F. T., (2005). *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany.
 - [27] Griffin, W. C., (1949). Classification of surface-active agents by "HLB," *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1: 311-326.
 - [28] Piirma, I., (1982). *Emulsion Polymerization*, Academic Press, Inc., New York.
 - [29] Farn, R. J., (2006). *Chemistry and Technology of Surfactants*, First Edition, Blackwell Publishing, Oxford.

- [30] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. ve Lindman, B., (2003). *Surfactants and Polymer in Aqueous Solution*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex.
- [31] Harkins, W.D., (1945). "A General Theory of Reaction Loci in Emulsion Polymerization", *The Journal of Chemical Physics*, 14: 47-48.
- [32] Smith, W. ve Ewart, V., (1948). "Kinetics of Emulsion Polymerization", *Journal of Chemical Physics*, 16: 592-607.
- [33] Blackley, D. C., (1997). *Polymer Latices Science and Technology*, Volume 2, Second Edition, Chapman & Hall, London.
- [34] Harkins, W.D., (1946). "A General Theory of Reaction Loci in Emulsion Polymerization II", *The Journal of Chemical Physics*, 13:381-382.
- [35] Gardon, J. L., (1970). "Mechanism of Emulsion Polymerization", *British Polymer Journal*, 2: (1) 1-12.
- [36] Gardon, J. L., (1970). "Mechanism of Emulsion Polymerization", *Rubber Chemistry and Technology*, 43: (1) 74-94.
- [37] Roe, C. P., (1968). *Surface Chemistry Aspects of Emulsion Polymerization*, *Industrial and Engineering Chemistry*, 60: (9) 20.
- [38] Fitch, R.M. ve Tsai, C.H. (1970). "Polymer Colloids: Particle Formation in Nonmicellar Systems", *Polymer Letters*, 8: 703-710.
- [39] Fitch, R.M. ve Tsai, C.H. (1971). *Polymer Colloids*, Plenum Publishers, Newyork.
- [40] Fitch, R.M. (1973). "The Homojen Nucleation of Polymer Colloids", *Br. Polym. Sci. J.*, 5: 467-483.
- [41] Napper, D.H. (1983). *Polymer Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London.
- [42] Feeney, P. J., Napper, D.H. ve Gilbert, R.G. (1984). "Coagulative Nucleation and Particle Size Distrubitions in Emulsion Polymerization", *Macromolecules*, 17: 2520-2529.
- [43] Chen, C.Y.R. ve Piirma, I., (1978). "Synthesis and Characterization of Rigid-Chain Polyacenaphtylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 65: 55-62.
- [44] Chen, C.Y.R. ve Piirma, I., (1980). *Organic Coatings and Plastics Chemistry*, Volume 43. Preprints of papers presented to Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry at the Second Chemical Congress of the North American Continent (180th National Meeting of the American Chemical Society), Las Vegas, Nevada.
- [45] Billmeyer, F.W., (1962). *Textbook of Polymer Science*, Interscience Publishers, New York.
- [46] Anderson, C.D. ve Daniels, E. S., (2003). *Emulsion Polymerization and Latex Applications*, Volume 14, Number 4, 1. Edition, Rapra Technology, Shropshire.
- [47] Chatterjee, S.P., Barnerjee, M. ve Konar, R., (1979). "'Molecular Weight of Polystyrene Polymer Obtained in the Emulsion Polymerization at Low Monomer

- Concentration and the Harkins-Smith-Ewart-Gardon (HSEG) Theory”, *Polym. Sci. Polym. Chem.*, 17: 2193-2207.
- [48] Nomura, M. ve Harada, M., (1981). In *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization*; Basset, D. R., Hamielec, A. E., Eds., American Chemical Society: Washington, DC.
 - [49] Dunn, A.S., (1992). In *Polymer Latexes; Preparation, Characterization and Applications*; Daniels, E. S.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S., Eds.; ACS Symposium Series 492; American Chemical Society: Washington, DC.
 - [50] Brooks, B.W. ve Li, B., (1992). “Semi-batch Processes for Emulsion Polymerization”, *Polym Intern*, 29: 41-46.
 - [51] Dotson, N.A., Galván, R., Laurence, R.L. ve Tirrel, M., (1996). *Polymerization Process Modeling*, First Edition, Wiley-VCH, Canada.
 - [52] Poehlein, G.W., (1986). “Emulsion Polymerization” pp.1-51 in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, eds., Wiley-Interscience, New York.
 - [53] Co, C.C., Cotts, P., Burauer, S., Vries, R. ve Kaler, E.W., (2001). “Microemulsion Polymerization. 3. Molecular Weight and Particle Size Distributions”, *Macromolecules*, 34: 3245-3254.
 - [54] Dong, Y. ve Sundberg, D.C., (2001). “Radical Entry in Emulsion Polymerization: Estimation of the Critical Length of Entry Radicals via a Simple Lattice Model”, *Macromolecules*, 35: 8185-8190.
 - [55] Lopez, R.G., Trevino, M.E., Peralta, R.D., Cesteros, L.C., Katime, I., Flores, J., Mendizábal, E. ve Puig, J.E., (2000). “A Kinetic Description of the Free Radical Polymerization of Vinyl Acetate in Cationic Microemulsions”, *Macromolecules*, 33: 2848-2854.
 - [56] Mendizábal, E., Flores, J., Puig, J.E., Katime, I., Serrano, F.L. ve Alvarez, J., (2000). “On the Modelling of Microemulsion Polymerization. Experimental Validation”, *Macromol. Chem. Phys.*, 201: 1259-1265.
 - [57] Asua, J.M., (2002). “Miniemulsion Polymerization”, *Prog. Polym. Sci.*, 27: 1283-1346.
 - [58] Antonietti, M. ve Landfester, K., (2002). “Polyreactions in Miniemulsions”, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 689-757.
 - [59] Betchold, N. ve Landfester, K., (2000). “Kinetics of Miniemulsion Polymerization as Revealed by Calorimetry” *Macromolecules*, 33: 4682-4689.
 - [60] Landfester, K., (2001). “Polyreactions in Miniemulsions”, *Macromol. Rapid Commun.*, 22: 896-936.
 - [61] Wang, X., Sudol, E.D. ve El-Aasser, M.S., (2001). “Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reactive Surfactant and Its Polymeric Counterpart: Kinetic Studies”, *Macromolecules*, 33: 7715-7723.
 - [62] Chern, C., (2008). *Principles and Applications of Emulsion Polymerizations*, Wiley-VCH, Weinheim.

- [63] Rieger, B., Baugh, L.S., Kacker, S. ve Striegler, S., (2003). Late Transition Metal Polymerization Catalysis, First Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [64] Starck, W. ve Freudenberg, H., (1940). U.S. Patent, 2,227,163.
- [65] Priest, W.J., (1952). "Particle Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate", J. Phys. Chem., 56: 1077-1083.
- [66] O'Donnell, J.T., Mersobian, R.B. ve Woodward, A.E., (1958). "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization", J. Polym. Sci., 28: 171-177.
- [67] French, D.M., (1958). "Mechanism of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization", J. Polym. Sci., 32: 395-411.
- [68] Myul'step, V. ve Pege, V., (1967). Dispersions of Plastoelastomers and Elastomers, Legkaya Industriya, Moscow.
- [69] Lorenz, R.J. ve Daniels, C.L., (1998). Journal of the Adhesive & Sealant Council. Fall, Conference Proceedings, Chiago.
- [70] Han, X., Xu, S. ve Li, H., (2001). "Synthesis of Special Structural Vinyl Acetate Ethylene-Butyl Acrylate Latex" Proc. 24th Annual Meeting of Adh. Soc., 25-28 February 2001, Williamburg.
- [71] Mittal, V., (2010). Miniemulsion Polymerization Tech., Scrivener Publishing, Canada.
- [72] Castro, V., Aguilar, V., Garibay-Febles, V. ve Vázquez, F., (2009). "Sem Characterization of Copolymers Synthesised by Semicontinuous Emulsion Polymerization", Acta Microscopia, 18: 317-318.
- [73] Farwaha, R. ve Gomes, L.S., (2009). Vinyl Acetate-Versatic Acid Vinyl Ester Copolymer for Masonry Coatings, Wiley--VCH, Las Vegas.
- [74] Claverie, J., Charreyre, M. T. ve Pichot, C., (1999). Polymers in Dispersed Media, Wiley-VCH, France.
- [75] Flick, W.E., (1993). Plastics Additives- An Industrial Guide, Noyes Publications, Second Edition, USA.
- [76] Wang, C., Yang, W. ve Fu, S., (2003). Functionalization of Colloidal Particles, Marcel Dekker, China.
- [77] Wang, X., Lai, G., Jiang, Z. ve Zhang, Y., (2006). "Synthesis of Water-soluble Hyperbranched Polymer and Its Application in Acrylic Latexes", European Polymer Journal, 42: 289-291.
- [78] Oliveira, M. P., Giordani, D. S. ve Santos, A.M., (2006). "The Role of Itaconic and Fumaric Acid in the Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate", European Polymer Journal, 42: 1196-1205.
- [79] Aguilar, J., Rabalero, M., Mendizábal, E., Nuño-Donlucas, S.M., Arellano, M. ve Puig, J.E., (2009). "Tensile Properties of Self-Crosslinkable Poly(n-Butylmetacrylate-co-N-Methylolacrylamide) Films Prepared by Emulsion and Microemulsion Latexes", Macromol. Symp., 22: 283-284,
- [80] ASTM D870, (2002). Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings

Using Water Immersion, ASTM, United States.

- [81] Brown, N.R. ve Frazier, C.E., "Synthesis of labeled acrylamide and N-methylolacrylamide (NMA): ^{15}N -acrylamide, ^{13}C -NMA, ^{15}N -NMA, and $^{13}\text{C},^{15}\text{N}$ -NMA", J. Label Compd. Radiopharm., 48: 1031-1039.
- [82] Krishnan, S., Klein, A., El-Aasser, M.S. ve Sudol, E.D., (2003). "Influence of Chain Transfer Agent on the Cross-linking of Poly(*n*-butyl methacrylate-co-N-methylol acrylamide) Latex Particles and Films", Macromol. 36: 3511-3518.
- [83] Cernakova, L., Chrastova, V., Volfova, P. ve Zahoranova, A., (2002). "Polystyrene/Poly(butyl acrylate) Dispersions Having N-methylol Groups. A Spectroscopic Study", Macromol Symp., 179: 305-314.
- [84] Brown, N.R. ve Frazier, C.E., (2007). "Cross-linking Poly[(vinyl acetate)-co-N-methylolacrylamide] Latex Adhesive Performance Part I: N-methylolacrylamide (NMA) Distribution", Int J Adhesion and Adhesives, 27: 547-553.
- [85] Volfova, P., Chrastova, V., Cernakova, L., Mrenica, J. ve Kozankova, J., (2001). "Properties of Polystyrene/Poly(butyl acrylate) Core/Shell Polymers Modified with N-methylol Acrylamide", Macromol Symp, 170: 283-290.
- [86] Berber, H., (2005). Synthesis and Characterization of Vinyl Acetate–Butyl Acrylate Copolymers Which Are Initiated by Ammonium Persulfate, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [87] Berber, H., Sarac, A. ve Yıldırım, H., (2011). "Synthesis and Characterization of Water-based Poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) Latexes Containing Oligomeric Protective Colloid", Polym. Bull., 66: 881–892.
- [88] Saunders, K.J., (1973). Organic Polymer Chemistry, First Edition, Chapman & Hall, London.
- [89] Erdik, E., (1998). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Birinci Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [90] Sharma, R.C. ve Sharma, M.M., (1970). "Kinetics of Alkaline Hydrolysis of Esters. II. Unsaturated Esters and Oxalic Esters", Bulletin Chem. Society Japan, 43: 642-645.
- [91] Al-Bagoury, M. ve Yaacoub, E.J., "Semicontinuous Emulsion Copolymerization of 3-*O*-methacryloyl-1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene- α -D-glucopyranose (3-MDG) and Butyl Acrylate (BA) by Pre-emulsion Addition Technique", European Polymer Journal, 40:(11) 2617-2627.
- [92] Donescu, D., Gosa, K. ve Ciupitioiu, A., (1985). "Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part I. Homopolymerization with poly(vinyl alcohol) and Nonionic Coemulsifier", Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 22: 931-941.
- [93] Snuparek, J., Bradna P., Mrkvickova, L., Lednický, F. ve Quadrat, O., (1995). "Effect of Initial Polymerization Conditions on the Structure of Ethyl Acrylate-Methacrylic Acid Copolymer Latex Particles", Collect. Czech. Chem. Commun., 60: 1756-1764.
- [94] Palma, M.S.A., (2007). "Effect of Monomer Feed Rate on the Properties of

- Copolymer Butyl Acrylate/Vinyl Acetate in Semi-batch Emulsion Polymerization", *Indian Journal of Chemical Technology*, 14: 515-522.
- [95] Sajjadi, S. ve Brooks, B.W., (2000). "Semibatch Emulsion Polymerisation Reactors: Polybutyl Acrylate Case Study", Research Article *Chemical Engineering Science*, 55:(20) 4757-4781.
 - [96] Chern, C.S. ve Hsu, H., (1995). "Semibatch Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate", *Journal of Applied Polymer Science*, 55: 571-581.
 - [97] Saiga, T., Suzuki, A., Kikuchi, K. ve Okaya, T., (2005). "Surface Sulfate Groups on Poly(methyl methacrylate) and Poly(vinyl acetate) Particles From Soap-Free Emulsion Polymerization", *e-Polymers*, 077.
 - [98] Krackeler, J.J. ve Naidus, H., (1969). "Particle Size and Molecular Weight Distributions of Various Polystyrene Emulsions", *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 27: 207-235.
 - [99] Bovey, F.A., Kolthoff, I.M., Medalia, A.I. ve Meehan, E.J, (1965). *Emulsion Polymerization*, Interscience Publishers Inc., New York.
 - [100] Vale, H.M. ve McKenna, T.F., (2005). "Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate on Poly(vinyl chloride) Latexes", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 268: 68-72.
 - [101] Bastiat, G., Grassl, B., Khoukh, A. ve Francüois, J., (2004). "Study of Sodium Dodecyl Sulfate-Poly(propylene oxide) Methacrylate Mixed Micelles", *Langmuir*, 20: 5759-5769.
 - [102] Sovilj. V.J. ve Petrovic L.V., (2006). "Influence of Hydroxypropylmethylcellulose–Sodium Dodecyl Sulfate Interaction on the Solution Conductivity and Viscosity and Emulsion Stability", *Carbohydrate Polymers*, 64: 41-49.
 - [103] Zanette, D., Soldi V., Romani, A.P. ve Gehlenz M.H., (2002). "The Role of the Carboxylate Head Group in the Interaction of Sodium Dodecanoate with Poly(ethylene oxide) Investigated by Electrical Conductivity, Viscosity, and Aggregation Number Measurements", *Journal of Colloid and Interface Science*, 246: 387–392.
 - [104] Salima, B., Christian, G. ve Timothy, M., (2004). "A Look at Surfactant Partitioning in Polymeric Latexes Using Conductivity Measurements", *European Polymer Journal*, 40: 2671–2677.,
 - [105] Benkhira, A., Bagassi, M., Lachhab T., Rudatsikira, A., Reibel, L. ve François, J., (2000). "Interactions of Ethylene Oxide/Methylene Oxide Copolymers With Sodium Dodecyl Sulphate", 41: 7415-7425.
 - [106] Mehta, S.K., Gurpreet K. ve Bhasin K.K., (2007). "Analysis of Tween Based Microemulsion in the Presence of TB Drug Rifampicin", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 60: 95-104.
 - [107] Mehta, S.K., Gurpreet K. ve Bhasin K.K., (2008). "Incorporation of Antitubercular Drug Isoniazid in Pharmaceutically Accepted Microemulsion: Effect on Microstructure and Physical Parameters", *Pharmaceutical Research*, 25:(1) 227-

- [108] Adamy, S.T. ve Cala, F.R., (2000). "Oil Splitting in Industrial Cleaning Systems as Studied by Conductivity and Interfacial Tension", *Journal of Surfactants and Detergents*, 3:(2) 151-158.
- [109] Eccleston, G.M. ve Beatti, L., (1988). "Microstructural Changes During The Storage Systems Containing Cetostearyl Alcohol/Polyoxyethylene Alkyl Ether Surfactants", *Drug. Dev. Ind. Pharm*, 14: 2499-2518.
- [110] Colombie, D., Landfester, K., Sudol, E.D. ve El-Aasser, M.S., (2000). "Competitive Adsorption of the Anionic Surfactant SLS and the Nonionic Surfactant Triton X-405 on Polystyrene Latex particles", *Polymer*, 16: 7905-7913.
- [111] ASTM D2243-95, (2003). Standard Test Method for Freze-Thaw Resistance of Water-Borne Coatings, ASTM, Philadelphia.
- [112] Jordá, A.M., López, F.M. ve Álvarez, R.H., (2002). "The Effect of the Salt Concentration and Counterion Valence on the Aggregation of Latex Particles at the Air/Water Interface", *Journal of Colloid and Interface Science* 249: 405-411.
- [113] Steward, P.A., Hearn, J. ve Wilkinson, M.C., (2000). "An Overview of Polymer Latex Film Formation and Properties ", *Advances in Colloid and Interface Science*, 86: 195-267.
- [114] Erbil, H.Y., (1996). "Surface Energetics of Films of Poly(vinyl acetate-butyl acrylate) Emulsion Copolymers", *Polymer*, 37:(24) 5483-5491.
- [115] Eckersley, S.T., Daiskey, R. ve Rudin, A., (1992). "Surface Energetics of Films of Surfactant Free Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate) Emulsion Polymers", *Journal of Colloid and Interface Science*, 152 : (2) 455-464.
- [116] Hong, C.K., Hwang, M.J., Ryu, D.W. ve Moon, H., (2008). "Preparation of copolymer particles by emulsion polymerization using a polymerizable amphiphilic macromonomer", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 331: 250-256.
- [117] Tanrıseven, T., Okay, O. ve Sönmezoğlu, İ.Ç., (1996). " Kinetics of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate", *Journal of Applied Polymer Science*, 61: 485-493.
- [118] Kampes, A. ve Tieke, B., (1997). "Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of the Comonomer System Styrene/tetrahydrofurfuryl Metacrylate", *Colloid and Polymer Science*, 275: 1136-1143.
- [119] Zoco, N., Arbina, L.L., Leiza, J.R., Asua, J.M. ve Gurutze, A., (2003). " Molecular Weight Development in Emulsion Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Styrene", " , *Journal of Applied Polymer Science*, 87: 1918-1926.
- [120] Jianmin, Z., Zheng, P., Xiuguo, S., Jungang, G. ve Caihui, W., (2010). "Synthesis and Kinetic Studies of TiO₂/Polystyrene Composite Particles by Emulsion Polymerization", *e-Polymer*, no.057.
- [121] Chang, W., Liu, L., Zhang, J., Pan, O. ve Pei, M., (2009). "Preparation and Characterization of Styrene/Butyl Acrylate Emulsifier-Free Latex with 2-Acrylamido-2-Methyl Propane Sulfonic Acid as a Reactive Emulsifier", *Journal of*

Dispersion Science and Technology, 30: 639–642.

- [122] Nicole, R.B. ve Charles, E.F., (2007). “Cross-linking Poly[(vinyl acetate)-co-N-methylolacrylamide] Latex Adhesive Performance Part I: N-methylolacrylamide (NMA) Distribution”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27:(7) 547-553.
- [123] Tang, L., Yang, J., Zhang, S., Yang, J. ve Wu, Y., (2004). “Emulsifier-Minor Emulsion Copolymerization of BA-MMA-St-MAA(or AA)-N-MA” *Journal of Applied Polymer Science*, 92: 2923-2929.
- [124] Krishnan, S., Klein, A., El-Aasser, M.S. ve Sudol, E.D., (2005). “Ultracentrifugation Method to Measure Water-Soluble Monomer Incorporation in Latex”, *Colloid and Polymer Science*, 283: 836-844.
- [125] Donescu, D., Fusulan, L., Gosa, K. ve Ciupitou, A., (1994). “Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. XII. Copolymerization with Acid Comonomers”, *Revue RouMaine de Chimie*, 39: 843-849.
- [126] Sindt, O., Gauthier, C., Hamaide, T. ve Guyot, A., (2000). “Reactive Surfactants in heterophase Polymerization. XVI. Emulsion Copolymerization of Styrene-Butyl Acrylate-Acrylic Acid in the Presence of Simple Maleate Reactive Surfactants”, *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 2768-2776.
- [127] Morizur, J.F., Irvine D.J., Rawlins J.J. ve Mathias L.J., (2007). “Synthesis of New Acrylate-Based Nonionic Surfrmers and Their Use in Heterophase Polymerization”, *Macromolecules*, 40: 8938-8946.
- [128] Aramendia, E., Barandiaran, M.J., Grade, J., Blease, T. ve Asua, J.M., (2002). “Polymerization of High-Solids-Content Acrylic Latexes Using a Nonionic Polymerizable Surfactant”, *Journal of Polymer Science: Part A*, 40: 1552-1559.
- [129] Chern, C.S. ve Chen, Y.C., (1997). “Stability of the Polymerizable Surfactant Stabilized Latex Particles During Semibatch Emulsion Polymerization”, *Colloid and Polymer Science*, 275: 124-130.
- [130] Xu, X.J., Goh, H.L., Siow, K.S. ve Gan, L.M., (2001). “Synthesis of Polymerizable Anionic Surfactants and Their Emulsion Copolymerization With Styrene”, *Langmuir*, 17: 6077-6085.
- [131] Guyot, A., Tauer, K., Asua, J.M., Van, S., Gauthier, C., Hellgren, A.C., Sherrington, D.C., Goni, A.M., Sjoberg, M., Sindt, O., Vidal, F., Unzue, M., Schoonbrood, H., Shipper, E. ve Desmazes, P.L., (1999). “Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization”, *Acta Polymerica*, 50: 57-66.
- [132] Chern, C.S. ve Chen, Y.C., (1996). “Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate by a Polymerizable Surfactant Stabililized”, *Polymer Journal*, 28:(7) 627-632.
- [133] Dufour, M.G. ve Guyot, A., (2003). “Nonionic Reactive Surfactants. Part 2. Core-shell latexes From Emulsion Polymerization”, *Colloid and Polymer Science*, 281:(2) 105-112.
- [134] DChern, C.S. ve Lin, F.Y., (1996). “Stability of Carboxylated Poly(butyl acrylate) Latexes During Semibatch Emulsion Polymerization”, *Journal of Applied Polymer*

Science, 61: 989-1001.

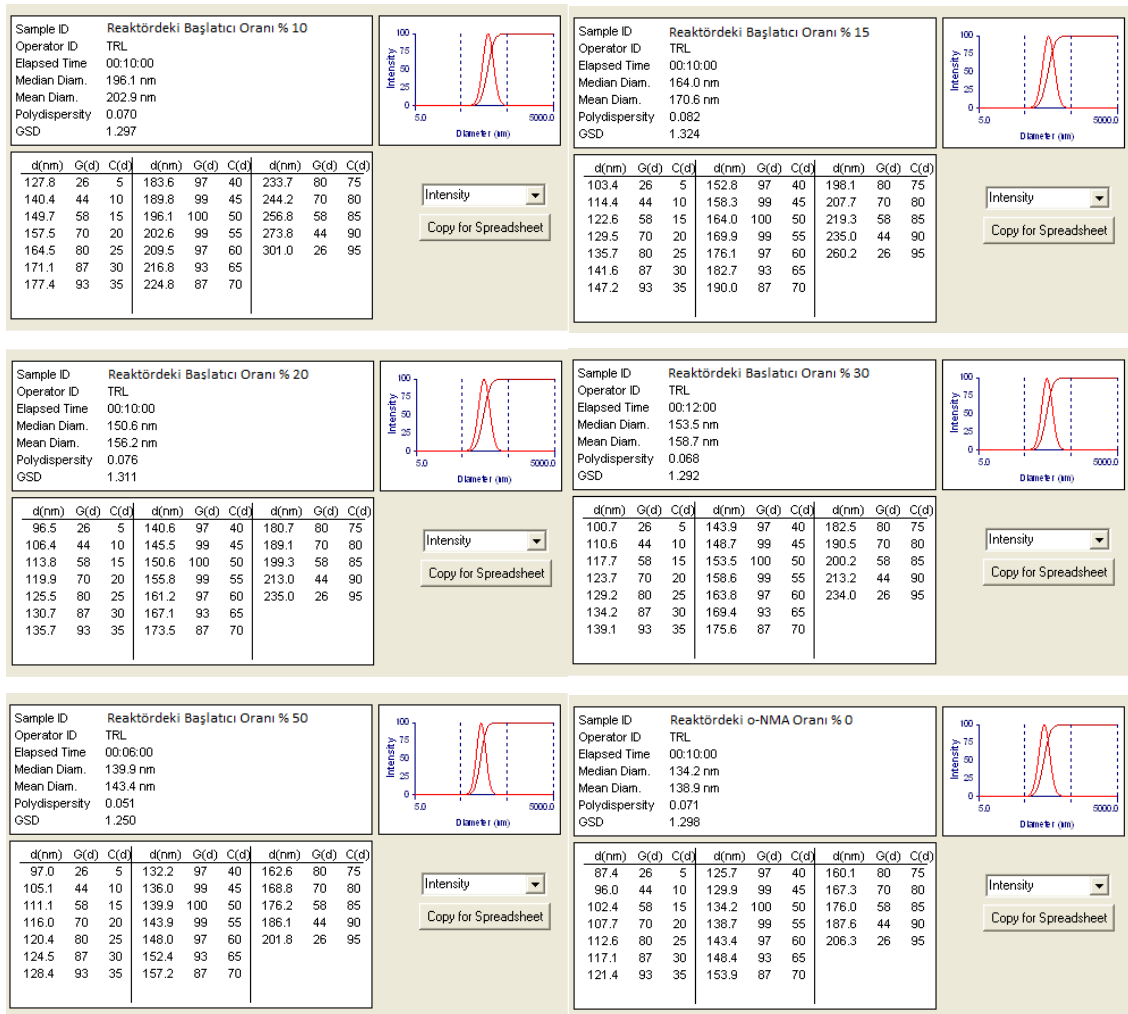
- [135] Desmazes, P.L. ve Guyot, A., (1997). "Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. Part XXII-Incorporation of Macromonomers Used as Stabilizers in Styrene Dispersion Polymerization", *Polymers for Advanced Technologies*, 8: 608-615.
- [136] Gilanyi, T., (1995). "Fluctuating Micelles: A Theory of Surfactant Aggregation 2. Ionic Surfactants", *Colloids and Surfaces A*, 103: 119-126.
- [137] Chern, C.S. ve Chen, Y.C., (1996). "Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate by a Polymerizable Surfactant Stabilized", *Polymer Journal*, 28:(7) 627-632.
- [138] Sindt, O., Gauthier, C., Hamaide, T. ve Guyot, A., (2000). "Reactive Surfactants in heterophase Polymerization. XVI. Emulsion Copolymerization of Styrene-Butyl Acrylate-Acrylic Acid in the Presence of Simple Maleate Reactive Surfactants", *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 2768-2776.
- [139] Thenoz, F., Soula, O. ve Guyot, A., (1999). "Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. XXV. Core-Shell Lattices Stabilized with a Mixture of Maleic Anionic and Styrenic Nonionic Surfactants", *J. Polym. Sci. Part: A, rom Emulsion Polymerization*", *Colloid and Polymer Science*, 37: 2251-2262.
- [140] Novak, R.W., (1988). "Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate: Effect of Functional Monomers", *Advanced Organic Coating Science and Technology*, 10: 54-57.
- [141] Kong, X.Z., Zhu, X., Jiang, X. ve Li, X., (2009). "Preparation and Full Characterization of Cationic Latex of Styrene-Butyl acrylate", *Polymer*, 50: 4220-4227.
- [142] Zanetti-Ramos, B.G., Lemos-Senna, E., Cramail, H., Cloutet, E. ve Borsali, Soldi, V., (2008). "The role of Surfactant in Miniemulsion Polymerization of Biodegradable Polyurethane Nanoparticles", *Materials Science and Engineering*, 28: 526-531.
- [143] Brandrup, J. ve Immergut, E.H., (1989). *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York.
- [144] Al-Bagoury, M. ve Yaacoub, E.J. (2003). "Semicontinuous Emulsion Copolymerization of 3-O-methacryloyl-1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-glucofuranose (3-MDG) and Butyl Acrylate (BA). Monomer Feed Addition", *Journal of Applied Polymer Science*, 90: 2091-2102.
- [145] Sajjadi, S. ve Brooks, B.W., (2000). "Unseeded Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate: Bimodal Particle Size Distribution", *Journal of Polymer Science: Part A*, 38: 528-545.
- [146] Naderi, N., Sharifi-Sanjani, N., Khayyat-Naderi, B. ve Agend, F., (2007). "Stability of Nanoparticles During Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Methacrylate, in the Presence of Methacrylic Acid via RSM", *Journal of Applied Polymer Science*, 106: 1172-1180.
- [147] Gutierrez, H.M., Ovanda-Medina V.M. ve Peralta, R.D., (2009). "Surfactant Concentration Effects on the Aqueous Phase Polymerization of Vinyl Acetate",

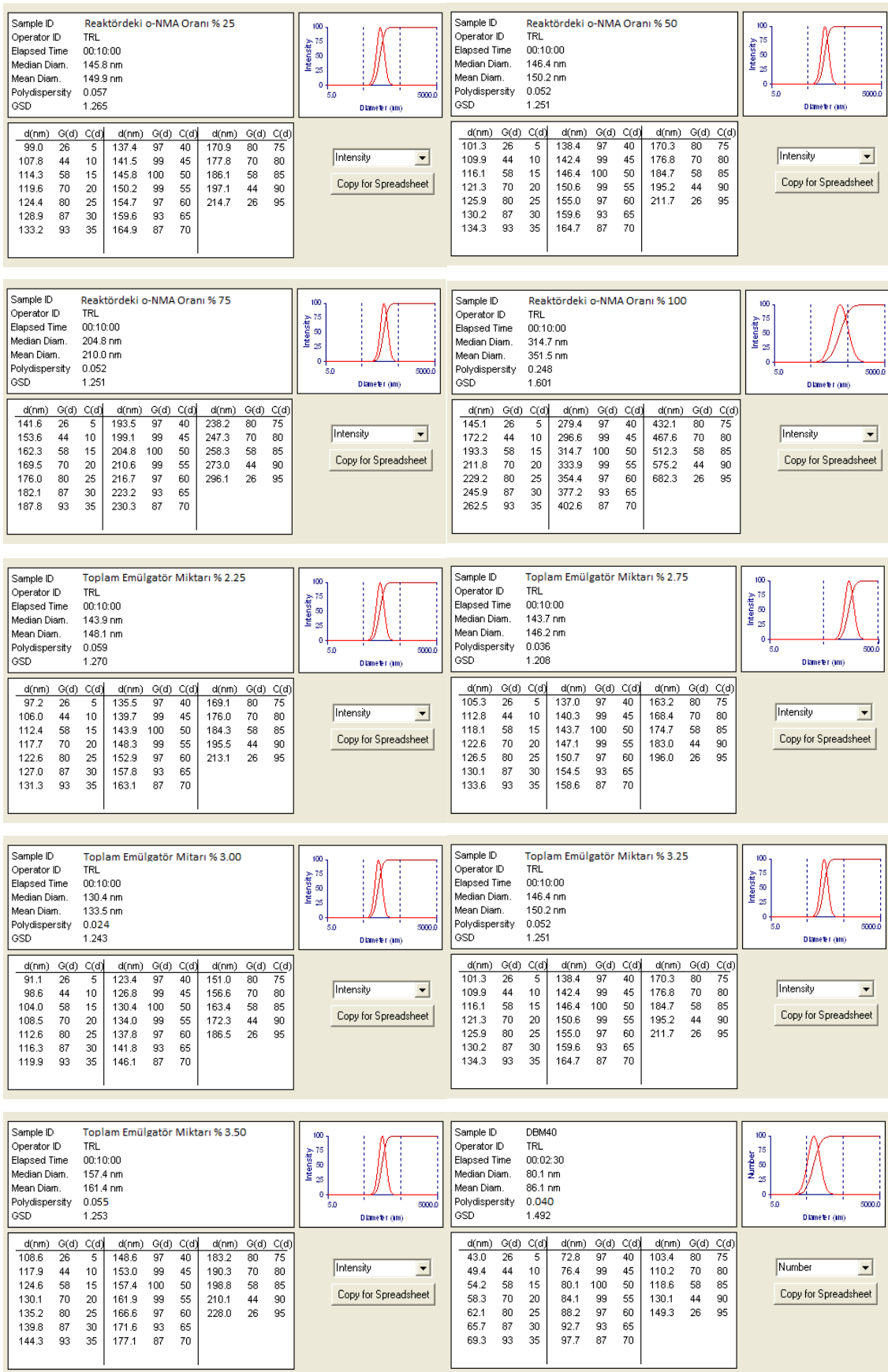
Macromolecular Symposia, 283-284: 34-44.

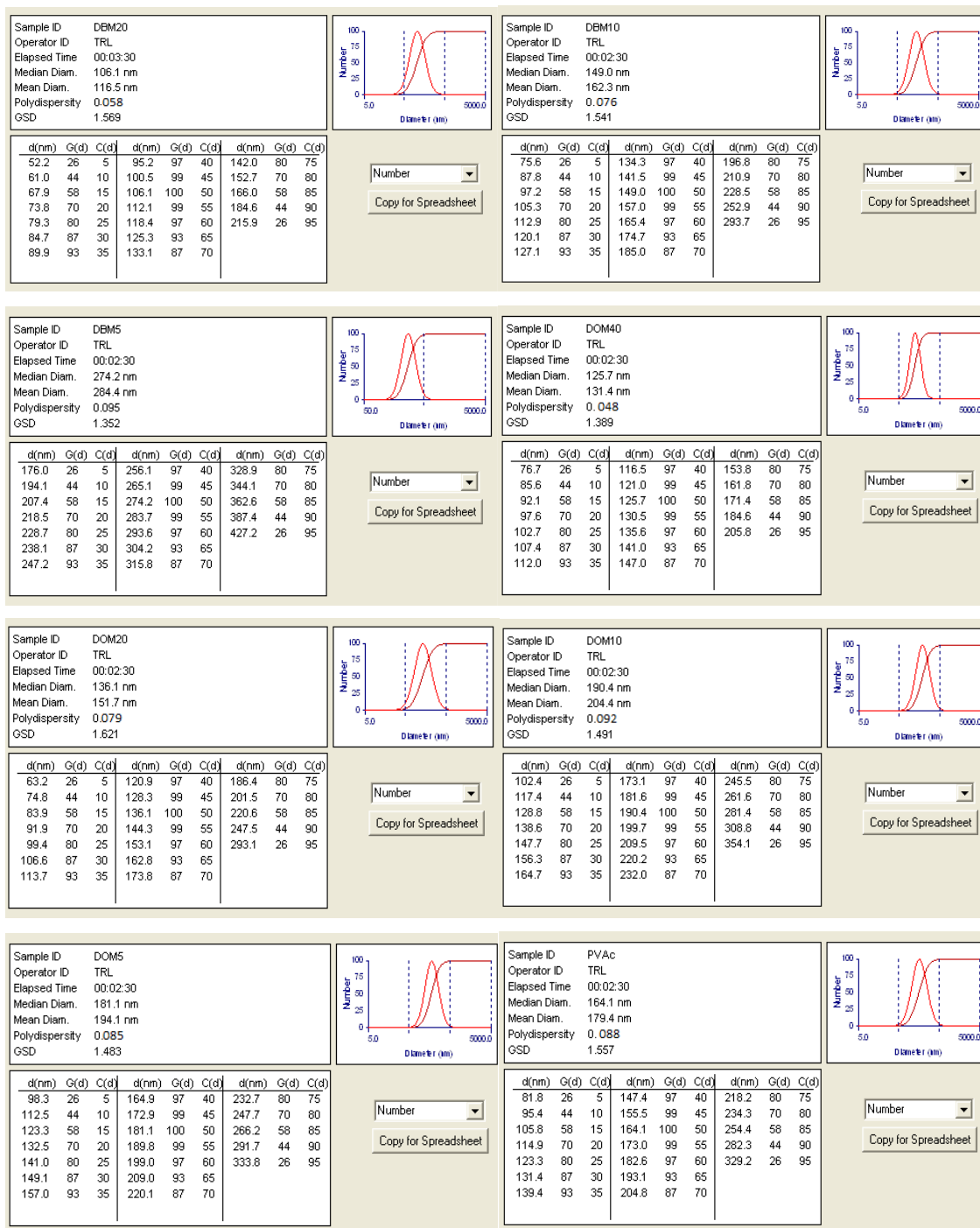
- [148] Du, H., Chen, P., Liu, F., Meng, F., Li, T. ve Tang, X., (1997). "Preparation and Assembly of Nanosized Polymer Latex" *Materials Chemistry and Physics*, 51: 277-282.
- [149] Capek, I. ve Chudej, J., (1999). "On teh Fine Emulsion Polymerization of Styrene with Non-ionic Emulsifier", *Polymer Bulletin*, 43: 417-424.
- [150] Bakhshi, H., Bouhendi, H., ZohuriaaniMehri, M.J. ve Kabiri, K., (2010). "Semibatch Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate and Glycidyl Methacrylate", *Journal of Applied Polymer Science*, 117: 2771-2780.
- [149] Sajjadi, S., (2001). "Particle Formation Under Monomer-Starved Conditions in the Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene. I. Experimental", *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Bulletin*, 39: 3940-3952.
- [152] Deng, R., Cheng, C., Wang, Z.Y., Ai, Z.Q. ve Zhang, H.T., (2011). "Study on the Influence Factors of the Stability During Preparation of High-Solid Content P(MMA/BA/AA) Latex. Part I: Re-nucleation and Percent Reagulum", *Polymer Bulletin*, 67: 199-215.
- [153] Ramos, B.H., Senna, E.L., Cramail, H., Cloutet, E., Borsali, R. ve Soldi, V., (2008). "The Role of Surfactant in the Miniemulsion Polymerization of Biodegradable Polyurethane Nanoparticles", *Materials Sci and Eng: C*, 28: 526-531.
- [154] Mishra, S., Singh, J. ve Choudhary, V., (2009). "Factorial Experimental Design Approach in Semicontinuous Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate to Study the Effect of Process Variables", *Journal of Applied Polymer Science*, 113: 3742-3749.
- [155] Elaissari, A., (2003). *Colloidal Polymers: Synthesis and Characterization*, Marcel Dekker, USA.
- [156] Wang, X., Sudol, E.D., ve El-Aaser, M.S., (2001). "Emulsion Polymerization of Styrene Using the Homopolymer of a Reactive Surfactant", *Lagmuir*, 17: 6865-6870.
- [157] Liu, C. ve Li, J., (2008). "Study of Monodispersed Polystyrene Colloidal Particles Containing Fluorine", *Journal of Applied Polymer Science*, 109: 1604-1610.
- [158] Sajjadi, S., (2000). "Particle Formation and Coagulation in the Seeded Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate", *Journal of Polymer Science: Part A*, 38: 3612-3630.
- [159] Donescu, D., Goşa, K. ve Languri, J., (1990). "Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. VIII. Copolymerization with Di-2-ethylhexyl Maleate", *Acta Polymerica*, 41: 210-214.
- [160] Wu, X.Q., Hong, X.M., Cordeiro, C. ve Schork, F.J., (2002). "Miniemulsion and Macroemulsion Copolymerization of Vinyl Acetate with Vinyl Versatate", *Journal of Applied Polymer Science*, 85: 2219-2229.
- [161] Guyot, A. ve Goux, A., (1997). "Styrene Emulsion Polymerization in the Presence of a Maleate-Functional Surfactant", *Journal of Applied Polymer Science*, 65: 2289-2296.

- [162] Pei, M.S., Wu, Y., Kim, W.K., Hyung, W.G. ve Soh, Y.S. (2004). "Effect of the Monomer Ratio on the Properties of Poly(Methyl Methacrylate Butyl Acrylate) Latex-Modified Mortars", *Journal of Applied Polymer Science*, 93: 2403-2409.
- [163] Wu, J., Oh, J.K., Yang, J., Winnik, M.A., Farwaha, R. ve Rademacher, J., (2003). "Synthesis and Microstructure Characterization of Dye-Labeled Poly(vinyl acetate-co-dibutyl maleate) Latex for Energy Transfer Experiments", *Macromolecules*, 36: 8139-8147.
- [164] Wu, J., Tomba, J.P., Winnik, M.A., Farwaha, R. ve Rademacher, J., (2004). "Temperature Dependence of Polymer Diffusion in Poly(vinyl acetate-co-dibutyl maleate) Latex Films", *Macromolecules*, 37: 2299-2306.
- [165] Shaffei, K.A., Moustafa, A.B. ve Hamed, A.I., (2009). "The Emulsion Polymerization of Each of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Monomers Using bis (2-ethylhexyl) Maleate for Improving the Physicomechanical Properties of Paints and Adhesive Films", *International Journal of Polymer Science*, doi: 10.1155/2009/731971.
- [166] Donescu, D., Ciupitriu, A., Goşa, K. ve Languri, I., (1993). "Water Polymer Interaction During Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", *Revue Roumaine de Chimie*, 38: 1441-1448.

TANECİK BOYUT DAĞILIMI EĞRİLERİ

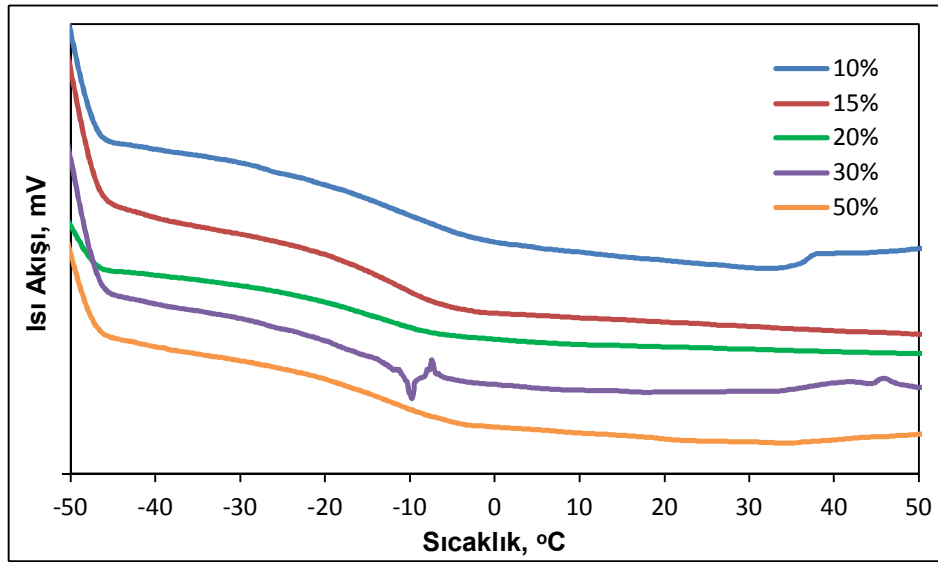




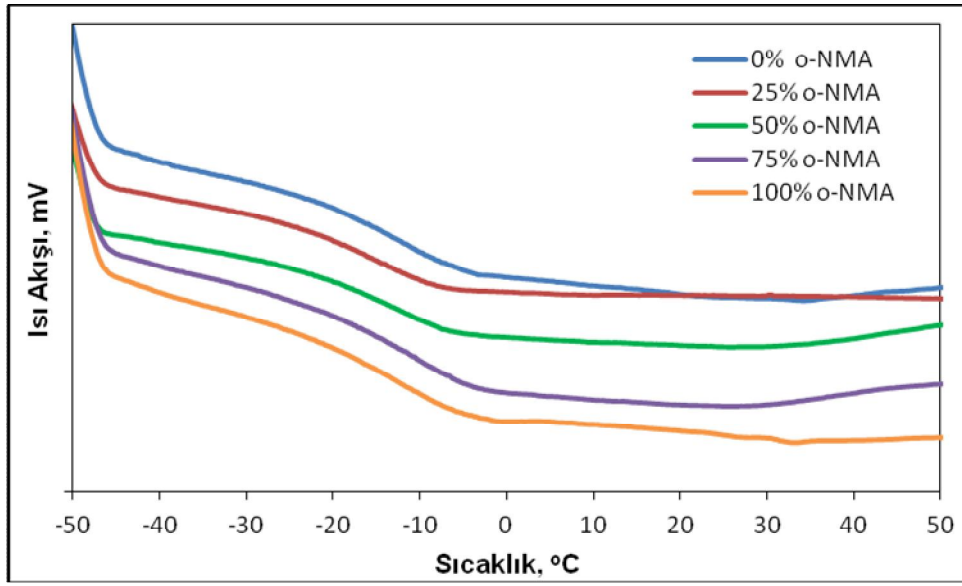


DSC TERMOGRAMLARI

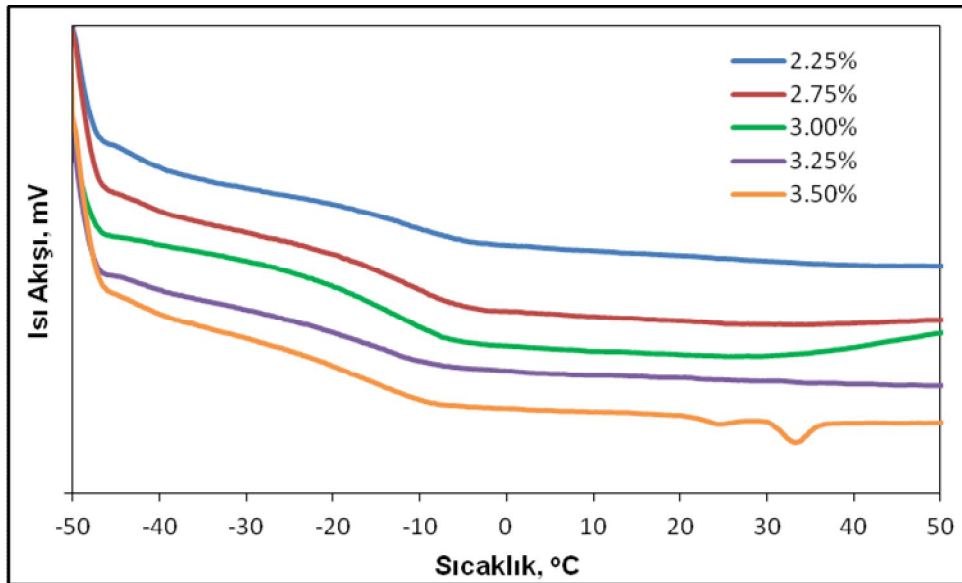
B1- Reaktördeki Başlangıç Başlatıcı Miktarındaki Değişim



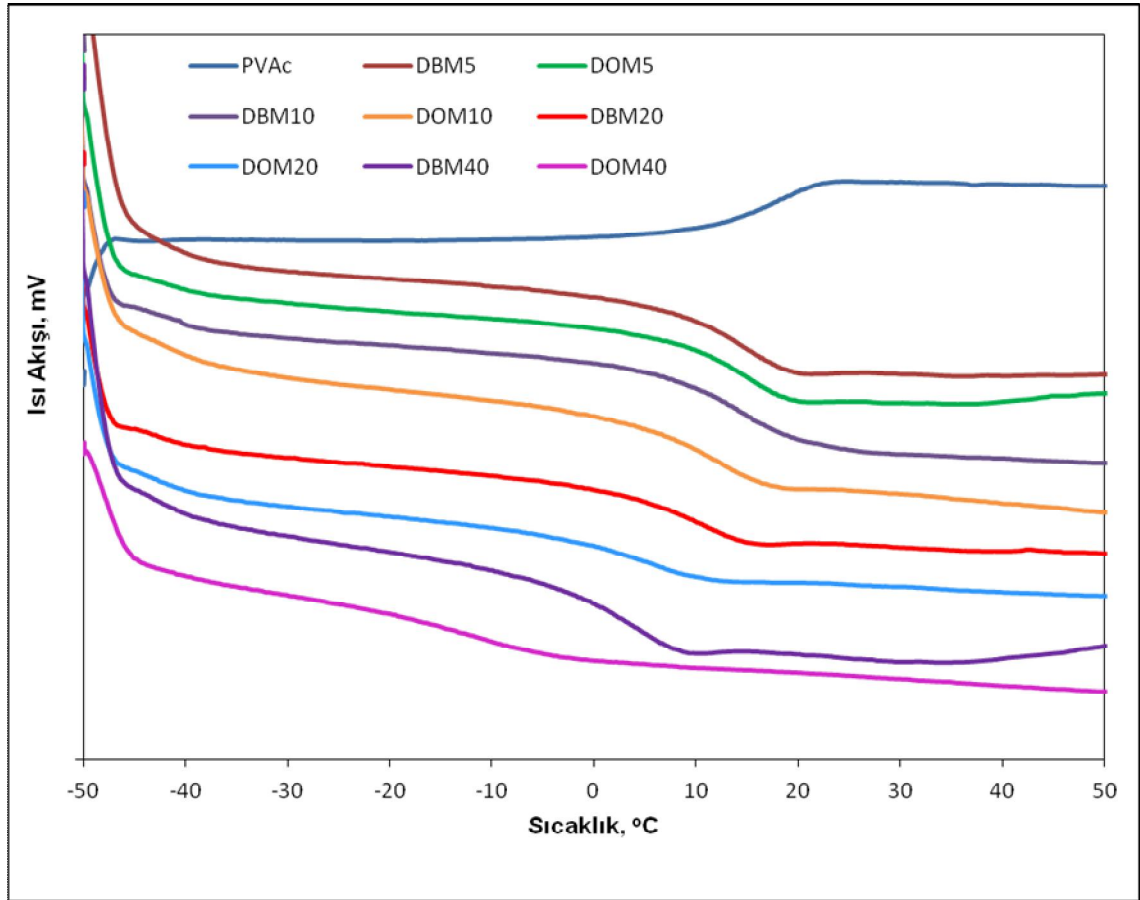
B2- Reaktördeki Başlangıç Başlatıcı Miktarındaki Değişim



B3- Toplam Emülgatör Miktarındaki Değişim



B3- Komonomer Türü ve Oranındaki Değişim



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hale BERBER
Doğum Tarihi ve Yeri : 02.09.1978 Bursa
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : haleberber@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya/Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005
Lisans	Kimya	Hacettepe Üniversitesi	2001
Lise		Bursa Kız Lisesi	1995

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2004	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma görevlisi (halen)

YAYINLARI

Makale

- 1) Saraç A., Berber H. and Yıldırım H., "Semi-continuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using a New Protective Colloid. Part 2. Effects of Monomer Ratio and Initiatory", Polym. Adv. Technol., 17: 860-864; 2006.
- 2) Erdem Şar, Hale Berber, Bürge Aşçı, Hüsnü Cankurtaran," Determination of Some Heavy Metal Ions with A Carbon Pasted Electrode Modified by

- Poly(glycidyl methacrylate–methyl methacrylate–divinyl benzene) Microspheres Functionalized by 2-Aminothiazole”, *Electroanalysis*, 20: 1533-1541; 2008.
- 3) Hale Berber, Güzin Alpdoğan, Bürge Aşçı, Hüseyin Yıldırım, Sıdika Sungur, “Preparation and Metal Sorption Properties of GMA-MMA-DVB Microspheres Functionalized with 2-Aminothiazole”, *Analytical Letters*, 43:15, 2331-2339; 2010.
 - 4) Hale Berber, Ayfer Saraç, Hüseyin Yıldırım, “Synthesis and Characterization of Water-Based Poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) Latexes Containing Oligomeric Protective Colloid”, *Polymer Bulletin*, 66:881-892; 2011.
 - 5) Hale Berber, Ayfer Saraç, Hüseyin Yıldırım, “A Comparative Study on Water-Based Coatings Prepared in the Presence of Oligomeric and Conventional Protective Colloids”, *Progress in Organic Coatings*, 71:225-233; 2011.
 - 6) Burcu Kekevi, Hale Berber, Hüseyin Yıldırım, “Synthesis and Characterization of Silicon-Based Surfactants as Anti-foaming Agents”, *J.Surfact. Deterg*, DOI 10.1007/s11743-011-1277-0; 2011.

Bildiri

Uluslararası

- 1) Berber H., Saraç A., Yıldırım H., "Boya Endüstrisi İçin Su Bazlı Alternatif Binderlerin Üretimi 3: Monomer Oranının Etkisi", V. Uluslararası Boya Vernik Mürekkep ve Yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi ve Sergisi, 15-17 Nisan, İstanbul Turkey, 267-272, 2004.
- 2) Saraç A., Berber H., Yıldırım H., "Effect of Protective Colloids on the Some Mechanical Properties of Vinyl Acetate-co-Butyl Acrylate Latexes", International Conference on Functional Acrylates-ICFA, 31 August-4 September, İstanbul-Turkey, 40,2004.
- 3) Berber H., Saraç A., Yıldırım H., “Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate with A New Protective Colloid. Effect of Different Initiators”, 23 rd Discussion Conference Current and Future Trends in Polymeric Materials, 26-30 June, Prague–Check Republic, PC 13, 2005.
- 4) Berber H., Saraç A., Yıldırım H., “Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Emulsion Copolymerization: Effect of Protective Colloids on Some Mechanical Properties”, 23 rd Discussion Conference Current and Future Trends in Polymeric Materials, 26-30 June, Prague–Check Republic, PC 26, 2005.
- 5) Berber H., Saraç A., Yıldırım H., “Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using A New Protective Colloid Part 1. Effect of Monomer Ratio and Initiator”, 8th International Symposium Polymers for Advanced Technologies, 13-16 September, Budapest–Hungary, 145, 2005.
- 6) Berber H., Saraç A., Yıldırım H., “Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl 23Acetate and Butyl Acrylate Using A New Protective Colloid Part 1. Effect of Monomer Ratio and Initiator”, 8th International Symposium Polymers for Advanced Technologies, 13-16 September, Budapest–Hungary, Proceeding CDsi, 2005.

- 7) Berber H., Saraç A., Yıldırım H., "Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using A New Protective Colloid Part 2. Effect of Monomer Ratio and Initiator", E-Polymers, Proceeding of the 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium, 2006.
- 8) Berber H., Saraç A., Yıldırım H., "Production of High Performance VAc-co-BuA Binders Containing High Amounts of Filler For Coating Applications", Boya/Paint 2006 VI. Uluslararası Boya, Vernik, Mürekkep Ve Yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi Ve Fuarı (6th International Paint, Varnish, Ink & Auxiliary Products Industry Congress & Exhibition), 17-19 Mayıs, İstanbul-Türkiye, 225-229, 2006.
- 9) Saraç A., Berber H., Yıldırım H., "A Study On Mechanical Properties of Water-Based Latexes", 1st European Chemistry Congress, 27-31 August, Budapest-Hungary, 296-297, 2006.
- 10) Berber H., Yıldırım H., "Synthesis of Poly(Vinyl Acetate-Co-Dioctyl Maleate) Latex In The Presence Of N-Methylolacrylamide As A New Oligomeric Protective Colloid" 48th Microsymposium: Polymer Colloids: From Design to Biomedical and Industrial Applications, 20-24 Temmuz 2008, Prag, Çek Cumhuriyeti.
- 11) Y. Balçık, E.H. Mert, H. Berber, M.A. Kaya, H. Yıldırım, "Synthesis Of Highly Porous PolyHIPE Materials And Removing Petroleum Wastes", 48th Microsymposium Polymer Colloids: From Design to Biomedical and Industrial Applications, Prague, July 20 - 24, 2008.
- 12) Hale Berber, Hüseyin Yıldırım, "The effects of emulsion polymerization conditions on the properties of poly(vinyl acetate-co-dioctyl maleate) latexes", Paint İstanbul 2010, 23-26th September 2010, İstanbul.
- 13) Hale Berber, Hüseyin Yıldırım, "The effects of emulsion polymerization conditions on the properties of poly(vinyl acetate-co-dioctyl maleate) latexes", 10th Workshop on Polymer Reaction Engineering, 10-13 October 2010, Hamburg.
- 14) Burcu Kekevi, Hale Berber, Hüseyin Yıldırım, "Synthesis and characterization of silicone based surfactants as anti-foaming agents", Paint İstanbul 2010, 23-26th September 2010, İstanbul.
- 15) Burcu Kekevi, Hale Berber, Hüseyin Yıldırım, "Surface and Foam Characteristics of PPG-b-PDMS-b-PPG tri-block copolymer as an anti-foaming agent", European Polymer Congress, 26 June-01 July 2011, Granada, Spain, (2011).

Ulusal

- 1) Berber H., Saraç A., Yıldırım H., "Amol İle Sentezlenen Vinil Asetat-Bütül Akrilat Emülsiyon Kopolimerleri Üzerine Anyonik Ve Noniyonik Emülgatörlerin Etkisi", XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Ege Üniversitesi, Kuşadası, 30 Eylül-4 Ekim, 591, 2005.
- 2) Saraç A., Berber H., Yıldırım H., "Su Bazlı Latekslerin Mekanik Özellikleri Üzerine Bir Çalışma", XX. Ulusal Kimya Kongresi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 4-8 Eylül, FKP-47, 2006.
- 3) E. Hilal Mert, Yasemin Balçık, Hale Berber, Hüseyin Yıldırım, "Doymamış Poliester Reçinesinden, HIPE Yöntemi Kullanılarak Çapraz Bağlı Ve Gözenekli

Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu” 21. Ulusal Kimya Kongresi, İnönü Üniversitesi, 23-27 Ağustos, Malatya, 2007.24

- 4) Balçık Y., Mert E.H., Berber H., Yıldırım H., “HipeYöntemi İle Sentezlenen Çaprazbağlı Ve Gözenekli Poliester-StirenPolimerlerinin Özellikleri Üzerine Polimerizasyon Koşullarının Etkilerinin İncelenmesi” 2. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi ve Sergisi, 30 Nisan – 2 Mayıs 2008, Urfa,Türkiye.
- 5) Kaya M.A., Berber H., Yıldırım H., “Poli(izobütilen) ile Poli(vinil asetat) Lateks Blendlerinin ve Kompozitlerinin Hazırlanması, Mekanik ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi” 22. Ulusal Kimya Kongresi, 6-10 Ekim 2008, Gazi Magosa, Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti.
- 6) Balçık Y., Mert E.H., Berber H., Kaya M.A., Yıldırım H., “Yüksek Gözenekli Polihipe Malzemelerin Sorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” 22. Ulusal Kimya Kongresi, 6-10 Ekim 2008, Gazi Magosa, Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti.
- 7) Burcu Sarıdoğan, Hale Berber, M. Arif KAYA, Hüseyin YILDIRIM, “Köpük Kesici Olarak Kullanılan PPG-b-PDMS-PPG Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, 23. Ulusal Kimya Kongresi 16-20 Haziran 2009, Sivas.
- 8) Yasemin Balçık, Hale Berber, Hüseyin Yıldırım, “Çaprazbağlı ve Yüksek Gözenekli PoliHİPE Malzemelerinin Sentezi ve Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Kullanımı”, 23. Ulusal Kimya Kongresi 16-20 Haziran 2009, Sivas.
- 9) Hale Berber, Hüseyin Yıldırım, “Poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) Latekslerinin Sentezi, Koloidal ve Film Özelliklerinin İncelenmesi”, 23. Ulusal Kimya Kongresi 16-20 Haziran 2009, Sivas.
- 10) Hale Berber, Hüseyin Yıldırım, “Vinil Asetat-Dioktil Maleat (VAc-DOM) Kopolimer Latekslerinin Kararlılığına Reaktif Bir Koruyucu Koloidin Etkisinin İncelenmesi”25. Ulusal Kimya Kongresi, 27 Haziran-2 Temmuz 2011, Erzurum.

Proje

- 1) Proje no: 24-DPT-01-02-02
Endüstriyel Uygulamalı Su Bazlı Latekslerin Farklı Yöntemlerle Üretimi ve Kullanım Özelliklerinin Geliştirilmesi
Araştırmacı
Devlet Planlama Teşkilatı Teknolojik Araştırma Projesi
- 2) Proje no: 25-DPT-01-02-02
Çok Amaçlı İnisurflerin (Başlatıcı-Yüzey Aktif Maddeler) Sentezi ve Yeni Uygulama Alanlarının Geliştirilmesi
Araştırmacı
Devlet Planlama Teşkilatı Teknolojik Araştırma Projesi
- 3) Proje no: 27-01-02-12
Akrilik Emülsiyon Polimer ve Kopolimer Sentezinde Köpük Yapmayan Yüzey Aktif Maddelerin Sentezi ve Karakterizasyonu
Araştırmacı
Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü

- 4) Proje no: 107T843
Doymamış Poliester Esaslı Çaprazbağlı ve Yüksek Gözenekli Kopolimerlerin
Sentezi, Karakterizasyonu Ve Adsorbsiyon Özelliklerinin İncelenmesi
Araştırmacı
Tübitak Projesi (2007-2010)