

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

**İYİ TANIMLANMIŞ EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN FARKLI
EMÜLGATÖRLERİN DEĞİŞEN KONSANTRASYONLARI KULLANILARAK
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KOLLOİDAL, TERMAL VE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

AYÇA KAHRAMAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. AYFER SARAÇ**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İYİ TANIMLANMIŞ EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN FARKLI
EMÜLGATÖRLERİN DEĞİŞEN KONSANTRASYONLARI KULLANILARAK
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KOLLOİDAL, TERMAL VE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ayça KAHRAMAN tarafından hazırlanan tez çalışması 16.07.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 27-01-02-06, 29-01-02-01 ve 2011-01-02-DOP01 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Beni dünyaya getiren ve attığım her adımda bana destek olan annem Ahsen CİMCOZ ve babam Mete CİMCOZ'a; yirmi yıldan beri yanımda olan en yorulup sıkıldığım zamanlarda beni benden daha iyi anlayıp destek olan sevgili eşim Güray KAHRAMAN'a, eğitim hayatımda çıktığım bu uzun yolculuğumun son durağı olan Doktora Tezimin başlangıcından tezimi teslim ettiğim güne kadar çalışmamın her aşamasında bana destek olan dikkatini, bilimsel birikimini benimle paylaşan artık ailemden biri olarak kabul ettiğim değerli hocam Prof. Dr. Ayfer SARAÇ'a, eğitim hayatımın 10 yılını geçirdiğim Yıldız Teknik Üniversitesi'nde aldığım dersler sırasında ve ders dışı zamanlarda verdikleri bilgilerle ufkumu genişleten tüm Hocalarım'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimime başladığımda oğlum da anaokuluna başlamıştı. Bu gün ben Doktora tezimi verirken o da 6. sınıfı bitirdi. Çalışan ve çalışırken eğitime devam eden bir anne olarak aslında çalışmalarına ayırdığım zamanın bir kısmı oğlumdan aldığım zamandı. Bana bu zamanı veren oğlum Deniz KAHRAMAN'a özel olarak teşekkür ediyor ve bu çalışmalarımı onun yararına kullanabilmeyi umuyorum.

Temmuz, 2012

Ayça KAHRAMAN

İÇİNDEKİLER

sayfa

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
POLİMERİZASYON PROSESLERİ	6
2.1 Temel Polimerizasyon Prosesleri	6
2.2 Emülsiyon Polimerizasyonu ve Temel Bileşenleri	9
2.2.1 Monomerler	9
2.2.2 Başlatıcılar	9
2.2.3 Misel Yapıcı Maddeler (Emülgatörler)	10
2.2.4 Reksiyon Ortamı	11
2.3 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri	12
2.3.1 Klasik (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu	12
2.3.2 Mini Emülsiyon Polimerizasyonu.....	19
2.3.3 Mikro Emülsiyon Polimerizasyonu	20
2.3.4 Emülgatörsüz (Emulsifier-Free) Emülsiyon Polimerizasyonu	20
2.3.5 Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu	20
2.4 Kopolimerizasyon	21
2.5 İyi Tanımlanmış Emülsiyon Polimerleri (İTL)	23
BÖLÜM 3	
LATEKS FİLMER VE ÖZELLİKLERİ	27
3.1. Lateks Filmlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları	27
3.2 Film Oluşum Teorileri	29
BÖLÜM 4	
POLİMERLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİ	32
4.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi	32
4.2 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları.....	33
4.3. İletkenlik Teorileri.....	35
4.3.1 Elektronik İletkenlik	35
4.3.1.1 Polimerlerde Elektronik İletkenlik	35
4.3.1.2 Bant Teorisi.....	37
4.4.1.3. Bant Teorisinin Polimerlere Uygulanması	38
4.4.2. Moleküler Elektron-Transfer Teorisi	43
4.4.3 İyonik İletkenlik	44
4.4.4 Polimerlerde Elektriksel İletkenliğin Arttırılması.....	44

4.4.5 Latekslerde Elektriksel İletkenlik ve Arttırılması	45
BÖLÜM 5	
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	47
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	47
5.2 Kullanılan Cihazlar	48
5.3 Deney Düzenegi	52
5.4 Deneysel Yöntem.....	53
5.4.1 Latekslerin Sentezi	53
5.4.2 Latekslerin Koloidal ve Fizikokimyasal Karakterizasyonu	56
5.4.2.1 Katı Madde Miktarının Belirlenmesi	56
5.4.2.2 Dönüşüm % sinin Belirlenmesi	56
5.4.2.3 Brookfield Viskozitesinin Belirlenmesi	57
5.4.2.4 Partikül Boyutunun Belirlenmesi.....	57
5.4.2.5 Yüzey Gerilimin Belirlenmesi.....	57
5.4.3 Lateks Filimlerin Karakterizasyonu	57
5.4.3.1 Camsı Geçiş Sıcaklığının Belirlenmesi	57
5.4.3.2 Su Absorbsiyonunun Belirlenmesi.....	57
5.4.3.3 Temas Açısının Belirlenmesi	58
5.4.3.4 Elektriksel İletkenliğin Belirlenmesi	58
5.4.3.5 Minimum Film Oluşum Sıcaklığının Belirlenmesi.....	58
BÖLÜM 6	
BULGULAR VE TARTIŞMA	59
6.1 SELES ve PPS Kullanılarak Sentezlenen Lateksler ve Özellikleri	59
6.2 SDBS Kullanılarak Sentezlenen İyi Tanımlanmış Lateksler ve Filmlerinin Özellikleri	71
6.3 İletkenlikleri Arttırılmış Lateksler	92
BÖLÜM 7	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	94

SİMGE LİSTESİ

θ	Temas Açısı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
$[E]$	Emülgatör (molar) konsantrasyonu
$[M]$	Monomer konsantrasyonu
k_i	Başlama hız sabiti
k_p	Çoğalma hız sabiti
k_{tc}	Birleşerek sonlanma hız sabiti
k_{td}	Orantısız sonlanma hız sabiti
r	Monomer reaktivite oranı
γ	Yüzey gerilim

KISALTMA LİSTESİ

Amol	N-metilol akrilamid
PVOH	Poli(vinil alkol)
İTL	İyi tanımlanmış lateks
MFFT	Minimum film oluşum sıcaklığı
APS	Amonyum persülfat
PPS	Potasyum persülfat
SELES	Sodyum lauril eter sülfat
SDBS	Sodyum dodesil benzen sülfonat
VAc	Vinil asetat
BuA	Bütil akrilat
NP 30	30 etoksilatlı nonil fenol
YAM	Yüzey aktif madde
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
CSTR	Sürekli karıştırmalı tank reaktör
VOC	Uçucu organik madde
VDC	Viniliden klorid

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Emülsiyon Polimerizasyon aşamaları [14]	15
Şekil 2. 2 Misellerin yönlenmesi	17
Şekil 2. 3 İTL sentez şeması.	26
Şekil 3. 1 Basit film oluşum şeması [14].....	29
Şekil 3. 2 Lateks film oluşum aşamaları.....	30
Şekil 4. 1 Çeşitli malzemelerin iletkenlikleri.....	36
Şekil 4. 2 Metallerde Valens ve iletkenlik bandı [33].....	37
Şekil 4. 3 Basit bant şeması. [33].....	38
Şekil 4. 4 Polietilenin kimyasal yapısı.....	40
Şekil 4. 5 Trans-polietilenin kimyasal yapısı [33].....	41
Şekil 4. 6 Polimerlerde polaron göçü[33].....	42
Şekil 5. 1 Sodyum Lauril Eter Sülfat.....	47
Şekil 5. 2 Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat.....	48
Şekil 5. 3 Cam Reaktör.....	49
Şekil 5. 4 Ika-Werk mekanik karıştırıcı.....	49
Şekil 5. 5 Brookfield Viskozimetresi.....	50
Şekil 5. 6 Malvern Zetasizer Nano ZS.....	50
Şekil 5. 7 Du Nouy gerilim ölçer.....	50
Şekil 5. 8 Diferansiyel taramalı kalorimetre.....	51
Şekil 5. 9 KSV marka CAM 200 model Goniometre.....	51
Şekil 5. 10 Keitley 6517 B model Elektrometre.....	52
Şekil 5. 11 Bar II MFFT ölçme cihazı.....	52
Şekil 5. 12 Emülsiyon Polimerizasyonu deney düzeneği.....	53
Şekil 6.1 1 SELES ve PPS ile Sentezlenen Latekslerin % Dönüşüm – [E] ilişkisi.....	60
Şekil 6.1 2 SELES ve PPS ile Sentezlenen Latekslerde % Dönüşüm – Emülgatör Kompozisyonu ilişkisi.....	60
Şekil 6.1 3 APS ve PPS kullanılarak SELES:NP 30 (50:50) emülgatör kompozisyonunda sentezlenen latekslerde % Dönüşüm – [E] ilişkisi.....	61

Şekil 6.1 4	SELES ve PPS ile Sentezlenen Latekslerin Brookfield viskozitesi – [E] ilişkisi....	62
Şekil 6.1 5	SELES ve PPS ile sentezlenen latekslerde Brookfield viskozitesi – Emülgatör kompozisyonu ilişkisi.....	62
Şekil 6.1 6	APS ve PPS başlatıcıları kullanılarak SELES:NP 30 (50:50) emülgatör kompozisyonunda sentezlenen latekslerde Brookfield viskozitesi – [E] ilişkisi.....	63
Şekil 6.1 7	SELES ve PPS ile Sentezlenen Latekslerin Tane boyutu – [E] ilişkisi.....	64
Şekil 6.1 8	SELES ve PPS ile sentezlenen latekslerde tane boyutu – emülgatör kompozisyonu ilişkisi.....	65
Şekil 6.1 9	APS/PPS ve SELES:NP 30 (50:50) emülgatör kompozisyonunda sentezlenen latekslerde Brookfield viskozitesi – [E] ilişkisi.....	65
Şekil 6.1 10	SELES ve PPS ile Sentezlenen Latekslerin γ – [E] ilişkisi.....	67
Şekil 6.1 11	SELES ve PPS ile sentezlenen latekslerde γ – emülgatör kompozisyonu ilişkisi	67
Şekil 6.1 12	APS/PPS ile sentezlenen latekslerde γ -[E] ilişkisi.....	68
Şekil 6.1 13	SELES ve PPS ile sentezlenen latekslerde T_g -[E] ilişkisi.....	69
Şekil 6.1 14	SELES ve PPS ile sentezlenen latekslerde T_g –Emülgatör kompozisyonu ilişki	70
Şekil 6.1 15	SELES ve farklı başlatıcılarla sentezlenen latekslerin T_g - [E] ilişkisi.....	70
Şekil 6.2. 1	PPS ile sentezlenen latekslerin farklı anyonik emülgatörlerle % Dönüşüm-[E] ilişkisi.....	72
Şekil 6.2. 2	APS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin % Dönüşüm-[E] ilişkisi.....	72
Şekil 6.2. 3	SELES ve farklı termal başlatıcılarla ile sentezlenen latekslerde elde edilen % dönüşüm-[E] ilişkisi.....	73
Şekil 6.2. 4	SDBS ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde elde edilen % Dönüşüm-[E] ilişkisi.....	73
Şekil 6.2. 5	Farklı anyonik emülgatörler ve PPS ile sentezlenen latekslerin Brookfield viskozitesi - [E] ilişkisi.....	74
Şekil 6.2. 6	APS ile sentezlenen latekslerin farklı anyonik emülgatörlerle Brookfield viskozitesi -[E] ilişkisi.....	75
Şekil 6.2. 7	Farklı termal başlatıcılar ve SELES ile sentezlenen latekslerde Brookfield viskozitesi - [E] ilişkisi.....	75
Şekil 6.2. 8	Farklı termal başlatıcılar ve SDBS ile sentezlenen latekslerde Brookfield viskozitesi - [E] ilişkisi.....	76
Şekil 6.2. 9	PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin tane boyutu-[E] ilişkisi.....	77
Şekil 6.2. 10	APS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin tane boyutu - [E] ilişkisi.....	77
Şekil 6.2. 11	SELES ve farklı başlatıcılar ile sentezlenen latekslerin.....	78
Şekil 6.2. 12	SDBS ile sentezlenen latekslerde farklı başlatıcılarla Tane boyutu -[E] ilişkisi	78
Şekil 6.2. 13	PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin γ - [E] ilişkisi	79
Şekil 6.2. 14	APS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin γ - [E] ilişkisi	80
Şekil 6.2. 15	SELES ve farklı başlatıcılar ile sentezlenen latekslerin γ -[E] ilişkisi.....	80
Şekil 6.2. 16	SDBS ve farklı başlatıcılar ile sentezlenen latekslerin γ - [E] ilişkisi.....	81
Şekil 6.2. 17	PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin T_g - [E] ilişkisi	82

Şekil 6.2. 18	APS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin T_g - [E] ilişkisi	82
Şekil 6.2. 19	SELES ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde T_g - [E] ilişkisi	83
Şekil 6.2. 20	SDBS ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde T_g - [E] ilişkisi	83
Şekil 6.2. 21	PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin θ - [E] ilişkisi	84
Şekil 6.2. 22	APS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin θ - [E] ilişkisi	84
Şekil 6.2. 23	SELES ve farklı termal başlatıcılarla sentezlenen latekslerde θ - [E] ilişkisi	85
Şekil 6.2. 24	SDBS ve farklı termal başlatıcılarla sentezlenen latekslerde θ - [E] ilişkisi	85
Şekil 6.2. 25	PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin su absorpsiyonu % - [E] ilişkisi	86
Şekil 6.2. 26	APS ve farklı anyonik emülgatörlerle ile sentezlenen latekslerin su absorpsiyonu % - [E] ilişkisi	87
Şekil 6.2. 27	SELES ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde su absorpsiyonu % - [E] ilişkisi	87
Şekil 6.2. 28	SDBS ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde su absorpsiyonu % - [E] ilişkisi	88
Şekil 6.2. 29	SDBS ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerin iletkenlik - [E] ilişkisi	89
Şekil 6.2. 30	SELES ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerin iletkenlik - [E] ilişkisi	89
Şekil 6.2. 31	PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerde iletkenlik - [E] ilişkisi	90
Şekil 6.2. 32	SDBS ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde MFFT - [E] ilişkisi	91

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Temel polimerizasyon metotlarının karşılaştırılması	
	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Çizelge 2. 2 Emülgatörlerin Genel Sınıflandırılması.....	11
Çizelge 2. 3 Kopolimerizasyon davranışları.....	22
Çizelge 5. 1 85/15 monomer oranlarında hazırlanan VAc-ko-BuA'ın emülsiyon polimerizasyonu için örnek reçete.....	54
Çizelge 6. 1 SDBS ve SELES ile sentezlenen latekslerden elde edilen filmlerin iletkenlikleri	92
Çizelge 6. 2 SnO ₂ ilave edilerek sentezlenen latekslerden elde edilen filmlerin iletkenlikleri.....	92
Çizelge 6. 3 Koruyucu kolloidin latekslerin iletkenliği üzerine etkisi.....	93
Çizelge 6. 4 SnO ₂ li ve SnO ₂ siz sentezlenen lateks ve lateks filmlerin özellikleri.....	93

**İYİ TANIMLANMIŞ EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN FARKLI EMÜLGATÖRLERİN
DEĞİŞEN KONSANTRASYONLARI KULLANILARAK SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, KOLLOİDAL, TERMAL VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ayça KAHRAMAN

Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Ayfer SARAÇ

Poli(vinil asetat-ko-bütıl akrilat) lateksleri; küçük tane boyutlu ve dar tane boyut dağılımlı, istenilen/belirlenen T_g de (iyi tanımlanmış lateks) sentezlendi. Kopolimerizasyonlar 85:15 vinil asetat: bütıl akrilat monomer oranında, koruyucu kolloid olarak N-metilol akrilamid, termal başlatıcı olarak amonyum veya potasyum persülfat, anyonik emülgatör olarak sodyum lauril eter sülfat veya sodyum dodesil benzen sülfonat, noniyonik emülgatör olarak 30 mol etoksilatlı nonil fenol kullanılarak yarı-sürekli metotla 70°C de gerçekleştirildi. Elde edilen latekslerin kolloidal ve bu latekslerden elde edilen filmlerin termal ve yüzey özellikleri belirlendi. Bu özellikler üzerine; lateks sentezinde kullanılan emülgatör türü, kompozisyonu, toplam emülgatör konsantrasyonu, farklı zincir uzunluklu anyonik emülgatör kullanımı ve başlatıcı etkileri incelenerek iyi tanımlanmış lateks (İTL) lerin sentezi ve karakterizasyonu, elde edilen kopolimer latekslerin bazı özelliklerinin iyileştirilmesi, elde edilen sonuçlara göre iyi tanımlanmış latekslere yeni ve alternatif kullanım alanlarının önerilmesi gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: emülsiyon polimerizasyonu, iyi tanımlanmış lateks, lateks film, vinil asetat-ko-bütil akrilat, tane boyutu, yüzey gerilim, camsı geçiş sıcaklığı, lateks filmlerin iletkenliği.

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF WELL DEFINED EMULSION POLYMERS
USING VARIOUS CONCENTRATIONS OF DIFFERENT EMULSIFIER AND
INVESTIGATION OF THEIR COLLOIDAL, THERMAL AND SURFACE
PROPERTIES**

Ayça KAHRAMAN

Department of Chemistry,
Physical Chemistry Program
Ph.D. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) latexes having small particle size, narrow particle size distribution, and desired/defined glass transition temperature (well-defined latex) were synthesized. Copolymerizations were carried out keeping constant monomer ratio of vinyl acetate: butyl acrylate (85:15) at 70⁰C with the using of N-methylol acrylamide as protective colloid, ammonium or potassium persulfate as thermal initiator, sodium lauryl ether sulphate or sodium dodecyl benzene sulphonate as anionic emulsifier and 30 mole ethoxylated nonyl phenol as nonionic emulsifier by applying semicontinuous emulsion polymerization. Colloidal properties of the latexes obtained, thermal and surface properties of these latex films were determined. Some of the main components of emulsion polymerization were changed to obtained well-defined latexes, especially emulsifier type, composition, total emulsifier concentration, using of different chain length of anionic emulsifier, and initiator. On the other hand, the effects of these parameters on the colloidal, thermal, and surface properties were clarified. However the synthesizing and characterization of well-defined latexes, modifying some properties of latexes, the suggestion of new application areas of (well-defined) latexes were done.

Key words: Emulsion polymerization, well defined latex, latex film, vinyl acetate-co-butyl acrylate, particule size, surface tension, glass transition temperature, conductivity of latex films.

1.1 Literatür Özeti

Emülsiyon polimerleri, ilk defa 1909-1912 yıllarında Bayer tarafından dien monomerlerinin sulu emülsiyondaki polimerlerine patent alması ile üretilmiştir [11].

1927 ve 1932 de alınan iki önemli patentte hidrojen peroksit, sodyum bisülfid, sodyum hidrosülfid, sodyum formaldehit sülfoksilat başlatıcı sistemleri, akrilik asit esterleri, kırmızı hindi yağı, isobütil naftalen sülfonik asit emülgatörleri ve asetik asit, sodyum asetat ya da fosfat tampon sistemleri ilk defa emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde kullanılmıştır. Bu şekilde üretilen polimerlerde, parlaklık ve oksidatif bozunmaya karşı dayanıklılık elde edildi. Bütadien ve stirenin emülsiyon polimerizasyon metodu ile üretilen kopolimerleri içeren patent ise 1933 de Tschunker and Bock tarafından “sentetik kauçuk” adıyla alındı [11]. Bu ürün, tekerlek üretiminde denendi ancak doğal kauçuğa göre kalitesinin düşük olduğu belirlenmesine rağmen firma ürünü hammadde olarak satmayı başardı. 1935 yılında 300 ton/yıl olan tüketim, 1937 de yılda 5000 tona çıktı. Böylelikle emülsiyon polimerlerinin yaygın kullanımı başlatılmış oldu.

Emülsiyon polimerleri radikal yapıda bir zincir reaksiyon ürünüdür. Heterofaz polimerizasyon tekniklerinden biri olan emülsiyon polimerizasyonunda, su içinde bir monomer emülsiyonu elde edilir. Polimerizasyon süresince polimerin temel özellikleri korunur. Süspansiyon polimerizasyonundan farklı olarak suda çözünen (potasyum ya da amonyum persülfat, vb) bir başlatıcı kullanılır [12]. Reaksiyon su fazında başlar ve “misel” denilen amfipatik (yapısında hem hidrofilik hem de hidrofobik kısım bulunduran) molekül topakları içinde devam eder. Monomer küreciklerinin hammadde deposu olmaktan başka işlevi yoktur. Reaksiyon, monomer damlacıklarından misel

içine difüzlenen monomer molekülleri ile devam eder. Emülsiyon tekniğı ile çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir. Hatta reaksiyona durdurucular ilave edilerek ortalama molekül ağırlığını düşürmek gerekebilir. Hem emülsiyon hem de süspansiyon polimerizasyon tekniklerinin endüstriyel açıdan önemi; ucuz bir reaksiyon ortamında (su) yapılması, ısı transferinin kolaylığı, viskozitenin reaksiyon süresince düşük kalması şeklinde özetlenebilir.

Emülsiyon polimerizasyonu farklı özelliklere sahip lateksler sentezlemek için oldukça yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle başlatıcı konsantrasyonu, emülgatör konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı reaksiyonun kinetiğini belirlemede başlıca değişkenlerdir. Emülsiyon polimerizasyonunun kinetiğı üzerine bu değişkenlerin etkileri, kapsamlı bir şekilde çalışılmış ve literatürde yer almıştır [1-2]. Oysa emülsiyon polimerizasyonundaki diğere değişkenler de polimerizasyon reaksiyonlarında önemli rol oynayabilir. Bunlara; karıştırma hızı [3-4-5], monomer konsantrasyonu [6-7-8], emülgatör türü, elektrolit konsantrasyonu, geciktirici etkileri vb örnek verilebilir. Bu parametrelerden bazıları, emülsiyon polimerizasyonu hakkındaki ilk literatürlerde göz ardı edilmiştir. Çünkü bu çalışmalarda, emülsiyon polimerizasyonunda başlıca parametrelerin rollerinin anlaşılmasına yoğunlaşmıştır. Emülsiyon polimerizasyon reaksiyonunda temel mekanizmaların iyice anlaşılmasıyla günümüzde çalışmalar direkt olarak ikincil parametreler üzerine yoğunlaşmış ve bazı koşullarda bu parametrelerin polimerizasyon kinetiğini ciddi şekilde etkilediğı görülmüştür. Bu parametrelerin birinci dereceden önem taşıdığı konusunda görüşler de bulunmaktadır. İkincil değişkenler, özellikle birbirinden oldukça farklı özellikteki monomerlerin kopolimerizasyonu çalışmalarında çok önemli hale gelmiştir. Kopolimerizasyon reaksiyonları için polimerizasyon koşullarında monomerlerin kendi (bireysel) ve bilinen özellikleri oldukça yararlıdır [9]. Emülsiyon homopolimerizasyonunda olduğu gibi kopolimerizasyonunda da reaksiyon bileşenlerinin ve reaksiyon parametrelerinin sayısının fazla olması nedeniyle henüz tüm değişkenlerin etkileri aydınlatılamamıştır. Ancak son ürünün (kopolimer kompozisyonu, molekül ağırlığı dağılımı, dallanma, çapraz bağlanma, partikül morfolojisi, partikül boyutu ve partikül boyut dağılımı vb) özellikleri uygulanan prosese göre değişebilir ve

reaksiyon değişkenleri ile son polimerik ürün (lateks) özellikleri arasında bir bağıntı olduğu bilinir [10].

1.2 Tezin Amacı

Endüstride yaygın olarak kullanılan emülsiyon kopolimerlerini (vinil asetat-ko-bütıl akrilat) (VAc-ko-BuA); küçük tane boyutlu ve dar tane boyut dağılımlı, istenilen/önceden belirlenen T_g de (iyi tanımlanmış lateks) sentezlemek; latekslerin kolloidal, bu latekslerden elde edilen filmlerin termal ve yüzey özelliklerini belirlemek ve bu özellikler üzerine; lateks sentezinde kullanılan emülgatör türü, kompozisyonu, toplam emülgatör konsantrasyonu, farklı zincir uzunluklu anyonik emülgatör kullanımı ve başlatıcı etkilerini incelemek, ilk sentezlenen latekslerin sonuçlarını takiben polimerizasyon reçetesinde gerekli değişikliklerin yapılarak iyi tanımlanmış lateks (İTL) lerin sentezi ve karakterizasyonu, elde edilen kopolimer latekslerin bazı özelliklerinin geliştirilmesi veya iyileştirilmesi, karakterizasyon verilerine göre iyi tanımlanmış latekslere yeni ve alternatif kullanım alanlarının önerilmesi doktora tezinin başlıca amaçlarını oluşturmaktadır.

1.3 Hipotez

Emülsiyon polimerleri (lateks); boya, yüzey kaplama, yapıştırıcı, lateks köpük, kauçuk, mobilya vb. gibi birçok uygulamada saflaştırma yapılmaksızın doğrudan kullanılır. Elde edilen lateks tekstil ve halı başta olmak üzere bazı endüstrilerde de dolaylı amaçlar için kullanılır. Özellikle tekstilde elyafların ıslanabilirliğini sağlamak için %2-5 oranında lateks suya ilave edilir ki bunun sonucunda azalan yüzey gerilim liflerin kolay ıslanmasını, boyanmasını vb. mümkün kılar. Bu nedenle elde edilen lateksin viskozite, tane boyutu verileri yanı sıra yüzey gerilimi de oldukça önemlidir. Yüzey gerilimin düşürülmesi de büyük ölçüde polimerizasyonda kullanılan emülgatör ve başlatıcının türüne ve konsantrasyonlarına bağlıdır. Elyaf-lateks yüzeyinin serbest yüzey enerjisi de yüzey ıslanabilirliğinde önemli rol oynar.

Emülsiyon polimerlerinin genel olarak 100-600 nm partikül boyutlarında olduğu bilinmektedir. Ancak bu geniş dağılım reaksiyon bileşenlerinin ve şartlarının değiştirilmesi ile dar dağılıma indirilebilir. Özellikle 150 nm'nin altında partikül

boyutuna sahip latekslerin sentezi endüstriyel olarak da oldukça önemlidir, çünkü bu boyuta sahip polimerik malzemeler son yıllarda başlıca elektronik sanayi olmak üzere özel bir kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca küçük boyuta sahip polimerik malzemelerin elde edilmesi için farklı yöntemler bulunmakla birlikte emülsiyon polimerizasyonu bu metotlar içinde en cazip ve zararsız olanıdır. Çünkü reaksiyon ortamı olarak su kullanılarak elde edilen (su bazlı) lateksler; toksik olmamaları, suyun ucuz ve her yerde bulunabilir olması gibi sağlık nedenlerinin yanı sıra fizikokimyasal ve mekanik özellikler yönünden de organik çözücü esaslı lateksler ile yarışabilecek üstünlüğe sahiptir. Belli viskozite, tane boyutu, yapışma (adezyon), mekanik dayanım, yüzey gerilim gibi kolloidal ve fizikokimyasal karakteristiklerinin yanı sıra yüzeye kolay yayılarak oldukça geniş bölgelere bile kolaylıkla uygulanabilmesi, istenilen kullanıma yönelik olarak sentez reçetesinin değiştirilmesi vb. faktörler emülsiyon polimerlerinin en önemli ürün ve kullanım özelliklerindendir.

Emülsiyon polimerlerinin yapıştırıcı, boya bağlayıcısı, ıslatıcı vb. bilinen uygulama alanları yanı sıra günümüzde selofan tutkalı, laklama malzemesi, elektronik devre yüzeylerinin kaplanması ve yapıştırılması vb. yeni uygulama alanlarının da ortaya çıkarılması (önerilmesi) için özellikle elektronik devre panellerinde kullanılabilecek küçük (nano) boyutlu latekslerin sentezi önem kazanmıştır. Bu nedenlerle bu doktora tezinde; küçük boyutlu, dar tane boyut dağılımlı ve camsı geçiş sıcaklığı belli bir aralıkta değişen (iyi tanımlanmış) latekslerin sentezi ve bunların koloidal özellikleri yanı sıra yüzey ve elektriksel özelliklerinin de incelenmesi hedeflenmiştir.

Bu tezde, ilk olarak potasyum persülfat başlatıcısı ve üç farklı anyonik:noniyonik emülgatör kompozisyonu (50:50, 70:30 ve 100:0) kullanılarak üç seri lateks ve her seride toplam emülgatör molar konsantrasyonları ($1,82 \times 10^{-4}$, $2,16 \times 10^{-4}$, $2,52 \times 10^{-4}$ ve $2,82 \times 10^{-4}$ mol/L) değiştirilerek on iki lateks sentezlendi. İkinci aşamada; farklı zincir uzunluğuna sahip anyonik emülgatörün 50:50 anyonik:noniyonik emülgatör kompozisyonunda, yukarıda belirtilen toplam emülgatör molar konsantrasyonlarında ve iki termal başlatıcı kullanılması ile sekiz lateks daha sentezlendi. Üçüncü aşamada; iyi tanımlanmış latekslerin hazırlanması için APS, SDBS ($2,16 \times 10^{-4}$ mol/L ve $2,52 \times 10^{-4}$ mol/L) varlığında ve aynı zamanda latekslerin elektriksel iletkenliğini de arttırmak amacıyla %1 SnO₂ kullanılması ile iki lateks daha sentezlendi. Dördüncü aşamada ise

üçüncü aşamada sentezlenen latekslerle aynı formülasyona sahip ancak koruyucu kolloid olarak Amol yerine PVOH'ün kullanıldığı iki lateks daha sentezlendi.

Su bazlı kopolimer latekslerin ve bu latekslerden hazırlanan filmlerin özellikleri, latekslerin sentezinde kullanılan; a) farklı anyonik:nonyonik emülgatör oranına ve farklı anyonik emülgatör cinsine, b) toplam emülgatör molar konsantrasyonuna ve c) sentezde kullanılan başlatıcı türüne (APS, PPS) bağlı olarak araştırıldı. Sentezlenen su bazlı lateksler katı madde miktarı, dönüşüm %si, Brookfield viskozitesi, tane boyutu ve yüzey gerilimleri, bu latekslerden hazırlanan filmler ise camsı geçiş sıcaklıkları, su absorpsiyonları, minimum film oluşum sıcaklıkları, oda sıcaklığında elektriksel iletkenlikleri ve suya göre temas açıları ölçülerek karakterize edildi.

POLİMERİZASYON PROSESLERİ

2.1 Temel Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer elde etmek için kullanılan teknikler başlıca dört grupta toplanır:

- Kütle Polimerizasyonu
- Çözelti Polimerizasyonu
- Süspansiyon Polimerizasyonu
- Emülsiyon Polimerizasyonu

Kütle (blok) polimerizasyonunda, monomer uygun bir başlatıcıyla belli bir sıcaklık ve basınçta doğrudan doğruya polimerleştirilir. Bu teknikle oldukça saf ve monomerinde çözünebilen polimerler elde edilir. Kütle polimerizasyonu özellikle basamaklı polimerizasyon için uygundur.

Çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonunda ortaya çıkan ısı problemini ortadan kaldıran bir yöntemdir. Çözücü ve seyrelticiinin etkisiyle ortam viskozitesi düşük olur dolayısı ile sıcaklık kontrolü iyi yapılır. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), poli(akrilo nitril) (PAN), poli(vinil asetat) (PVAc), poli(akrilik asit) (PAA) ve poli(vinil pirolidon) (PVP) bu yöntemle üretilen en önemli polimerlerdir.

Emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları, yüzeysel benzerlik gösteren iki ayrı tekniktir[13]. Süspansiyon tekniği kütle polimerizasyonuna çok benzer ve radikalik bir

reaksiyon mekanizması izler. Su içinde çok az çözünen monomer mekanik karıştırma ile kolloidal çözelti haline getirilir, içine monomerde çözünen bir başlatıcı (benzoil peroksit vb) eklenir ve oda sıcaklığı civarında reaksiyon başlatılır. Kütle polimerizasyon kinetiğinin geçerli olduğu sistemlerde, çapları 0,05 cm'den 3-5 cm'e kadar değişen "katı polimer kürecikler" oluşur [14]

Emülsiyon polimerizasyonu da süspansiyon polimerizasyonunda olduğu gibi genellikle su ortamında yürür. Emülsiyon polimerizasyonu uzun yıllar süspansiyon polimerizasyonu ile karıştırılmıştır. Ancak emülsiyon polimerizasyonu çok daha karışık ve farklıdır.

Emülsiyon prosesinin, emülsiyon yapıcı (emülgatör) olarak reaksiyon ortamına katılan maddenin yarattığı sakınca dışında, diğer polimerizasyon proseslerine göre belirgin bazı üstünlükleri vardır. Emülsiyon polimerizasyonunun kütle, çözelti ve süspansiyon proseslerine göre önemli avantajları vardır. Bunlar;

- Diğer proseslerin hemen hepsinde, genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin (ortalama molekül ağırlığının) azaldığı bilinmektedir. Oysa emülsiyon polimerizasyonunda, yüksek polimerizasyon hızı nedeni ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlığına çıkılabilmektedir.
- Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük (0–80°C) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Diğer yöntemlere göre ortamın viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi (pompalanması) oldukça kolaydır.
- Sürekli üretim kolaydır. Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkânı sağlar.
- Polimerizasyon ürünü sentetik lateks olup, birçok uygulamada doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcı, lateks köpük, kauçuk, vb. bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.

Bu proseste, diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla kirlenme fazladır. Ayrıca katı ürün isteniyorsa, emülsiyondan katı ürünün eldesi için uygulanacak ilave ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri prosesin maliyetini arttırır. Sayılan bu noktalar emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajlarıdır [15]

Çizelge 2. 1 Temel Polimerizasyon metodlarının karşılaştırılması

Teknik	Ortam	Başlatıcı	Monomer Konsantrasyonu	Sıcaklık Kontrolü	Polimerizasyon Hızı	Polimerizasyon Derecesi	Çözelti viskozitesi	Özellikler
Kütle	-	Yağda çözünür	-	Zor	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Alevlenmeme
Çözelti	Organik Çözelti Su	Yağda çözünür Suda çözünür	Düşük Düşük	Kolay Kolay	Düşük Düşük	Düşük Yüksek	Biraz yüksek Yüksek	Alevlenmeme
Emülsiyon	Organik Çözelti Su	Yağda çözünür Suda çözünür	Yüksek Yüksek	Çok kolay Çok kolay	Yüksek Yüksek	Yüksek Yüksek	Düşük Düşük	Tane boyutu <1 mm

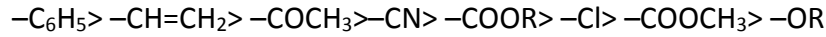
2.2 Emülsiyon Polimerizasyonu ve Temel Bileşenleri

Emülsiyon polimerizasyonunda dört ana bileşen bulunur:

- Monomer
- Başlatıcı
- Misel yapıcı madde (Emülgatör)
- Reaksiyon ortamı

2.2.1 Monomerler

Zincir polimerizasyonu için gerekli olan vinil monomerlerine bakıldığında etilen atomlarından birine yapılan tam sübstitüsyonun ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ de olduğu gibi) polimerleşmeyi engellemediği görülür. Eğer her iki karbon atomuna da sübstitüsyon olursa bu monomerler polimerleşmez, ancak bazı hallerde kopolimerleşmeye katılırlar. $\text{CH}_2=\text{CHX}$ türündeki monomerlerde $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$ gibi guruplar polimerleşme eğilimini arttırdığı halde, alkil gurupları bu eğilimi genellikle düşürürler. X sübstitüentinin etkinliği aşağıdaki sıralama ile değişir.



Monomerlerin suda çözünürlükleri ile monomer ağırlığı/polimer ağırlığı oranına bakıldığında suda çözünürlüğü çok olan monomerlerde bu oranın 7 ye kadar çıktığı görülmüştür. Çözünürlükle polimerizasyon derecesinin değişmesinin iki nedeni olabilir: 1-Çözelti polimerizasyonuna doğru bir eğilim başlayabilir. 2-Radikallerin reaksiyon odaklarının dışına kaçma eğilimi vardır.

Monomer türüne göre reaksiyon şartları değişiklik gösterebilir.

2.2.2 Başlatıcılar

Emülsiyon polimerizasyonunda suda çözünen başlatıcılar (amonyum persülfat vb) kullanıldığında genellikle serbest radikaller sulu faza geçerler. Radikal girişi serbest radikal aktivitesinin sulu fazdan radikalın içine geçişine bağlıdır. Radikal girişin birçok fiziksel ve kimyasal aşamalardan oluştuğu düşünülür.

2.2.3 Misel Yapıcı Maddeler (Emülgatörler)

Suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere **yüzey aktif madde** (YAM) denir. YAM'lerin temizleme, dağıtma (dispers etme), emülsiyonlaştırma, köpük verme, çözünübilirlik ve ıslatma gibi fonksiyonları vardır. Bir YAM molekülü, suda çözünebilir ve suda çözünmeyen iki farklı yapısal grubu aynı molekülde barındıran organik bir moleküldür. YAM'ler su fazında belli bir yoğunluğun üzerinde çözünemezler. Hidrofobik bir karbon zinciri (C sayısı 7-22 arası) ve hidrofilik bir gruptan oluşan bu moleküller, **kritik misel konsantrasyonu** (CMC) denilen bir yoğunluğun üzerinde **misel** adı verilen ve $20-100 \text{ Å}^0$ boyutlarında topaklar oluştururlar. Her topaktaki molekül sayısı 10-100 arasında değişir. CMC değeri, YAM'den maddeye ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Örneğin karbon zinciri uzadıkça CMC düşer. Hidrofilik grubun cinsine göre de CMC'da değişiklik gözlenir. Miseller yardımı ile bir organik fazı su içinde daha çok çözmek mümkündür. YAM'ler genel olarak beş (ilk beş sınıf) veya daha kapsamlı olarak da yedi sınıfa ayrılırlar [14];

- Anyonik yüzey aktif maddeler,
- Katyonik yüzey aktif maddeler,
- Noniyonik yüzey aktif maddeler,
- Amfoterik yüzey aktif maddeler,
- Polimerik yüzey aktif maddeler,
- Susuz yüzey aktif maddeler,
- Suda çözünmeyen yüzey aktif maddeler

Çizelge 2. 1 Emülgatörlerin Genel Sınıflandırılması.

Anyonik Y.A.M.	Katyonik Y.A.M.	Noniyonik Y.A.M.	Amfoterik Y.A.M.(aynı molekülde)	Polimerik Y.A.M.
Karboksilli asit ve tuzları	Alifatik mono di-,ve poli aminler	Etoksillenmiş Alkil fenoller	Amino ve Karboksil Grupları	Polietilen Glikoller
Sülfonik Asit ve Tuzları	Aminoksitler ve sübstütie aminler	Etoksillenmiş Alifatik Alkoller	Amino ve Sülfirik ester Grupları	Polietilen oksitler
Sülfirik asit esterleri ve tuzları	Kuartener Amonyum Tuzları.	Etoksillenmiş Gliserin Esterler	Amino ve Alkan sülfö- nik asit	
Fosfat Esterleri ve Tuzları		Etoksillenmil Poliol Esterleri	Amino ve Aromatik Sülf. asit	
		Etoksillenmiş ya Yağ asitleri		
		Yağ asit Amidleri		
		Alkilenoksit Blok kopolimerler		

Doğal olarak $-CH_2-$ grubu sayısı azaldıkça CMC artacak ve YAM'nin monomeri çözme kapasitesi azalacaktır. Emülsiyon polimerizasyonunda YAM'nin konsantrasyonu arttırılacak olursa polimerizasyon hızı artar.

Anyonik, noniyonik ve polimerik yüzey aktif maddeler tek başlarına kullanılabildikleri gibi birlikte de kullanılan en önemli YAM sınıflarıdır. Tane boyutunu azaltması, emülsiyon viskozitesini ayarlama sağladığı olanaklar ve emülsiyon kararlılığını arttırması nedeni ile anyonik + noniyonik emülgatör karışımları en çok tercih edilen YAM'lerdir.

2.2.4 Reaksiyon Ortamı

Emülsiyon polimerizasyonunun endüstrideki başarısı dağılma ortamına (su) bağlıdır. Son yıllarda gerek çevresel gerekse toksik özellikleri nedeniyle reaksiyon ortamı olarak

organik çözücülerden ziyade su tercih edilir. Monomerin suda çok az çözünmesi, emülgatörün düşük CMC, radikalleri yok etmemesi, yüksek akışkanlık ve ısı transferi nedeni ile su iyi bir dispersiyon (reaksiyon) ortamıdır.

2.3. Emülsiyon Polimerizasyon Türleri

Emülsiyon polimerizasyonu gerek reaksiyon ortamı ve gerekse reaksiyon kinetiği açısından başlıca beş şekilde olabilir; Klasik (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu, Mini Emülsiyon Polimerizasyonu, Mikro Emülsiyon Polimerizasyonu, Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu ve Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu.

2.3.1 Klasik (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyon sisteminde; sürekli faz olarak su, monomer veya monomer karışımı (suyun içinde az yada çok çözünmüş halde), başlatıcı, emülgatör ve/veya stabilizatör, P_H ayarlayıcı (tampon), daha az önemli olarak zincir transfer ajanı ve bazen de çekirdek bir lateks (seed) bulunur.

Doymamış monomerlerin polimerizasyonu tipik bir katılma polimerizasyonudur. Bu polimerizasyonlarda, başlatıcılar yardımıyla aktif tanecikler (radikaller) oluşur. Bu aktif tanecikler monomerin π -bağını açarak monomere bağlanır ve böylece yeni aktif merkez meydana gelir. Bu aktif merkez de aynı şekilde monomere katılarak aktif merkeze dönüşür. Aktif merkezlerin türüne göre monomer katma olayı bir noktada durur ya da durdurulur. Bu nedenlerden dolayı katılma polimerizasyonunda reaksiyon başında yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur. Reaksiyon süresince molekül ağırlığı artmaz. Basamaklı polimerizasyonda polimerik aktif merkezler birbirleri ile reaksiyona girebilir, ancak katılma polimerizasyonunda bu durum polimerleşmeyi durdurur.

Katılma polimerizasyonları, kullanılan başlatıcıya göre karakterize edilebilir. Bunlar serbest radikal, iyonik ve yüksek enerjili mekanizmalardır. Bu mekanizmalar birbirlerine çok benzeyen başlangıç, ilerleme (çoğalma) ve sonlanma aşamalarından oluşur. Serbest radikal çok kısa ömürlü, yüksek enerjilidir ve ortaklanmamış elektronu bulunur.

Katılma polimerizasyonları reaksiyon karışımına ve polimerizasyon prosesine bağlı olarak birkaç saatte gerçekleşir. Katılma polimerizasyonunun aşamaları aşağıda kısaca verilmiştir.

Başlama Basamağı:

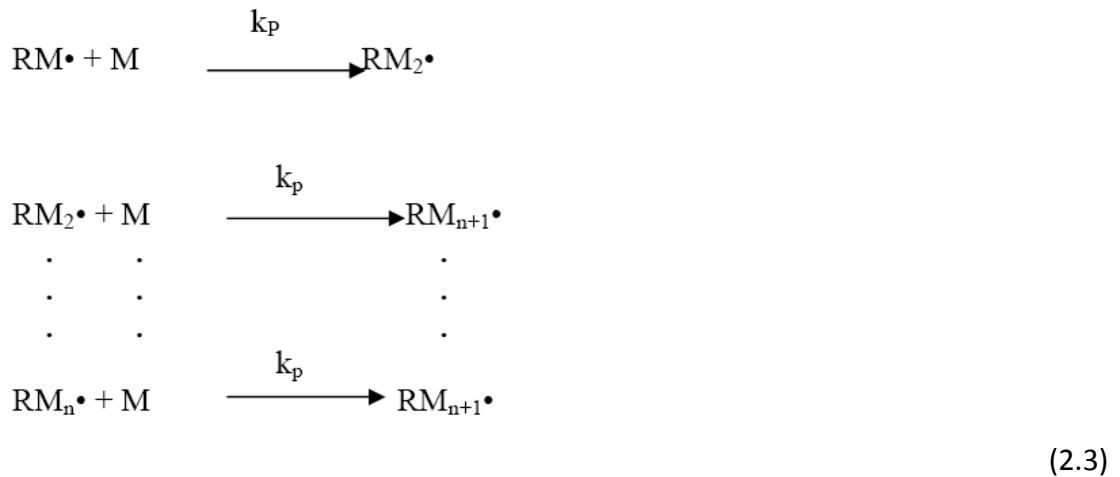
Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir:



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

Çoğalma Basamağı:

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

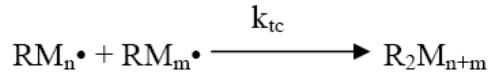


Verilen seri reaksiyonlarda kararlı hal koşulu yaklaşımına göre her basamakta " k_p " eşit kabul edilebilir.

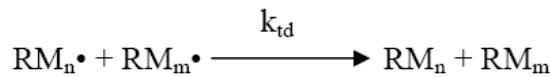
Sonlanma Basamağı:

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

Birleşmeyle sonlanma:



Orantısız sonlanma:

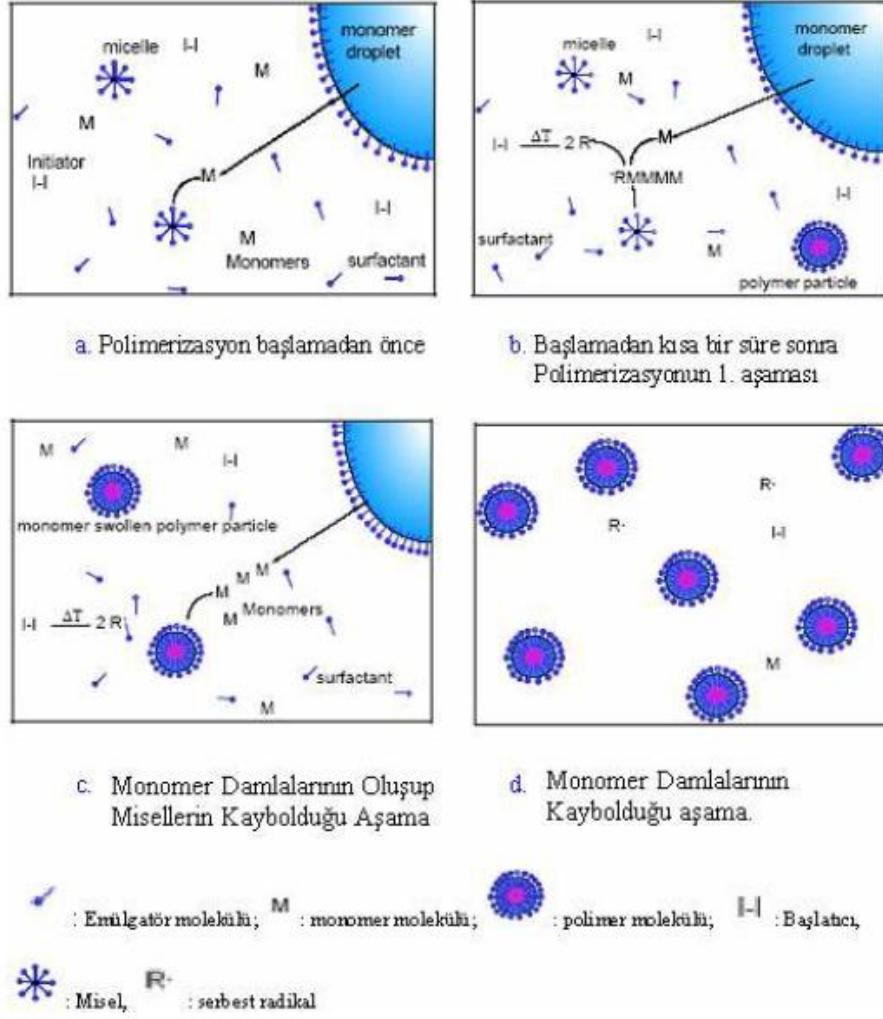


(2.4)

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

Emülsiyon Polimerizasyonu’nun bugün bilinen şekline en yakın teori Harkins tarafından ortaya atılmıştır. Harkins, polimerizasyonun olduğu başlıca bölgenin monomer damlacıkları değil, dengelenmiş polimer partikülleri olduğunu ileri sürmüş ve deneysel verileri doğrulayan bir mekanizma oluşturmuştur. Harkins’e göre; sulu fazda başlatıcı serbest radikallere ayrılır ve bu radikaller misellere girerek polimer partiküllerine dönüşür. Polimer partiküller sulu fazdan emülgatör ve monomer çeker, böylece monomer damlacıkları ve miseller biter. Partikül oluşumu reaksiyona girmemiş bütün miseller kaybolunca biter. Oluşan partiküller de monomerlerin hepsi ortadan kayboluncaya kadar büyür. Başlangıç aşamasından sonra polimer partiküllerin başka bir serbest radikalın gelip reaksiyonu sonlandırılmasına kadar geliştiği varsayılır.

Harkins teorisinin temel aşamaları Şekil 2.1 de görülmektedir. Mekanizmadan; daha çok stiren, bütadien monomerlerinin polimerleşmesinde yararlanılmıştır. Burada kullanılan monomerler ideal denilebilecek başka bir deyişle hidrofobik monomerlerdir. Stiren ve bütadiene oranla suda çözünürlüğü daha fazla olan ve monomerleri polimeri içinde çözünmeyen monomerler için teorisinin genel hatlarında bazı değişiklikler yapılması gerekmektedir.



Şekil 2. 1 Emülsiyon Polimerizasyon aşamaları [16]

Emülsiyon polimerizasyonu olayına kantitatif hesaplama olanağı getiren ilk çalışmalardan biri ise Montroll tarafından yapıldı. Ancak bu teori günümüzde sadece akademik olarak ilgi çekmektedir. Çünkü temelini oluşturan mekanik model düzgün çalışmamaktadır.

1940'ların sonlarında Smith ve Ewart, Harkins'in fiziksel olarak ele aldığı bulguları kantitatif bir şekilde incelediler (Smith W.V. ve arkadaşları 1948) ve daha sonra geliştirilen modeller Smith Ewart'ın ortaya attığı bu temel teorinin geliştirilmiş hali oldu. Bu teori temel nitelikleri açısından Harkins modeline dayanmaktadır. Smith Ewart teorilerini üç farklı seçenek için gerçekleştirmiştir:

- Miseller içinde büyüyen polimerlerin birden çok az olduğu durum,
- Zincir sonlanmasının ancak miseller içine giren ikinci bir radikalle olacağı durum,

- Misel içinde büyüyen polimerlerin birden fazla olduğu durum.

Bu seçeneklerden ikincisinin deneysel sonuçlara daha fazla uyum sağladığı görülmüştür. Bu varsayıma göre, monomer polimer parçacığı dışına radikal kaçıışı yok sayılmıştır. İkinci varsayım ise yeni bir radikalın odak içine girmesi ile sonlanmanın hemen olmasıdır [17].

Smith Ewarth Teorisi ana hatları ile günümüzde de geçerliliğini korumaktadır. Ancak reaksiyonun sonuna gelindikçe monomer yoğunluğu azaldığı için teoriden bazı sapmalar görülür. Kolloid stabilitesine bağlı olarak topaklanma ve radikal sonlanmasında artış olabilir. Ayrıca yüksek dönüşümlerde akışkanlığın azalması sonucu radikal transfer ve sonlanma reaksiyonlarının yavaşlaması olarak bilinen “Trommsdorf Jel Etkisi” gözlenebilir.

Smith Ewarth Teorisinin ana hatlarına dokunulmaksızın varsayımlardan bazıları değiştirilerek ya da başka parametreler eklenerek teoriyi daha nicel hale getirme çalışmaları devam etmektedir. Bu çalışmalara en önemli katkı Gardon tarafından yapılmıştır [17]. Gardon;

- lateks büyüklüğünü saptama,
 - yüzde dönüşüm - zaman ilişkisi,
 - yüzde dönüşüm, lateks büyüklüğü ve polimer ağırlığına olan ilişkisi,
 - misel yapıcı madde, başlatıcı ve monomerin etkileri
- konularında önemli yenilikler getirmiştir [17].

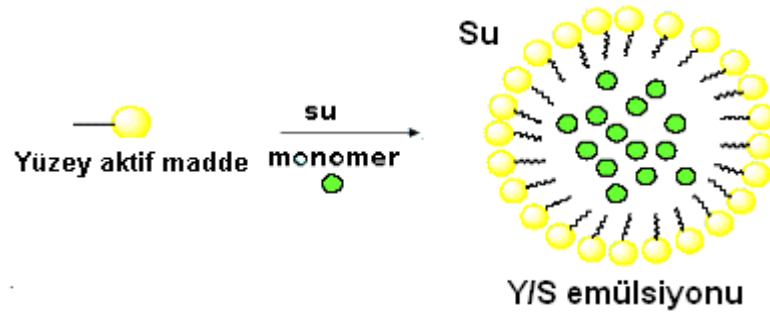
Elde edilen latekslerin özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biri de emülsiyon prosesinin tipidir [18]. Emülsiyon polimerizasyonunda üç tip proses uygulanabilir:

1. Bütün maddelerin, prosesin yapıldığı reaktöre işlem başlangıcında eklendiği ve karışımın karıştırılarak polimerizasyon sıcaklığına ısıtıldığı **kesikli proses**,
2. İçinde, düzenli olarak ya da önceden emülsiyonlaştırılmış monomerlerin (bazen başlatıcı ve emülgatörün) sürekli olarak ya da artan konsantrasyonlarda polimerizasyon sıcaklığındaki reaksiyon karışımına kademeli eklendiği **yarı-kesikli** veya **yarı-sürekli proses**,

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

Polimerizasyon sistemi; sürekli karıştırmalı tank reaktör (CSTR), bir seri CSTR, loop ya da boru reaktör sistemlerinden herhangi biri ya da kombinasyonundan oluşabilir. Ancak boru reaktörler son yıllarda geliştirilmiş ve bu reaktörlerle ayrıntılı çalışmalar devam etmektedir (Van der Hoff, 1985; Warson, 1983; Geddes, 1983; Enc.Poly.Sci.Eng. 1986; Bataille, 1989; Geddes, 1989; Poehlein, 1993; Abad, 1994, Saraç ve arkadaşları 2005 EK 1).

Klasik emülsiyon polimerizasyonunda; daha önce de bahsedildiği gibi emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Her misel taneciği 50–100 emülsiyon yapıcı madde molekülünden oluşur. Misellerin boyu 0,1–0,3 μ arası, çapları ise yaklaşık iki emülgatör molekülü uzunluğundadır. Miseli oluşturan bu moleküller; hidrokarbon kuyrukları miselin içine, iyonik uçları ise suya doğru yönelecek şekilde düzenlenmişlerdir (Şekil 2.2).



Şekil 2. 2 Misellerin yönlenmesi

Emülsiyon sisteminde polimerizasyon, misellerin içinde ilerler. Miseller organik monomer molekülleri ile suda çözünen başlatıcıdan üretilen radikallerin buluşma yeridir. Sistem içerisinde dağılmış olan monomer damlacıklarının yüzeyinde absorplanmış olan emülgatör molekülleri ise stabilizatör etkisi yaparak, emülsiyonun bozulmasını önler. Büyüklükleri, karıştırmanın hızına bağlı olan monomer damlacıklarının çapı ise genellikle 1 μ (10.000 Å) büyüktür.

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

1- Monomer damlacıkları,

2- Aktifleşmemiş miseller,

3-Polimerleşmenin sürdürüldüğü aktif miseller.

Miseller içinde polimerizasyon başladığında, sulu fazda çözünmüş monomer molekülleri misellere akın eder. Sulu fazdaki monomer konsantrasyonunu ($[M]$) çözünürlük düzeyinde tutabilmek için monomer molekülleri, damlacıklardan ayrılıp sulu faza geçer. Polimer ve monomer içeren aktifleşmiş miseller büyürken, çözeltideki emülgatör moleküllerini yüzeylerinde adsorplarlar. Çözeltideki emülgatör konsantrasyonu ($[E]$) kısa sürede CMC'nun altına düşer. $[E]$, bu konsantrasyon değerinin altına düşerse aktifleşmemiş miseller kararsız hale geçerler ve sulu fazda dağılırlar. İncelenen polimerizasyon sistemine bağlı olmak üzere, dönüşüm % 2-15 ilerlediğinde, aktif misellerin başlangıçtaki misellere göre çok fazla büyüdükleri görülür. Bu tanecikler misel olmaktan çıkarak birer polimer taneciği oluştururlar. Gerçekte bu tanecikler monomer ile şişmiş bulunan polimer tanecikleridir. Bunun sebebi polimerin oluşturduğu ortamda daha çok monomer molekülünün rahatça barınabilmesidir. Polimerizasyonun ileri aşamalarında serbest radikallerin saldırısına uğramayan bütün miseller dağılır ve sistemdeki emülgatörün tümü polimer taneciklerinin ve monomer damlacıklarının yüzeyinde adsorplanmış olur. Polimerizasyon polimer taneciklerinin içerisinde homojen bir biçimde sürdürülür. Monomer damlacıklarından difüzyon yolu ile sulu faza geçen monomer molekülleri, polimer taneciklerini sürekli olarak besler, böylelikle tanecikler içinde $[M]$ sabit kalır. Polimerizasyon süresince polimer taneciklerinin sayıları da sabit kalır. Polimer tanecikleri büyürken monomer damlacıkları da küçülür. Polimerleşme % 50–80 ilerlediğinde monomer damlacıkları tükenir. Bu aşamada monomer moleküllerinin tümü, polimer taneciklerinin içine girmiş haldedir.

Sonlanma reaksiyonları ile polimer tanecikleri içinde zincir reaksiyonu sona erer. Genellikle monomerlerin tümü zincir reaksiyonuna katılır ve % 100 polimerleşmeye ulaşılır. Polimerizasyon sonunda, tanecik çapı 500–2000 Å arasında olan bir polimer-emülsiyon sistemi oluşur. Emülsiyon polimerizasyonunda gözeneksiz, sıkı yapıda polimer oluşur. Elde edilen küreler ise 1 µm den küçüktür [19].

Son yıllarda “çekirdek (seed) emülsiyon polimerizasyonu” adı verilen teknikte, 1-100 µm boyutunda monodispers, gözenekli veya gözeneksiz yapıda küre sentezi gerçekleştirilebilmektedir [20]. Yöntemin temeli, genellikle emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış bir çekirdek lateksin (seed latex) düşük molekül ağırlıklı bir ajan ile şişirilerek polimerizasyonda kullanılmasına dayanır. Bu organik ajanın çözünürlük parametresi çekirdek lateksinkine çok yakın olmalıdır. Dikkat edilmesi gereken en önemli unsurlardan biri de organik ajan ile partikülün şişirilmesi sırasında monodispersitenin korunmasıdır. Şişme işlemi, sulu emülsiyon ortamında yürür. Organik ajan zincirleri açtığından partiküller artık kararlı katı yapıda değildir. Bu yapıya monomer ve başlatıcı ilave edilir. Başlatıcının monomerde çözünür yapıda olması gerekir. Böylece polimerizasyon tekrar başlar ve katı polimer elde edilir. Çekirdek (seed) emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajları; polimerizasyon süresinin daha uzun olması, kullanılan şişirme ajanlarının ürünü kirletmesi, buna bağlı olarak özellikle biyolojik uygulamalarda toksik etki riskinin ortaya çıkması ve işlemin pahalı olmasıdır [21,22].

2.3.2 Mini Emülsiyon Polimerizasyonu

Mini emülsiyon polimerizasyonunda; ara yüzey gerilimi sıfırdan büyük olan oldukça kararlı ve damla boyutu 50-1000 nm aralığında olan yağ damlaları yağ, su, emülgatör ve suda çözünmeyen (hidrofobik) bir monomer içeren sistemle hazırlanır [20]. Bu mini damlalar, polimer-lateks taneciklerine polimerize olur. Su fazından monomerin difüzyonu, monomer fazına hidrofobik bir bileşen eklenmesiyle engellenir. YAM içeren damlaların ve taneciklerin sabit miktarda olması nedeniyle yüzey gerilim beklenenden daha yüksek olur. YAM seçimine bağlı olarak anyonik, katyonik veya noniyonik yüzey aktif madde içeren tanecikler polimerize olabilirler (Landfester 2000, Akgün 2011) [23,24,25].

2.3.3 Mikro Emülsiyon Polimerizasyonu

Yağ/su ara yüzeyindeki yüzey gerilim sıfıra yaklaştığında yüzey, termodinamik olarak kararlıdır. Emülgatör miktarının, taneciklerin tüm yüzeyinin kaplanması için gerekli olan miktardan fazla olması nedeniyle mikro emülsiyonların yüzey gerilimleri minimum değere ulaşır. Polimerizasyon sırasında tane boyutu artar, polimerizasyon aynı anda boş miselli, tane boyutu 5-50 nm arasında değişen lateksler oluşacak şekilde sonuçlanır (Landfester 2000)

2.3.4 Emülgatörsüz (Emulsifier-Free) Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, oldukça iyi adezyon (yapışma) ve su dayanımı özelliklerine sahip polimerizasyon ürünleri eldesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Özellikle stiren (St), metil metakrilat gibi hidrofobik monomerler için uygun bir yöntemdir [26]. YAM yokluğunda, taneciklerin topaklanması reaksiyon ortamının (su) birim hacminde tanecik sayısının azaltılmasıyla engellenir. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda, lateks taneciklerinin oluşumu için misel çekirdeklenmesinin uygun bir mekanizma olmadığı düşünülmektedir. Bu polimerizasyonda, YAM gibi davranan oligomerler oluşur ki bunlar daha sonra polimerizasyonun başında sürekli sıvı fazda misel oluşumu için kümeleşirler. Fonksiyonel monomer varlığında polimerizasyon, tanecik çekirdeklenmesi mekanizmasını izlemeye eğilimlidir. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonuna az miktardaki akrilik asit veya metakrilik asit gibi fonksiyonel monomerlerin eklenmesi, polimerizasyon sırasındaki kolloidal kararlılığı arttırmaktadır [1].

2.3.5 Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu bir yağ-su (oil-in-water, O/W) emülgatörü kullanılarak su ortamı içinde suda çözünmeyen bir monomerin emülsiyonlaştırılmasıdır. Suda, polimer partiküllerinin kolloidal dağılımını sağlamak için yağda veya suda çözünen bir başlatıcı kullanılarak polimerleştirilmesinden oluşur. Ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu ise su-yağ (water-in-oil, W/O) emülgatörü kullanılarak yağ ortamında (organik çözücüler) genellikle sulu çözelti içinde, suda çözünebilir monomerin emülsiyonlaştırılması ve yağ içinde suda şişen polimer partiküllerinin kolloidal

dağılımını elde etmek için bir yağda çözünür başlatıcı kullanarak polimerleştirilmesi olayıdır. Ters emülsiyon polimerizasyonunun amaçlarından biri de lateksin tersine çevrilmesi (inversiyonu) ile suda şişen polimer partiküllerinin sulu faza hızla transfer edilmesidir.

2.4. Kopolimerizasyon

İki ya da daha fazla monomerden elde edilen polimerlere “kopolimer” denir. İki monomerin cinsine ve kopolimerdeki dağılımına göre farklı özelliklerde kopolimerler elde edilir. Kopolimeri oluşturan iki monomer reaksiyona, konsantrasyonları ve reaktiviteleri oranında girerler [27]. Terpolimer terimi daha çok üç monomerden oluşan polimerlerde kullanılır ve bu tip polimerizasyonlar “çok komponentli (bileşenli) kopolimerizasyonlar” olarak bilinir.

Kopolimerizasyon, basamaklı polimerizasyonda oldukça önemlidir. Endüstride kopolimerizasyon reaksiyonları ile istenilen özellikte polimerik madde elde edilebilmektedir [28]. Herhangi bir polimer sert, kırılkan ve düşük darbe dirençli ise bu polimerin monomeri ile uygun başka bir monomer kopolimerizasyona uğratarak daha dayanıklı ve istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kopolimer meydana getirilebilir [29]. Örneğin St sert bir malzemedir, eğer St bütadien ile bir kopolimerleşme reaksiyonuna sokulursa elde edilen ürünün elastikiyeti artırılmış olur. Bu şekilde nihai ürünün son özellikleri istenilen duruma getirilir.

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

Zincir kopolimerizasyonundaki durumdan farklı olarak, basamaklı kopolimerizasyonla elde edilen kopolimerin kompozisyonu besleme kompozisyonu ile genellikle aynıdır. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezi için %100 dönüşüm olmalıdır. Ayrıca, basamaklı polimerizasyonlarının çoğu denge reaksiyonları olduğundan başlangıçta oluşturulan kopolimer kompozisyonu dengeyle hızla değişir.

Kopolimerizasyon davranışları; monomerlerin reaktivite oranlarına göre farklı türlerde olur ve monomerlerin reaktivite oranlarına göre üçe ayrılır: r_1/r_2 oranı bire eşit olanlar, birden küçük olanlar ve birden büyük olanlar. Monomerlerin reaktivite oranları ve bu oranlara göre monomerin radikale katılma tercihi ve polimerizasyon türü Çizelge 2.3 de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 Kopolimerizasyon davranışları.

Monomerlerin Reaktivite Oranı	Monomerlerin Katılma Tercihi	Polimerizasyon Türü
$r_1 > 1$	M_1 , M_1 monomerine katılır.	Homopolimer.
$r_1 < 1$	M_1 , M_2 monomerine katılır.	Kopolimer
$r_1 = 0$	M_1 , M_1 monomerine katılamaz.	Homopolimer oluşmaz.
$r_1 r_2 = 1$	M_1 . ve M_2 . her iki monomeri reaksiyona sokmak için aynı ilgiyi gösterir.	İdeal kopolimerizasyon
$r_1 = r_2 = 0$	M_1 . ve M_2 . kendisi dışındaki monomeri reaksiyona sokar.	Seçenekli (Alternatif) kopolimerizasyon
$r_1 > 1$ $r_2 > 1$		Blok kopolimerizasyon.

Terpolimerler için bu durumlar daha karmaşıktır. Eğer kopolimerizasyonun tamamen kontrol altında olması isteniyorsa, r_1 ve r_2 değerlerinin bilinmesi gerekir. Çünkü bu faktörler, kopolimerin bileşimini kontrol etmektedir [30].

Komonomer besleme bileşimine karşı anlık kopolimer bileşiminin grafiği çizilirse, deneme yanılma yöntemi ile r_1 ve r_2 bulunabilir. Bu amaçla;

Monomer-radikal reaksiyonları rezonans, sterik ve polarlık etkilerine bağlıdır ve çok karmaşıktır. Bununla birlikte, henüz kopolimerleşmemiş komonomer çiftleri için monomer reaktivite oranlarının bilinmesi arzu edilmektedir. Alfrey ve Price bu amaçla Q-e parametrelerini geliştirmişlerdir [1]. $M_1\bullet$ radikali – M_2 monomeri için aşağıdaki hız sabiti denklemi yazılmıştır.

$$k_{12} = P_1 Q_2 e - (e_1 \cdot e_2) \quad (2.5)$$

P_1 : radikalin genel reaktivite ölçümü

Q_2 : monomerin genel reaktivite ölçümü

e_1 : radikalin polarlığı

e_2 : monomerin polarlığı

P ve Q değerleri monomer ve radikaldeki rezonans yapılarını tanımlamaktadır [31].

Aynı e değeri hem monomere hem de radikale uygulanırsa; k_{11} , k_{22} ve k_{21} için eşitlik 2.5 kullanılabilir. Bu durumda ilgili eşitlikler aşağıdaki reaktivite oranlarını elde etmek için birleştirilebilir.

$$r_1 = Q_1 / Q_2 e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad (2.6)$$

$$r_2 = Q_2 / Q_1 e^{-e_2(e_2 - e_1)} \quad (2.7)$$

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

2.5. İyi Tanımlanmış Emülsiyon Polimerleri (İTL)

İyi tanımlanmış lateks (İTL); aynı tane boyutu, homojen bir yapı, lateks tanelerindeki fonksiyonel grupların konsantrasyonu ve yerleşiminin kontrol altında olması ve istenen T_g de lateks sentezini ifade eder.

Aynı değerlerde/dar bir aralığa sahip tane boyutları, düzenli/üniform tane yapısı, homojen kompozisyonlar, kontrol altındaki fonksiyonel grup konsantrasyonları ve yerleşimi, parçacık boyutlarının kontrol altında tutulması, arzu edilen camsı geçiş sıcaklıkları, vb. özelliklere sahip olan iyi tanımlanmış lateks/ler hem akademik çalışmalar hem de endüstriyel uygulamalarda büyük önem taşır [32].

Bunun yanında İTL'lerin hazırlanmasının ilginç yanı, özellikle lateksin sentezinde diğer parametreler sabit kalmak koşuluyla fonksiyonel grubun konsantrasyonu vb. özel bir parametrenin değişimini sağlayabilmesidir.

Lateksler kesikli, yarı-kesikli ve sürekli prosesler olmak üzere farklı yöntemlerle üretilmesine rağmen, tüm emülsiyon polimerizasyon prosesleri içinde yarı-kesikli proses, kinetiğinin ve besleme aşamasındaki değişkenlerin kontrol edilebilirliği açısından bir çok avantaj sunar. Yarı-kesikli prosesin bu çok yönlülüğü onun kaplama, bağlayıcı (binder), yapıştırıcı ve sentetik kauçuk üretiminde çok yaygın olarak kullanılan ve tercih edilen emülsiyon polimerizasyon yöntemi olmasına neden olmuştur.

Bunun yanında dikkatli dizayn edilmiş yarı-kesikli proses, “iyi tanımlanmış fonksiyonel lateksler”in sentezinde güçlü bir metottur [33]. Bununla beraber yapılan çalışmaların çoğu, yarı-kesikli sistemde hazırlanan fonksiyonel lateks parçacıkların içeriğinin deneysel bulgulara dayandığı ve aynı zamanda deneysel bir parametrenin de kontrol edilebileceğini göstermiştir [34].

Lateks sentezinde yarı-kesikli sistemin kullanılması, fonksiyonel grubun latekste yerleştiği yerin kontrolünde de avantajlar sağlar. Örneğin yarı-kesikli sistemle karboksil grupları, metakrilik aside fonksiyonel grup olarak bağlandığında kesikli polimerizasyon prosesine göre daha üniform dağıldığı gözlenmiştir. Bununla beraber çalışmaların hemen hemen hepsi fonksiyonel lateks parçacıklarının hazırlanmasında yarı-kesikli proses ile sentez esnasında deneysel parametrelerin kontrol edilebildiğini göstermiştir. Bu durum, yarı- kesikli proses sayesinde İTL’lerde sözü edilen özelliklerin sentez anında kontrol altına alınmasını sağlar [34].

Yarı-kesikli proses, latekslerin son kullanım alanlarında etkili olan morfolojik sonuçlarının kontrolünde de oldukça güçlü bir etkiye sahiptir. Fonksiyonel lateks parçacıklarını hazırlamanın bir yolu da fonksiyonel komonomerlerle kopolimerizasyon ya da fonksiyonel gruplara sahip oligomerik koruyucu kolloidler kullanmaktır. Fonksiyonel lateks taneciklerinin sentezinde yarı-kesikli prosesin kullanılması, kopolimerizasyon prosesi ile taneciklere fonksiyonel grupların yerleşiminin kontrol edilmesinde avantajlar sağlar [11]. Önceki çalışmalar, fonksiyonel lateks taneciklerinin yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak sentezlenmesinin iyi tanımlanmış lateks parçacıklarının sentezi için de önemli ve alternatif bir metot olduğunu göstermiştir [30].

Eğer YAM’nin besleme oranı, yarı-kesikli emülsiyon prosesinde monomer açlığı gibi düşük ise yüzey aktif maddelerin lateks parçacık yüzeyi ve su fazı arasındaki dağılımı besleme zamanı ile ilgili verilen herhangi bir eşitlikte göz önüne alınmalıdır.

Bu proseste önemli nokta, çekirdek sayısına bağlı olan besleme aşamasında polimerizasyon süresince tanecik sayısını sabit tutarak lateks-tanecik boyutu dağılımının monodispersitesini kontrol altında tutma ihtiyacıdır. Bu da tanecik sayısının artışına neden olabilecek ikinci bir çekirdek yada tanecik sayısında azalmaya neden olabilecek

tanecik koagülasyonunu engellemiş olma anlamına gelir. Sabit tanecik sayısının önemi, yarı-kesikli proses süresince reaktörde reaksiyona giren yüzey aktif madde miktarının kontrol altında olması ihtiyacındandır.

Polimerizasyonun besleme aşaması boyunca, yüzey aktif maddenin lateks parçacıklarının yüzeyini kapladığı düşünülür. Polimerizasyonun başlangıcında lateks parçacıkların yüzeyindeki yüzey aktif madde miktarının belirlenmesinde deneysel çalışma yerine teorik hesaplama kullanılır. Bu hesaplama için aşağıdaki kabuller yapılır:

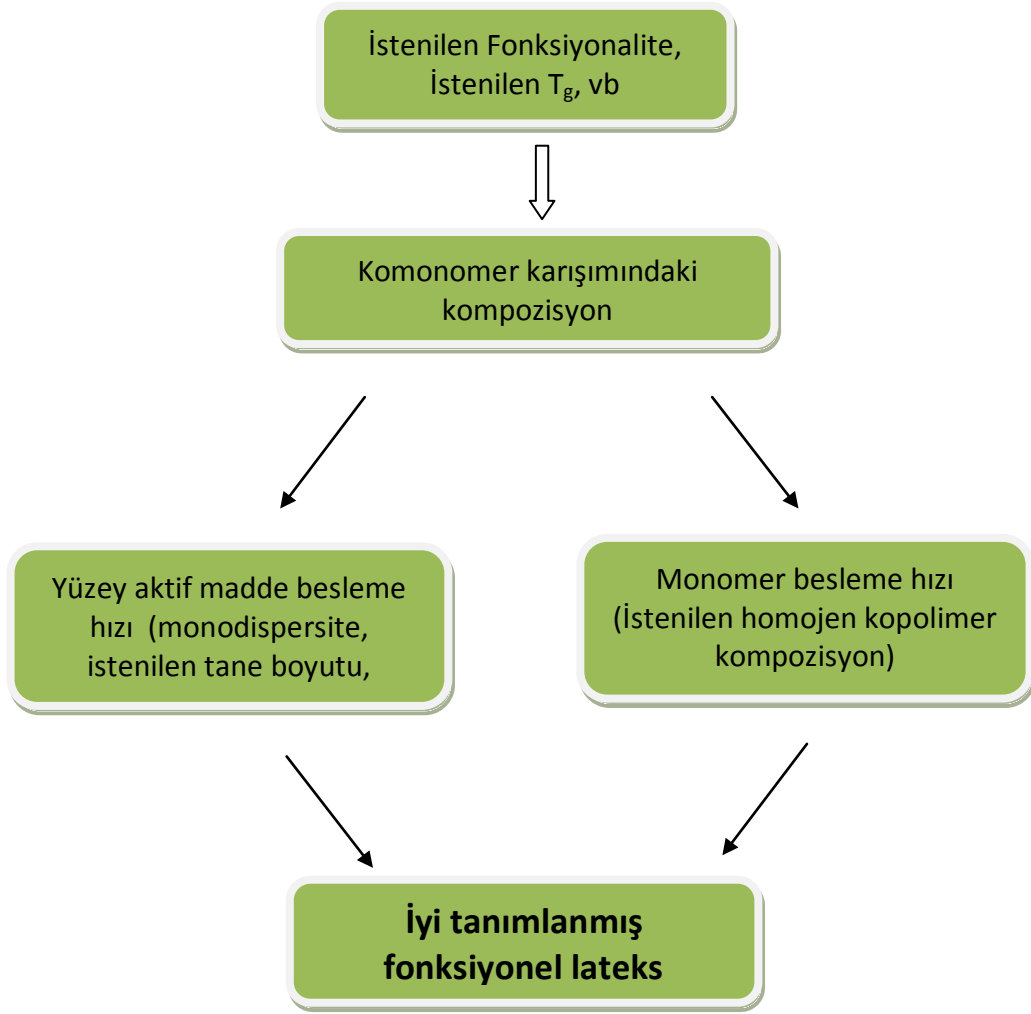
1. Yüzey aktif madde, lateks parçacıkların yüzeyinde tek tabaka olarak adsorplanır.
2. Yüzey aktif madde, parçacıkların yüzeyini tamamen kapladığında sulu fazda hızlı bir şekilde CMC'na ulaşır.

Lateks parçacık yüzeyini kaplayan YAM'nin teorik hesabı için, yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesinde ve temel monomer açlığı koşullarını oluşturan maksimum monomer besleme derecesinde basit model geliştirilmiştir. Bu model ile herhangi bir besleme zamanında lateks parçacıkların üzerini kaplayan yüzey aktif madde hesaplanabilir ve besleme süresinin artmasıyla kaplamanın değiştiği bilinir.

Model, polimerizasyon hızı R_p ile anlık dönüşüm arasında bir ilişki olduğunu gösterir. R_p azaldığında anlık dönüşüm artar. Bu hesaplamayla $R_{p,max}$ tahmin edilebilir. Monomer açlığı koşulları, $R_p \geq R_{p,max}$ olduğu durumlarda sağlanabilir. Bu hesaplamalar, homojen kopolimer kompozisyonuna sahip monodispers lateks parçacıkların sentezi için yarı kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi tasarlamak için oldukça faydalıdır [17].

El-Asser ve arkadaşları, karboksile P(BMA/BA) lateks parçacıklarındaki karbonil gruplarının konsantrasyonlarının kütlece veya molce 0 dan % 36 ya kadar yüzey karboksil grup kaplaması koşullarında) kopolimerin tanecik boyutu ve T_g 'sini monodispers tanecik boyut dağılımını ve homojen kopolimer kompozisyonunu koruyarak serbestçe ayarlayabildiler/değiştirebildiler [18].

İstenilen fonksiyonallitede İTL elde edebilmek için monomerin ya da emülgatörün beslemesi reaksiyon sırasında kontrol altında olmalıdır. Tercih edilen besleme kontrolü ile T_g ya da monodispersite, tane boyutu, dönüşüm kontrol edilmiş olur. İTL sentezi Şekil 2.3'de görüldüğü gibi şematize edilebilir.



Şekil 2. 3 İTL sentez şeması.

LATEKS FİLMLER VE ÖZELLİKLERİ

3.1. Lateks Filmlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Emülsiyon polimerleri ticari amaçla pek çok endüstride kullanılmaktadır. Latekslerin endüstriyel kullanımı ya orijinal halleri ile direkt olarak yapıştırıcı, boya (bağlayıcı veya binder) ve mobilya sanayilerinde, ya da içeriğindeki su buharlaştırılarak elde edilen filmleri laminasyon malzemesi veya koruyucu olarak gıda, paketlenme, kağıt ve reklam sanayilerinde olur.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirim elektron mikroskobu (TEM), atomik güç mikroskobu (AFM) gibi birçok cihazın ve ilgili tekniğin günümüzde gelişmesi latekslerin daha iyi karakterize edilebilmesi ve emülsiyon polimerlerinin sanayi uygulamalarının yaygınlaşıp gelişmesine neden olmuştur.

Lateks film yapısının farklı cihaz ve ilgili yöntemlerle araştırılması polimerizasyon reaksiyonlarının iyileştirilmesi, geliştirilmesi ve daha iyi yapıda filmlerin elde edilmesine yol açmıştır. Bu durum, kendini ilk olarak boya endüstrisinde göstermiş ve çevre dostu olmayan çözücü bazlı boyaların yerini, özellikleri geliştirilmiş su bazlı boyalar almaya başlamıştır. Bu nedenlerle latekslerin farklı boya uygulamalarında gelecek yıllarda da artış olması beklenmektedir.

Su bazlı lateksler, sadece boya sanayinde değil özellikle uçucu organik madde (VOC) miktarını azaltması nedeni ile yapıştırıcı, bağlayıcı, kağıt kaplama, tekstil son işlem maddesi, kontrollü salım yapan ilaç üretimi, yer cilası, baskı mürekkebi vb alanlarda da sıklıkla kullanılmaktadır.

Yapısındaki suyun buharlaşması için gerekli olan ısı nedeni ile su bazlı latekslerin uzun kuruma sürelerine ihtiyaç vardır. Bu dezavantaj; a) uçucu yardımcı çözücüler kullanılarak azaltılabilir ve lateks filmin kendisini oluşturan monomerlerin yapısı nedeniyle yüksek T_g ye sahip polimerin sentezi sırasında seçilen diğer monomerler nedeniyle lateks filmlerin düşük T_g ye sahip olması sağlanabilir. Bu durum film yüzeyinin yapışkan olmasına neden olur ve filmin plastikleşmesine yardım eder. b) Bu sorun, düşük ve yüksek T_g ye sahip polimerlerden oluşan bir kompozit oluşturularak çözülebilir. Köpük kesiciler kullanılarak, film oluşumu sırasında oluşabilecek hava kabarcıklarının yaratacağı sorunların önüne geçilebilir. Suyun yüzey geriliminin bilinen pek çok sıvıdan yüksek olması ıslatma problemlerine neden olabilir. Bu da yardımcı çözücüler veya YAM kullanılarak giderilebilir.

İnce hazırlanmış polimer filmin fiziksel ve mekanik yapısı, hem akademik hem de endüstriyel açıdan önem taşımaktadır [35,36]. Polimer filmin özellikleri, sadece polimerin yapısı ile ilgili değil aynı zamanda film hazırlama koşullarına da bağlıdır [37]. Boya ve kaplama teknolojisi uzmanları uzun zamandır su bazlı ve organik bazlı lateks filmlerin hazırlanması ile ilgilenmektedirler. Kaplama teknoloji uzmanları için filmlerin mekanik dayanımı, filmin kaplanacak yüzeye yapışması ve yüzeyi ıslatması temel gerekliliklerdir. Akademik çalışmaların odak noktası ise daha çok film oluşumudur. Filmlerle yapılan çalışmalarda, filmlerin yüzeyden sıyrılması sırasında özellikle altta kalan lateks parçacıkları orijinal lateks parçacıklarına göre deforme olmakta ve bu durum lateks filmin mekanik dayanımını etkilemektedir.

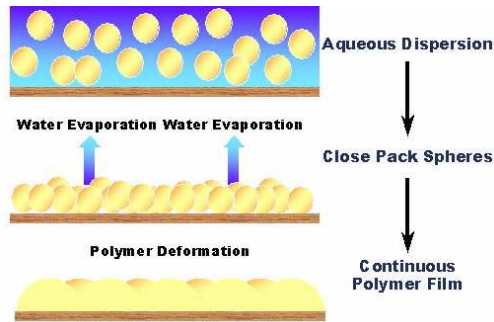
Lateks filmlerin yapılarında bulunan emülgatörler, filmlerin yapışmasında etkili olurlar. Kientz ve arkadaşları [38] yaptıkları çalışmada farklı tiplerde emülgatör içeren lateks filmlerin cam üzerinden sıyrılma enerjilerini ölçmüşler ve sıyrılma derecesinin [E]'nin fonksiyonu olduğunu bulmuşlardır.

Filmlerin yüzeyden hassas bir şekilde çıkarılması için silanize cam ya da PTFE yüzeylerin kullanılması, sıcak suda çözünmüş jelatine daldırma gibi bir çok yöntem kullanılmıştır. Başka bir film hazırlama yöntemi ise ilaç sanayinde de kullanılan, sprey yöntemidir. Bu yöntemde ince filmler elde edilmekte ancak filmde gözenekler oluşmaktadır. Sosnowski ve arkadaşları[20], lateks dondurma-kurutma (freze drying) yöntemi ile film

oluşturmuşlardır. Filmin hazırlanması için, lateks kurutulup toz hale getirilmiş ve bu toza şeffaf film oluşana kadar basınç uygulanmıştır [39].

3.2 Film Oluşum Teorileri

Doğayla dost uygulamalar olan su bazlı yüzey kaplamalar için polimer-nano parçacıkların su bazlı süspansiyon veya emülsiyonundan film oluşumu önemli bir prosestir.

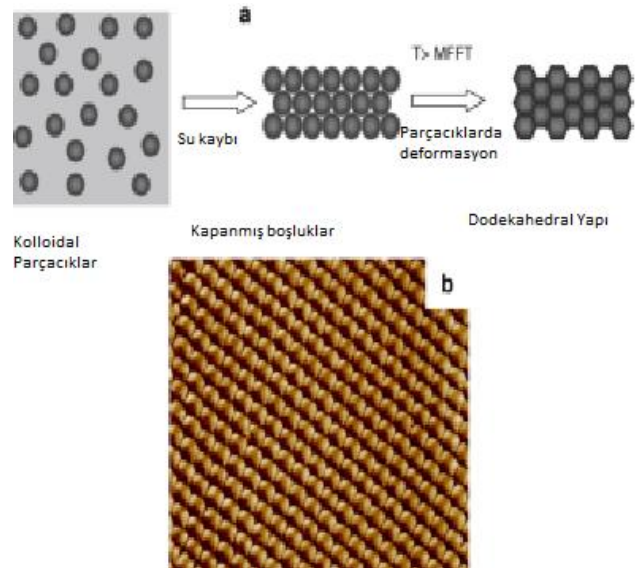


Şekil 3. 1 Basit film oluşum şeması [14].

Düşük T_g 'lı (yumuşak) latekslerde film oluşumu üç farklı basamakta gerçekleşir (Şekil3.1) [39]. İlk adımda suyun buharlaşması ile beraber kolloidal parçacıkların konsantrasyonu artar ve parçacıklar arasındaki uzaklıkta belirgin bir azalma olur. Film içindeki boşluklar, parçacıkların kayması ile dolar ve küresel parçacıklar sıkı paketlenir. Eğer lateksler yumuşaksa parçacıklar polihedronlara (çok yüzlü üç boyutlu şekillere) parçalanır veya dönüşür, sert ise (yüksek T_g) bozunmadan kalır. İkinci adımda, yumuşak parçacıkların tavlama ile parçacık-parçacık sınırlarından karşılıklı difüzyon meydana gelir. Sert lateks sisteminin tavlama ile ilk önce boşluk kapanmasına neden olur daha sonra ise parçacıkların bozunması ile boşluk içermeyen bal peteğine benzeyen bir yapı oluşur. Üçüncü adımda ise, daha fazla tavlama ile sırasıyla kaynaşma ve interdifüzyon [40, 26] işlemleri gerçekleşir. Kuruma işlemi sonunda, belli koşullar altında polimer zincirleri parçacıklar arasındaki sınırdan difüze olur ve homojen, sürekli bir film oluşur. Sinterleme basamağı süresince parçacık morfolojisi bozulur ve Laplace basıncı altında boşluklar kapanır. Sinterleme basamağı, film oluşumunun en kritik aşamasıdır. Bu aşamada kolloidal çözelti, düzgün ve kusursuz film haline dönüşür. Sinter aşaması ile ilgili deneysel ve teorik çalışmaların birçoğu boşlukların düzgün bir biçimde kapanıp film oluştuğunu kabul eder [41, 42].

Düzgün, sürekli filmin aynı zamanda şeffaf ve çatlaksız olması minimum film oluşum sıcaklığına (minimum film formation temperature, MFFT), elastiklik modülüne (parçacık bozulma direnci) ve daha az oranda da polimerin viskozitesine bağlıdır. Eğer polimer film, MFFT'nin üzerinde bir sıcaklıkta dökülürse lateks parçacıklarının deformasyonu ve kohezyonu gerçekleşir. Bununla birlikte eğer polimer film, MFFT'nin altında bir sıcaklıkta dökülürse sürekli olmayan film ya da toz parçacıkları oluşur [43].

Meyers ve Schultz [26] ultrasonik öz direnç tekniğini kullanarak MFFT'nin çok az altında film oluşturma çalışmaları yapmışlar ve sonuç olarak MFFT'nin dökülen koloidal çözeltinin kuruma sıcaklığına ve dolayısıyla gerilme-gevşeme derecesine bağlı olduğunu bulmuşlardır. MFFT'nin 6 K altında ve yavaş yapılan kurutma işleminde; filmde belirgin oranda sünme olduğu, kuruma derecesi arttırıldığında sünme mekanizmasının yeterince hızlı olmadığı ve filmde çizikler oluştuğunu, en yüksek kurutma derecesinde ise çatlamlar oluştuğunu gözlemişlerdir.



Şekil 3. 2 Lateks film oluşum aşamaları.

Başka bir çalışmada ise, film haline getirilecek polimerde MFFT'nin T_g ye bağlı olduğu ve farklı polimerler için T_g 'nin altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda polimerin parçacık bozulma direncinin makaslama gücünü (shear modulus) belirgin şekilde değiştirdiği belirtilmiştir [45, 46].

T_g ve MFFT ana hatlarıyla aynı moleküler yapıdan etkilenir. Ellgood [47] viniliden klorid (VDC) serisi ile yaptığı çalışmada (viniliden akrilat kopolimerleri), T_g nin ve MFFT'nin

artan VDC içeriği ile arttığını, ancak kompozisyonun aynı olmadığını göstermiştir. VDC'in %55 in altında olduğu durumlarda ise T_g , MFFT den daha büyük bulunmuştur. Uç durumlarda T_g ile MFFT arasında 15 K'lık farklar görmüş ve değişik emülgatörlerin MFFT'da ve bununla ilişkili olarak kopolimerin T_g sinde değişikliklere neden olduğunu gözlemiştir.

Çeşitli araştırmacılar [48, 49], çekirdek-kabuk (core-shell) tipinde parçacık yapıları üretmeye çalıştılar, çünkü bu yapılarda lateks parçacıkların çekirdeğinde, polimerizasyon reaksiyonuna ikinci monomerin katılmasıyla kabuktaki monomerden farklı monomer bulunmaktaydı. Çekirdek-kabuk yapısı parçacık morfolojisinde alışılmadık durumlara yol açtı [50, 51]. Bu durum, tipik hidrofobik çekirdek ve hidrofilik (fonksiyonel) kabuk arasındaki yüzeyler arası enerjinin minimize olmasına neden oldu [52,53]. İkinci aşamada, monomerin besleme metodunun parçacık morfolojisinde değişiklik yarattığı ve sonuçta oluşan lateksin MFFT'da da değişkenliklere neden olduğu görüldü [54]. Ayrıca, MFFT de çekirdek-kabuk morfolojisinin etkisinin olduğu ve bu etkinin kabuk kalınlığına bağlı olduğu bulundu [55]. Çalışmalardan, sert çekirdeğin üzerindeki ince yumuşak kabukların, daha kalın yumuşak kabuklara göre daha yüksek kuruma sıcaklıklarına gerek duyduğu belirlendi.

Brondynan ve Konan [56] ile Kast [57] hidrofilik yapının parçası olan komonome rin (metil akrilat ve etil akrilat gibi), polimerde, kuru polimer için ölçülenin tam tersine yağ filmde olduğu gibi MFFT yi T_g nin altına düşürebileceğini ve suyun plastikleştirici olarak davrandığını belirlediler. Benzer şekilde, polimerle uyumlu YAM'ler de plastikleştirici gibi davranır, T_g ve MFFT yi düşürürler [58, 59].

Eckersley ve Rudin [40], Jensen ve Morgan [46], Sperry ve arkadaşları [60] MFFT nin genellikle lateksin parçacık boyutuyla ilişkili olduğunu buldular [56]. Öte yandan, 150-1200 nm arasında tane boyutuna sahip latekslerin MFFT'ndaki artışın sadece 5K olduğu belirlendi. Jensen ve Morgan [46] parçacık boyutunun azalmasının MFFT yi yaklaşık 10K düşürdüğünü buldular [31].

POLİMERLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİ

Polimerlerin birçoğu yalıtkandır ve bu özellikleri kullanım alanlarında başlıca yüzeyde statik yük toplanması gibi sakıncalar yaratmaktadır. Polimerlerin iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesi, nihai ürünlerin kullanım alanlarının da gelişmesine yol açmaktadır.

4.1 İletken Polimerlerin Tarihçesi

Doymuş polimerlerin yalıtım özellikleri uzun yıllardan beri bilinmekte ve bu özelliklerden farklı uygulamalarda yararlanılmaktadır. 1860'larda ilk transatlantik telefon kabloları gutta-percho (Sumatra zambkı) ile kaplandı. Bu, kauçuk ağaçlarından elde edilen bir tür polimerdi. Sentetik, yüksek molekül ağırlıklı polimerler 20.yy da keşfedilmeye başlandı ve yalıtkanlık özellikleri gittikçe geliştirildi. Bu malzemelerin en önemli gelişimi stiren homo- ve ko-polimerlerinin üretilmesiyle oldu. Bu polimerler oldukça yalıtkandı. Bu tür çalışmalar polietilenle devam etti ve bu polimerler; coaxial kablolar (içi bakır, dışı data ve ses iletiminde kullanılan kablolar), radar cihazlarında ve televizyonlarda kullanıldı.

Düşük iletkenliğe sahip maddeler florin polimerlerinin sentezi ile keşfedildi ve bunlar elektrot mikrofonda kullanıldı. Kapasitörler için yüksek performanslı ince filmler üretildi. Daha sonra bu maddeler geliştirilerek kimyasal ve fiziksel kararlılıkları, özellikle çevre şartlarına, ısıya, güneşe ve kimyasallara dayanımları arttırıldı. Kullanım alanları artan polimerlerin seçiminde moleküler yapılarının bilinmesi, yapılarının ve davranışlarının açıklanması önem kazandı.

1970'lerde iletken polimerlerin bulunması öncelikle daha kullanışlı ürünler elde edilmesini sağladı. İlk uygulama orta derecedeki iletkenlikten faydalanarak statik elektriğin boşaltılmasını sağlamak oldu. Yüzeyde biriken bu elektrik yükü, tozların yüzeye yapışmasına neden olmakta ve bu yüzeylere temas eden kişilere şok etkisi yapmaktaydı. Bu polimerlerde sağlanacak ufak bir iletkenlik özelliği biriken bu elektriksel yüklerin toprağa aktarılmasını sağlayacaktı. Bu amaçla grafit tozlarının kullanıldığı kompozitler yapıldı. Bazı antistatik maddelerin polimerlere katılması yoluyla polimerlerin yapısı bozulmadan yüzeydeki antistatik durum düzenlendi. Ancak bu tür çözümler çok verimli olmadı, çünkü kompozite katılan maddeler polimerin özelliklerini olumsuz etkiledi.

1862 yılı başlarında Londra Hastanesi Kolejinde, sülfürik asit içinde anilin anodik oksidasyonu ile, muhtemelen polianilin olan kısmen iletken bir madde elde edildi. 1970'in başlarında, çok düşük sıcaklıklarda ($T_c=0.26$ K) süper iletken olan anorganik patlayıcı polimer, polisülfür nitrit ($(SN)_x$) bulundu. Günümüze dek daha birçok iletken organik polimer çalışmaları yapıldı. Bu yeni araştırma alanını gerçek anlamda ilk defa başlatan iletken polimer, poliasetilen'dir.

1958 yılında Natta ve çalışma arkadaşları, $Et_3Al/Ti(OPr)_4$ (Et: etil, Pr: propil) katalizörünü kullanarak asetileni hekzan içerisinde polimerleştirdiler ve böylece poliasetilen polimerini elde ettiler. Oluşan madde yüksek derecede kristal ve düzenli yapısına rağmen, siyah, havaya duyarlı ve çözünmez bir tozdu. Ziegler-Natta polimerleşmesi, etilen gibi alkenlerin polimerleşmesi için, büyüyen makromolekülün karbon-titanyum bağına doymamış bir molekül eklenerek geliştirildi.

1970'lerin başlarında Shirakawa ve çalışma arkadaşları poliasetilenin iyi tanımlanmış filmlerini yapma imkânı veren bir metot uyarladılar [62].

4.2 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

Heeger'in, Mac Diarmid ve Shirakawa'nın buluşları ile sentezlenen iletken polimerler, sonraki yıllarda ticari uygulamalarda da yerini almış ve giderek önem kazanmıştır. Polimerlerin kullanımına yönelik temel ilgi, polimer filmlerin oluşum sürecinde çözelti kullanılarak düşük maliyetli üretimler üzerinedir. Örneğin, hafif veya yumuşak displaylar

ve entegre devreler, teorik olarak basit püskürtmeli yazıcı teknikleri kullanılmasıyla üretilbilirler.

Katkılanmış polianilin hem iletken hem de elektronik devrelerin elektromanyetik perdelenmesi özellikleri nedeniyle kullanılmaktadır. Poli(stiren sülfonik asit) ile katkılanmış poli(etilen dioksitiyofen) (PEDOT) polimeri, fotografik emülsiyonlar üzerine elektrik boşalmalarını önlemek için bir anti-statik kaplama malzemesi olarak üretilmiştir.

Poli(fenilen viniliden) türevleri, elektrolüminesans displayların (mobil telefon displayları) pilot üretiminde kullanılacak aktif katmanlar için en büyük adaylardan biridir. Poli(dialkil floren) türevleri, tam renkli video matris displaylerdeki yayınlayıcı (emissive) katman için kullanılmaktadır. Poli(tiyofen) türevlerinin, alan etkili transistörlerin yapımında kullanılması öngörülmektedir. Bunların süpermarket kontrollerinde kullanılması mümkün olabilir. Polipirol türevleri mikrodalga soğuran “gizli: stealth” (radara yakalanmaz) ekran kaplaması olarak test edilmiştir. Ayrıca çeşitli algılama cihazlarının aktif ince katmanı olarak da kullanılabilmektedir [62].

İletken polimerlerin olası diğer uygulamaları; süper kapasitörler ve elektrolit-tipi kapasitörleri içermektedir. Polianilin gibi bazı iletken polimerler, birçok protonasyona ve oksidasyona uğramış biçimlerinin bir sonucu olarak geniş bir aralıkta renklenme gösterirler. Bunların bahsedilen elektrokromik özellikleri, örneğin yazın güneş ışığını absorbe eden “akıllı (smart) pencereler” yapımında kullanılabilir.

Polimerlerin sıvı kristale göre, büyük yüzeyler(çok büyük kâğıt yapraklar) biçiminde üretilbilmeleri ve sınırsız görüş açısına sahip olmaları birkaç avantajını oluşturmaktadır. Bu polimerler genellikle, elektron-tabancalı displayler kadar hızlı cevap vermezler. Çünkü dopantların, polimerin bir ucundan diğer ucuna göç etmesi için belli bir zamanın geçmesi gerekir. Buna rağmen birçok uygulamalar için yeterince hızlıdır.

İletken polimerler fotokopi makinalarında, antistatik kaplama olarak tekstil sektöründe, elektromagnetik radyasyonun absorpsiyonunda kullanılır. İletken polimerlerin elektrokimyasal özellikleri pillerde elektrot olarak kullanılmalarını sağlamıştır (LED ve LCD).

“Katkılı” poliasetilenin metalik iletkenliği ile ilgili ilk çalışmanın 1977’de yayınlanmasından beri, iletken polimer bilimi, değişik alanlarda uygulama alanı bularak hızlı bir gelişme göstermiştir. Son zamanlarda yüksek saflıkta iletken polimerler elde edilmekte ve bir dizi yarı iletken cihazlar araştırılmaktadır. Bunlar içerisinde en önemli olanları; normal transistörler, alan-etkili transistörler (FET), fotodiyotlar ve ışık-yayınlayan diyotlar (LED’ler)’dır. Özellikle etkin ışık üretimiyle polimer LED’ler ticarileşmeye yönelik büyük bir potansiyele sahiptir. Polimerlere bu alanda da büyük bir ilginin gösterilmesi, film yapımında polimer çözeltiler kullanılması sebebiyle hızlı ve düşük maliyete sahip olmalarındandır.

4.3. İletkenlik Teorileri

4.3.1 Elektronik İletkenlik

Bir metalde, bağıl olarak düşük bağlanma enerjisine sahip yüksek yoğunluklu elektronik durumlar vardır ve uygulanan bir elektrik alan altında serbest elektronlar atomdan atoma kolayca hareket edebilirler. Malzemenin iletkenliği standart prosedürlerle ölçülebilir. Organik moleküler bileşiklerin iletkenlikleri; birçok açıdan alışlagelmiş metaller, silikon, germanyum gibi yarı iletken anorganik maddelere göre farklılık gösterir. Ancak bu, çok iyi bilinen bant teorisinden çok da farklı bir durum değildir. Polimerlerin iletkenliklerinin anlaşılmasında öncelikle konjuge polimerler incelenmiştir.

Elmas benzeri kafes yapısı bulunan silikon ve germanyum güçlü yapıya sahiptir. Bu yapı, katılan elektronun elektrik alanda küçük bir bükölme yapmasına izin verir. Bu yüzden bant yapısının rijit olduğu hesaplanır. Bu durum, polimerde bulunan ve yük ilavesi ile deforme olan daha yumuşak bağlar için doğru değildir. Polimerlerde yük taşıyıcılar arasındaki etkileşim anorganik maddelere göre daha az perdelenir. Bu durumda, elektron-elektron ve elektron–boşluk etkileşimleri daha önemli olmakta ve elektronik pozisyonların lokalize olmasına neden olmaktadır [62].

4.3.1.1 Polimerlerde Elektronik İletkenlik

İletkenlik Ohm Kanunu ile tanımlanır (Eşitlik 4.1):

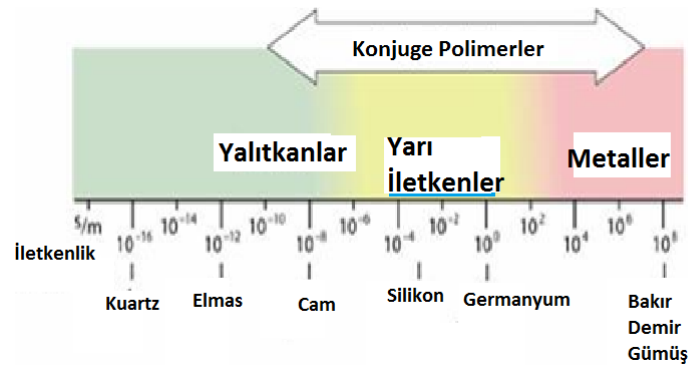
$$V = RI \quad (4.1)$$

Burada I, Amper cinsinden bir dirençten geçen akım; V Volt cinsinden direncin uçları arasındaki potansiyel; R ise Ohm (Ω) cinsinden) iletkenin “direnci” dir. R direncini bulmak için, direncin uçları arasına bilinen bir voltaj uygulanır geçen akım ölçülür.

Direncin tersine (R^{-1}) **iletkenlik** denir. Ohm Kanunu deneye dayalı bir kanundur ve irrevesibl termodinamikle ilişkilidir. Potansiyel farkın bir sonucu olarak I akımını, harcanan enerji belirler (R ohm, Joule s^{-1}). Bütün maddeler Ohm Kanununa uymazlar. Gaz boşalması, vakum tüpleri, yarı iletkenler ve bir boyutlu iletkenler (lineer polien zinciri gibi) genellikle Ohm Kanunundan saparlar. Ohmik maddede direnç, örneğin l uzunluğu ile doğru orantılı ve örneğin kesit alanı A ile ters orantılıdır (Eşitlik 4.2).

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (4.2)$$

Burada ρ cm (veya m) biriminde özdirençtir. Bunun tersi, ρ^{-1} dir ve buna da **öz iletkenlik** denir. İletkenlik birimi Siemens ($S=\Omega^{-1}$) dir. Öz iletkenliğin birimi ise $S m^{-1}$ dir.



Şekil 4. 1 Çeşitli malzemelerin iletkenlikleri .

Yalıtkanların iletkenliği $1 \times 10^{-12} \Omega^{-1}m^{-1}$ yarı iletkenlerin 1×10^{-12} - $10 \Omega^{-1}m^{-1}$ yarı metal ve metallerin iletkenliği ise $10 \Omega^{-1}m^{-1}$ den büyüktür. Maksimum değer ise $10^8 \Omega^{-1}m^{-1}$ dir. Süper iletkenler ise düşük sıcaklıklarda yüksek iletkenlik gösterirler. Organik maddeler de anorganik maddeler gibi geniş bir iletkenlik yelpazesine sahiptir (Şekil 4.1)

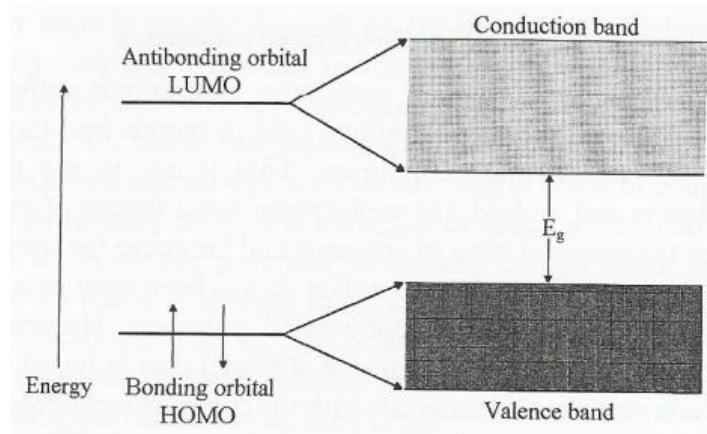
Bir elektron, eğer dolu moleküler orbitallerin birinden, daha yüksek seviyedeki boş moleküler orbitallerden birine taşınırsa uyarılmış bir elektron konfigürasyonu oluşur ve buna karşılık gelen uyarılmış durum temel durumdakinden daha yüksek bir enerjiye sahip olur. Temel durumu ve uyarılmış durum arasındaki minimum enerji farkı (bant

aralığı), düşük düzeyde bir pozitif yük ya da “boşluk” ve üst orbitallerde (boş orbitallerde) de bir elektronlu yük çifti oluşturmak için gerekli enerjiye karşılık gelir. Eğer düşük orbitalde tek kalan elektronun spini ile uyarılmış elektronun spini birbirine zıt ise, s yine sıfırdır ($s = 1/2 - 1/2 = 0$) ve uyarılmış durum bir **singlet durum**’dur (manyetik değildir). Hâlbuki iki spin paralel olursa, $s = 1/2 + 1/2 = 1$ olur ve bu duruma da **triplet durum** denir (madde paramanyetiktir, yani molekül elektron spininden dolayı sürekli bir manyetik dipol momente sahiptir) [62].

4.3.1.2 Bant Teorisi

Bir maddenin elektronik yapısı o maddenin elektrik özelliklerini belirler. Bir metalde yalıtkan moleküllerinkine benzer bir biçimde moleküler orbitaller oluşturmak için atomların orbitalleri bütün yönelimlerdeki komşu atomların eşdeğer orbitalleri ile üst üste çakışır. N tane etkileşen orbital, N tane moleküler orbital oluşur. Metal gibi katı formlarda N sayısı çok büyüktür (1cm^3 de 10^{22}). Belli bir enerji aralığında moleküler orbitallerin bir arada bulunması sürekli bir enerji bandı oluşturur.(Şekil 4.2)

Elektronların olmadığı en düşük enerjili banda **iletkenlik bandı** (LUMO), elektronların bulunduğu en yüksek enerjili banda ise **valens bandı** (HOMO) denir.



Şekil 4. 2 Metallerde Valens ve İletkenlik bandı [33].

Bir metal atomunda soy gaz atomunun aksine değerlik elektronlarının bulunduğu orbital dolu değildir. Bu nedenle N tane moleküler orbitalden oluşan band tamamen dolmayacak ve elektronların bulunduğu enerji düzeyinin üstünde bir düzey de boş olacaktır. Elektronların bulunduğu en yüksek enerjili düzeyle elektronların bulunmadığı

en düşük enerjili düzey arasındaki enerji aralığına “bant aralığı” denir. Yalıtkan, yarı iletken ve metal için bant aralıkları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3’de verilmiştir.

Metallerin iletkenliği ya kısmen dolu valans veya iletkenlik bantları, ya da sıfıra yakın bant boşluklarından dolayıdır ve zayıf bir elektrik alanla bile elektronlarını kolaylıkla dağıtabilirler. Elektronlar boşluklara göre daha yüksek enerji düzeyindedir. Bu durum yüklerin hızlı bir şekilde taşınması için idealdir. Makroskobik boyutlar üzerine delokalize (yayılmış) olmuş bir iletkenlik orbitalinde belli bir konuma verilen bir elektron, bu orbital uzayının başka herhangi bir noktasındaki aynı orbitali ani olarak terk edebilir.



Şekil 4. 3 Basit bant şeması. [33].

4.4.1.3.Bant Teorisinin Polimerlere Uygulanması

Basit bir serbest-elektron moleküler orbital modeli, poliasetilen gibi lineer zincirli atomlardan oluşan iletken, yarı iletken ya da yalıtkan bir malzemeyi nicel olarak tanımlamak için ihtiyaç duyulan minimum bilgileri sağlar.

Moleküler orbital başına iki elektron olmak üzere (Pauli Dışlama İlkesine göre): p-orbitalindeki N tane elektronun, bu seriye uygun biçimde moleküler orbitallere yerleştirildiğini farz edersek, en yüksek dolu orbital (HOMO) enerjisi $E(HOMO)$ ve en düşük boş moleküler orbitalin enerjisi de $E(LUMO)$ ise;

Bir elektronu HOMO dan LUMO ya uyarmak için gerekli enerji ise $\Delta E = E(LUMO) - E(HOMO)$ olacaktır.

Elektron hareketleri, molekül içi hareketler ve moleküller arası hareketler olarak sınıflandırılır. Polimerlerde uzun polimerik zincirler bir molekül gibi kabul edilir. Böylece

bir molekülden diğerine elektron hareketi sırasında öngörülen zorluklar daha az önem taşır. Bant modelinin polimerlere uygulanmasında molekül içi yük hareketleri üzerinden hareket edilir [62].

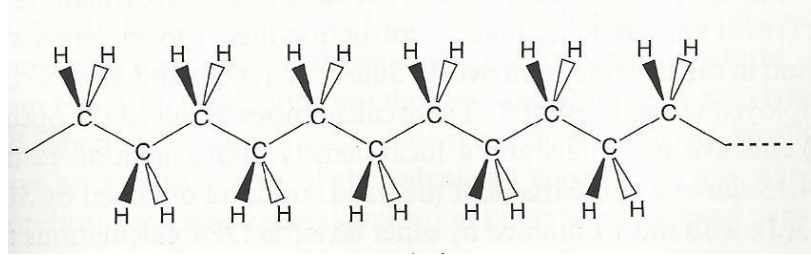
Polietilen gibi doymuş kimyasal yapıdaki polimerlerde σ bağlarının kuvveti, elmasla kıyaslanabilecek bant aralıklarındandır. Bununla beraber poliasetilen gibi konjuge yapıya sahip polimerler için π elektronlarının kimyasal bağları daha zayıftır ve birkaç eV luk aralıkları vardır. Bu durum anorganik yarı iletkenlerle karşılaştırılabilir.

Polimerlerin bant yapılarının tahmininde (hesaplanması) farklı teorik yaklaşımlar bulunmaktadır. Bunlar atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan oluşan moleküler orbitallere sahip moleküllerin elektronik hallerinin tahmini üzerine kurulmuş metotlardır. Burada sorun sonsuz uzunluktaki zincirlerdir. Bunlar, siklik yapıda sınırlandırılıp sonlu hale getirilebilir (bir ucunu sağ diğer ucunu sol eline alarak birleştirmek gibi).

Bu metot; kristallerin bant yapısının tahmininde de kullanılır. Alternatif olarak zincirlerin elektronik durumu n tane tekrarlanan ünite, oligomerler ile tahmin edilebilir ve sonsuz tekrarlanan ünite ekstrapolere edilerek bulunur. Bu yaklaşım n'nin maksimum değeri ile sınırlanır. Avantajı polimerin yanında oligomer sayısı için sonuçların deneysel değerlerle kıyaslanabilir olmasıdır.

Polietilen basit kimyasal yapısı ve endüstriyel önemi nedeni ile doymuş polimerlerle ilgili çalışmaların çoğunda temel olarak kullanılmıştır. McCubbin ve Gurney (1965) tarafından ortaya atılan varsayımın temelinde kristalin fazda, planar zig zag konformasyonunda tek uzun polietilen molekülüne band teorisinin uygulanması yatar. Bu hesaplama ile umulan tahminden çok daha geniş band aralığı (5eV dan büyük) bulunmuş, dolayısıyla buna oranlanarak hesaplanan taşıyıcı hareketliliği de boşluklar için $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen değerlerin metallerle karşılaştırıldığında daha geniş olduğu görüldü. Bu güne kadar bant yapısını koruyan ve tuzak yapılardan uzak gerekli zincir düzenine sahip olabilecek yüksek kaliteli tek polietilen kristal elde etmek mümkün olmamıştır.

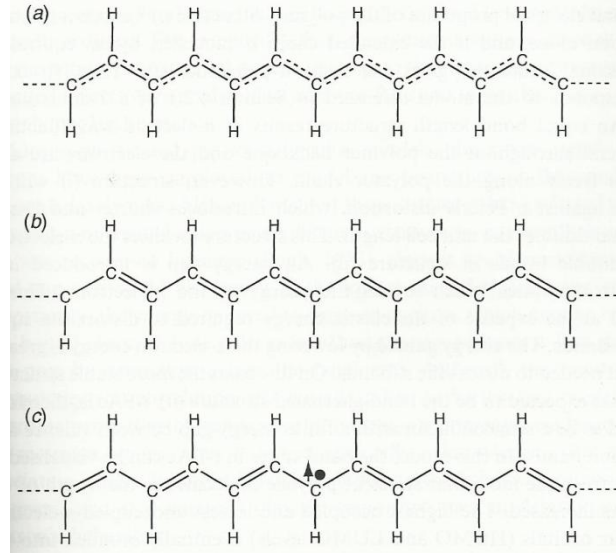
Bu ilk hesaplama kadar, çeşitli teorik metotlar çalışılmış ve ideal zincirli polietilene (Şekil 4.4) ve diğer polimerlere uygulanmıştır.



Şekil 4. 4 Polietilenin kimyasal yapısı

Bant aralıkları ile ilgili deneysel veriler; UV absorpsiyon spektroskopisi, elektron enerji kaybı spektroskopisi (electron energy loss; EEL) ve fotoelektron spektroskopisi ile elde edilir. EEL iletkenlik bandı ile ilgili daha genel bilgi verir. UV, X-Ray ve fotoelektron spektroskopilerinin beraber kullanıldığı yöntemler kısaca XPS ve UPS olarak isimlendirilir. Elektron yayılımının enerji spektrumu valens bandındaki elektron durumlarının yoğunluğunu verir. Prensipde bant aralıklarının ölçüsü elde edilebilir, ancak fotoelektronların mutlak enerjisinin yalıtılmış numunenin yüzeyinde biriken yüklerle değiştiği dikkate alınmalıdır. Bu nedenle iletkenlik bandına göre valens banttaki elektron yerleşimlerinin yoğunluğu ile ilgili daha fazla veri bulunur. Zincir kusurları içeren polietilen örneğinin kompleks morfolojisi nedeni ile durum daha karışık bir hal alır. Gerçek polimer örneğinin ideal olmayan bu yapısı nedeni ile deneysel çalışmalarda oligomerler kullanılır. N-alken polietilen için model olabilir. n-alkenler kusursuz, uzatılmış zincire sahip katı kristallerdir. Bu nedenle kusursuz zincirin hesaplamalarında karşılaştırma için model sistem olabilirler.

Konjuge iskelete (omurgaya) sahip polimerlere Bant Teorisinin uygulanmasında trans poliasetilen ele alınır. t-Poliasetilen metalik düzeyde elektriksel iletkenliği saptanan (Shakirawa ve arkadaşları 1977) ve bu sınıf polimerler içerisinde en basit moleküler yapıya sahip polimerdir. İki yapısı mümkündür; (Şekil 4.5)



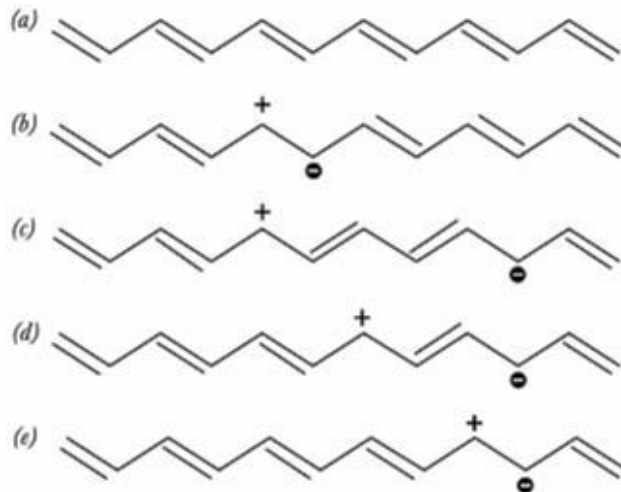
Şekil 4. 5 Trans-polietilenin kimyasal yapısı [33].

a)Ana zincirdeki C-C bağları eşit uzunluktadır ve şekilde görüldüğü gibi polimer ana zinciri doğrultusunda iki kat burkulma eksenidir.

b)Alternatif C-C uzunlukları vardır ve polimer ana zincirinin düzlemi ayna düzlemidir.

Hückel modeli polimer ana zinciri tabanındaki π elektronlarının π elektronlarını çekecek bir iskelet oluşturacağını ikinci olarak da bunun moleküler orbital sayısını artırarak polimerin optik ve elektriksel özelliklerini belirleyeceğini kabul eder. Birinci yapı her karbon atomu için bir π elektronuna sahiptir ve eğer uzatılmış zincir eşdeğer bir boyutlu kafes ile modellenirse her kafese bir elektron verir. Böylece birinci yapı tek boyutlu metal yapıya benzer. π elektronlarının dalga fonksiyonlarında eşit bağ uzunluğuna sahip yapının sonucunda polimer ana zinciri baştanbaşa uzatılır ve elektronlar polimer zinciri boyunca serbestçe hareket edebilirler. Ancak birinci yapı, kısa ve uzun bağlar oluşturan Peierls burkulması nedeni ile stabil değildir. Bu yapı çift bağlardaki π elektronlarını lokalize eder. Elektronik halde π elektronlarından daha düşük enerjili enerji aralığı oluşur. Bu da eşit uzunluktaki π bağlarının bükülmesi için elastik enerji ihtiyacının harcanmasını sağlar. Düşük π elektronu enerjilerinden kazanılan enerji π bağ bükülmesi için ihtiyaç olandan daha büyüktür. Bu temelde t-PAC'ın yapısının alternatif bağ uzunluklu yapıya göre daha stabil olması beklenir. t-PAC'ın valens ve iletkenlik bandındaki sınırlı enerji boşlukları nedeni ile yarı iletken olduğu tahmin edilir.

Organik kimya, konjuge çift bağların yalıtık çift bağlardan tamamen farklı davrandığını göstermektedir. Kelime anlamından da anlaşıldığı gibi konjuge çift bağlar, kollektif davranır ve sonraki en yakın bağ da çift bağdır. Hückel teorisi ve diğer basit teoriler p elektronlarının tüm zincir üzerine delokalize olduğunu ve yeterince uzun bir zincir için band boşluğunun ihmal edilebilecek kadar küçük olacağını varsayarlar. Bu varsayımın bir sebebi; bir moleküler p orbitalinin karakteri gereği, konjuge çift bağ zinciri boyunca bütün karbon atomlarının p orbitallerini kapsamasıdır. Bütün dolu moleküler orbitallerin katkı yaptığı elektron yoğunluğu dağılımına bakıldığında, elektronların tüm zincir boyunca daha ziyade çift olarak dizildiği varsayılır. Diğer deyişle, bütün bağlar eşit kabul edilir. Bu da poliasetilenin bir yarı iletken ve bağların eşit olmamasından dolayı iletken olmamasının bir nedenidir. Şekil 4.9'da c yapısındaki gibi, her ikinci bağın bir miktar çift-bağ karakterine sahip olduğu farklı bir alternasyon vardır. Bu, 1930 da Heisenberg'in öğrencisi Peierls tarafından önerilmiştir. Peierls, eş aralıklarla yerleşmiş sodyum atomlarının hipotetik (farazi) zincirinin kararsız olduğunu ve atom çekirdeğinin eş aralıklı yerleşiminin, art arda kısa ve uzun aralıklar şeklinde değişen bir dizilişe dönüşmesiyle, düşük sıcaklıkta bir metal-yalıtkan geçişi yaptığını göstermiştir. Bu yapısal bozulma John-Teller (JT) bozulmasıyla ilişkilendirilmiştir [62]. Poliasetilende iletkenlik için önemli olan polimer zincir bozuklukları ve dalga bozukluklarıdır ki bunlara "Solitonlar" denir.



Şekil 4. 6 Polimerlerde polaron göçü[33].

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi poliasetilen boyunca bir polaronun hareketliliği yüksek olabilir ve Şekil 4.6 c-e de gösterildiği gibi, yük zincir boyunca taşınabilir. Pozitif yüke

göre tamamlayıcı anyon çok hareketli olmadığından, polaronun hareket edebilmesini sağlayacak birbirine yakın tamamlayıcı anyon alanları oluşması için yüksek bir tamamlayıcı anyon konsantrasyonu gereklidir. Dolayısıyla niçin daha çok katkılama (doping) gerektiği böylece anlaşılır. Polimerin önceden okside olmuş (yükseltgenmiş) bir kısmından ikinci bir elektron çıkartılırsa, ya ikinci bir bağımsız polaron oluşturulabilir ya da eğer çıkartılan elektron birinci polaronun çiftlenmemiş elektronu ise, bipolaron oluşturulur. Bipolaronun iki pozitif yükü birbirinden bağımsız değildir, fakat süper iletkenlik teorisindeki Cooper çifti gibi, bir çift olarak hareket eder.

Polimer malzemede bulk (hacimsel) iletkenlik bir zincirden diğerine atlayacak elektron ihtiyacı ile sınırlandırılmıştır. Farklı polimer zincirleri arasında yük sıçramasıyla oluşan iletkenliği hesaplamayı amaçlayan mekanizmanın biri “solitonlar arası sıçrama (intersoliton hopping)” dir Burada elektron yan yana polimer zincirleri üstündeki lokalize durumlar arasında zıplar. Dolayısıyla solitonun rolü, yakın olarak yerleşmiş lokalize soliton ile elektronu değiş tokuş (exchange) etmek veya onun etrafında hareket etmektir. Solitonlar arası zıplamanın (hopping) çalışma mekanizması yüksek katkılamada metalik durumla çok düşük katkılamada yarıiletken durum arasında bir yerde olan çoğu iletken polimerlerin işleyişine çok benzerdir. Tüm konjuge polimerler soliton taşımazlar, fakat polaronlar çoğunda bulunabilir.

4.4.2.Moleküler Elektron-Transfer Teorisi

Aynı zamanda redoks reaksiyonları da olan elektron transfer (ET) reaksiyonları, en yaygın reaksiyonlar arasında ve basit kimyasal reaksiyonlardır. Elektron donör (verici) yükseltgenmekte (oxidised) ve elektron akseptör (alıcı) ise indirgenmektedir (reduced). Reaksiyonu sürdüren serbest enerji, donör ve akseptör arasında indirgeme potansiyel farkıdır. ET reaksiyonunun bir türü de bir üst potansiyel enerji yüzeyine (PEY) foto-uyarımdan sonra oluşan yük ayrılığıdır. Örneğin, fotosentezde ET reaksiyon serisinin hepsi bir foto-etkimeli yük ayrılmasından başlar. Moleküler elektron transfer teorisi Rudolph Marcus'un (1992 Nobel Kimya ödülü sahibi) katkılarına dayanır. Günümüze dek iletken polimerlerden çok biyopolimerlere uygulanmıştır.

4.4.3 İyonik İletkenlik

İyonik iletkenlik polimerik maddelerin iletkenliğindeki çeşitlilikte rol oynar. Elektriksel uygulamalardaki geleneksel polimerlerin yalıtkan özelliklerinde iyonik safsızlıklar oldukça önemlidir. Diğer yandan polietilen gibi bazı polimerlerin doğal yapısından kaynaklanan oldukça düşük iletkenlik bu ürünlerde oldukça can sıkıcıdır. Burada problem, boşaltılması mümkün olmayan statik yükün toplanmasıdır. Yüklerin varlığı tozların etkisine, filme tutunmasına (yapışmasına) ve bazı durumlarda elektrik şoku ve kıvılcımlara neden olur. Bu problemi azaltmak için kullanılan antistatik maddeler iyonik iletkenlikle ilgilidir. Diğer yandan, yüksek derecede iyonik iletkenliğe sahip özel olarak üretilmiş polimerler pillerde katı elektrolit ve yakıt pillerinde uygulama alanı bulmaktadır.

4.4.4 Polimerlerde Elektriksel İletkenliğin Arttırılması

Kimyasal olarak doymuş yapıdaki polimerlerde elektronlar, atomlar arasındaki σ bağlarında bulunur. Bu nedenle elektrik akımını iletebilecek serbest elektronlar bulunmaz. Bundan dolayı doymuş yapıya sahip katı polimerler elektriksel olarak yalıtandır ve sahip oldukları elektrik yükünü çok uzun süre üzerlerinde tutabilirler. Yüzey yükleri temas halinde oldukları maddelere bağlı olarak değişir. Bazen bu yüklenme o kadar fazladır ki bir elektrik alan oluşturur ve bu yük yeterince yüksek değere ulaştığında da kıvılcım oluşur. Kıvılcımın olması yalıtkanın yüzeyindeki yüklerin kompleks olarak dağılmasından kaynaklanmaktadır.

Karbonun üç temel bileşiği elmas, grafit ve poliasetilen'dir. Sadece σ bağları içeren elmas, bir yalıtandır ve yüksek oranda simetriktir. Grafit ve asetilen hem π elektronlarına sahiptirler hem de katılama yapıldıkları zaman, yüksek derecede anizotropik metalik iletken olurlar.

Polimerlerin iletkenliğini arttırmak için çeşitli maddelerle kompozitler oluşturulabilir. Polimerlerle kompozit oluşturmak için; metal tozları, metal oksitler [63], metal tuzları, C tozu, C elyafı, C nanotüp kullanılabilir. Bu şekilde polimerlerin iletkenliği arttırılabilir [62].

4.4.5 Latekslerde Elektriksel İletkenlik ve Arttırılması

Polimerler -iletken polimerler haricinde- elektriksel açıdan yalıtıcıdır, başka bir deyişle iletkenlikleri 10^{-8} S/m den daha küçüktür. Su bazlı emülsiyon polimerlerinin elektriksel iletkenlikleri (hakkında literatür bulunamadığından, bu veri bu doktora tezinde sentezlenen su bazlı latekslerin elektriksel iletkenlik değerlerine göre) 10^{-14} S/m seviyesindedir. Bu değer; lateks sentezinde kullanılan başlatıcı, emülgatör sistemi, [E] ve emülgatör kompozisyonu değiştirilerek 10^{-10} S/m düzeyine çıkarılabilir .

Bu tezde sentezlenen latekslerin koloidal, yüzey ve termal özellikleri incelendikten sonra lateks filmlerin iletkenlikleri de ölçüldü ve beklendiği gibi oldukça düşük ($\sim 10^{-14}$ S/m) bulundu. Gelişen teknolojiye paralel olarak latekslerin de son yıllarda değişen ve geliştirilen özellikleri nedeniyle klasik uygulamaları dışında çok farklı sanayilerde de kullanılmaları gündeme gelmiştir. Dolayısıyla klasik yalıtkan latekslere alternatif olması ve son kullanım yerine kısmen iletken olmalarının da istendiği durumlara cevap vermek üzere iletkenliği artırılmış latekslerin birkaç yolla (kompozit oluşturulması, vb) hazırlanabileceği düşünüldü. Bu amaçla sunulan doktora tezinde sentezlenen latekslerin son olarak iletkenlik artırma çalışmaları da yapıldı.

Bunun için seçilen birkaç latekse; a) metal tozu (Al), b) C tozu, c) C elyafı ilave edilerek karışımlar hazırlandı ve bu kompozit latekslerin filmleri oluşturuldu. Ancak, ilk aşamada homojen filmler elde etmek mümkün olmadı. Kompozit oluşturulması sırasında ilave edilen maddenin lateks içinde homojen olarak dağıtılması başlıca; lateksin viskozitesi, katı madde miktarı, içerdiği fonksiyonel grup, yapısı (hidrofilik-hidrofobik uç gruplu), karıştırma şartları ve karıştırıcı (homojenizatör, sonikatör vb) bağlıdır.

İkinci olarak latekslere tuz çözeltilerinin ilavesi yapıldı, bu durumun da tuzların koagülasyona neden olması nedeniyle çalışma istenilen sonucu vermedi. Diğer bir alternatif çözüm olarak latekse metal oksit (SnO_2) ilavesi yapıldı [63], bu durum da başlangıçta koagülasyona neden olmadı ancak kısa bir süre sonra latekslerde faz ayrımı gözlemlendi. Belirtilen nedenlerle; SnO_2 'li kompozit lateksler, sentez sırasında reaksiyona farklı %lerde SnO_2 ilave edilerek reaksiyon sırasında hazırlandı. Çalışılan farklı oranlar içerisinde en uygun miktarın %1 olduğu bulundu ve reçeteye ilave edilerek kompozit lateksler sentezlendi. Elde edilen kompozit latekslerden hazırlanan filmlerin homojen

görünümlü olduğu belirlendi ve dökülen filmlerin elektriksel özellikleri incelendi. Sentez sırasında SnO₂ ilave edilerek hazırlanan kompozit lateks filmlerin iletkenliğini ne ölçüde arttırdığı (etkilediğı) belirlendi.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

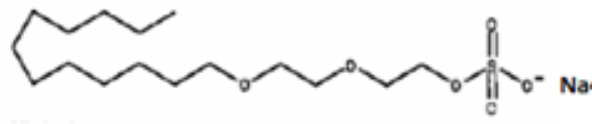
Vinil Asetat (VAc) Monomeri, ticari saflıkta olup Elsan Elyaf Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edildi. Monomer herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Butil Akrlat (BuA): Monomeri, ticari saflıkta olup Elsan Elyaf Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den sağlandı. Monomer herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

N-Metilol Akrlamid (Amol): Elsan Elyaf Sanayi ve Ticaret A.Ş. ürünü olan Amol koruyucu kolloid olarak kullanıldı [64, 65].

30 mol Etoksilatlı Nonil Fenol (NP 30): Türk Henkel Kimyevi Maddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş. ürünü olan non-iyonik emülgatör ilgili firmadan sağlandı. Etoksilasyon sayısı 30 olan NP 30, hiç bir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanıldı.

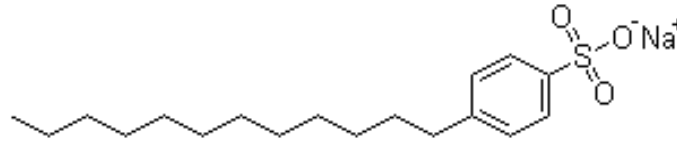
Sodyum Lauril Eter Sülfat (SELES): Elsan Elyaf Sanayi ve Ticaret A.S.'den temin edildi anyonik emülgatör olarak %15 lik sulu çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti kullanıldı.



Şekil 5. 1 Sodyum Lauril Eter Sülfat

Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat (Maranil SDBS): Anyonik emülgatör olarak kullanılan SDBS, Elsan Elyaf Sanayi ve Ticaret A.S.'den sağlandı. Polimerizasyonlarda kullanılan

diğer anyonik emülgatör olan SELES'e eşdeğer miktarda (mol/L) hazırlanan stok çözeltisinden kullanıldı.



Şekil 5. 2 Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat

Amonyum Persülfat (APS): Termal başlatıcı olarak, Merck ürünü $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı.

Potasyum Persülfat (PPS): Termal başlatıcı olarak, Merck ürünü $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, herhangi bir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanıldı.

Sodyum Bikarbonat: Polimerizasyon çözeltisinin pH ını asidik ortama ayarlamak için ($\text{pH}=4-5$) Merck ürünü olan NaHCO_3 , herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Nopco V 1497: Köpük kesici olarak, Henkel Kimyevi Maddeler Sanayi ve Ticaret A.S. ürünü olan ve Boysan A.Ş'den sağlanan kısaca Nopco adıyla bilinen madde kullanıldı.

Kalay Oksit: İletken latekslerin hazırlanmasında Merck ürünü olan SnO_2 , herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın polimerizasyon sırasında reaksiyona ilave edilerek kullanıldı.

5.2 Kullanılan Cihazlar

Cam Reaktör: Polimerizasyonlarda çift cidarlı, su giriş-çıkışlı, 1 L lik klasik cam reaktör kullanıldı (Şekil 5.3). Reaktör kapağı 4 girişli tercih edildi; 1. girişe damlatma hunisi, 2. girişe mekanik karıştırıcı, 3. girişe geri soğutucu, 4. girişe ise termometre yerleştirildi.



Şekil 5. 3 Cam Reaktör

Mekanik Karıştırıcı: Polimerizasyonların gerçekleştirilmesinde, Şekil 5.4 de fotoğrafı verilen Ika Werk Marka Rw20 model mekanik karıştırıcı kullanıldı.



Şekil 5. 4 Ika-Werk mekanik karıştırıcı

Termostatlı Sirkülatörlü Su Banyosu: Kerman marka termostatlı su banyosu kullanılarak reaktöre sıcak ve soğuk su girişi sağlanarak, reaktörün sıcaklığı $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle kontrol altında tutuldu.

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

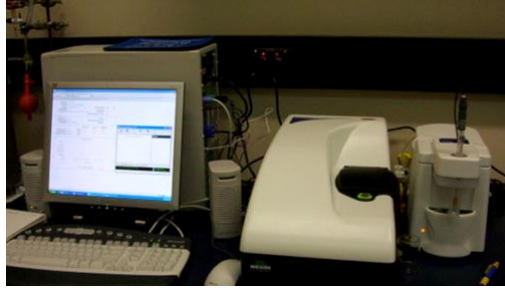
Etüv: Tüm çalışmalarda $20-250^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ aralığında çalışan Heraus marka etüv kullanıldı.

Brookfield Viskozimetresi: Latekslerin orijinal viskozitesi DV-II model programlanabilen Brookfield Viskozimetresi (Şekil 5.5) kullanılarak 4 nolu spindle ile 100 rpm de 28°C de ölçüldü.



Şekil 5. 5 Brookfield Viskozimetresi

Zeta Sizer: Latekslerin tane boyutları Malvern Zetasizer Nano ZS model (Şekil 5.6) tane boyutu ölçüm cihazıyla belirlendi.



Şekil 5. 6 Malvern Zetasizer Nano ZS.

Du-Nouy Tensiyometre Latekslerin yüzey gerilimlerinin belirlenmesi için KSV marka 701 model Du Nouy Gerilim ölçer (Şekil 5.7) ve Pt halka kullanıldı.



Şekil 5. 7 Du Nouy gerilim ölçer.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Film haline getirilmiş latekslerin camsı geçiş sıcaklıkları, Perkin Elmer marka Pyris 6 model DSC (şekil 5.8) ile elde edilen termogramlar yardımıyla belirlendi.



şekil 5. 8 Diferansiyel taramalı kalorimetre

Goniometre: Lameller üzerine kaplanan kopolimer filmlerin üzerine saf su damlatılarak oluşan değme açıları, KSV marka CAM 200 model goniometre (şekil 5.9) kullanılarak oda sıcaklığında ölçüldü.



şekil 5. 9 KSV marka CAM 200 model Goniometre.

Elektrometre: Lateks filmlerin elektriksel iletkenliklerinin belirlenmesi için doğru akımda çalışan Keitley 6517 B model elektrometre ve ölçüm hücresi (şekil 5.10) kullanıldı. Dirençlerin ölçümü 50 V potansiyel fark ve 20nA akım altında 24⁰C'de yapıldı ve ilgili eşitlikten elektriksel iletkenlikler hesaplandı.



Şekil 5. 10 Keitley 6517 B model Elektrometre.

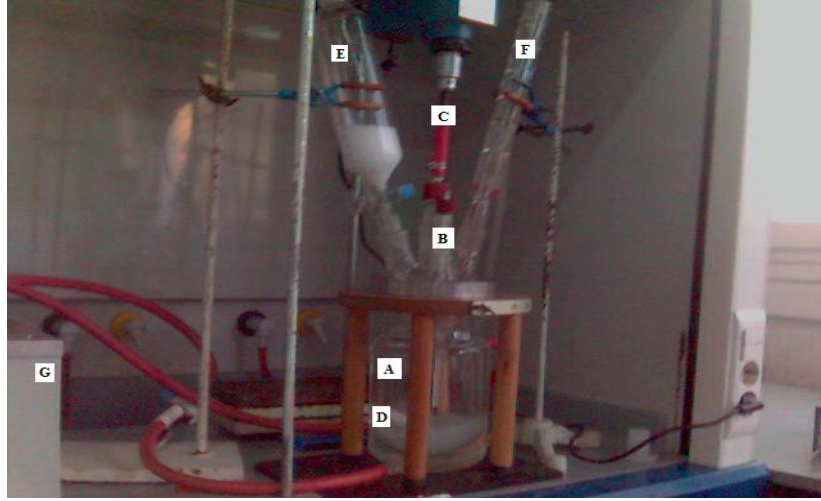
Minimum Film Oluşum Sıcaklığı Ölçüm Cihazı: Minimum film oluşum sıcaklığı ölçümleri, Argon Kimya firması tarafından MFFT Bar II cihazında yapıldı.



Şekil 5. 11 Bar II MFFT ölçme cihazı.

5.3 Deney Düzeneği

Reaktör Sistemi: polimerizasyon reaksiyonları; dört girişli, 1 litrelik, silindirik, çift cidarlı, klasik cam reaktör kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 5. 12 Emülsiyon Polimerizasyonu deney düzeneği.

- | | |
|-------------------------------|--|
| A Dört Girişli Reaktör | E Damlatma Hunisi |
| B Termometre | F Geri Soğutucu |
| C Mekanik Karıştırıcı | G Su banyosu Sirkülatörlü-Termostatlı Isıtıcı |
| D Teflon Karıştırıcı | |

Polimerizasyonlarda, endüstride olduğu gibi monomer ve kimyasallar hiçbir saflaştırma ve ön işlem yapılmaksızın direkt olarak kullanıldı ve reaksiyonlar atmosfer basıncında gerçekleştirildi.

5.4 Deneysel Yöntem

5.4.1 Latekslerin Sentezi

Latekslerin sentezinde Çizelge 5.1’de yer alan reçete temel alındı. Bu reçetede ilk sentezlenen seride, APS başlatıcı ve SELES+NP 30 emülgatör karışımı olarak kullanılarak emülgatör konsantrasyonu değiştirilerek üç farklı seride toplam 12 adet lateks sentezlendi.

Çizelge 5. 1 85/15 monomer oranlarında hazırlanan VAc-ko-BuA'ın emülsiyon polimerizasyonu için örnek reçete.

KİMYASALLAR	Ağırlıkça %	Toplam Miktar (g)
Vinil Asetat (VAc)	37,15	185,75
Bütil Akrilat (BuA)	6,56	32,80
Koruyucu Kolloid (NMA)	1,50	7,50
Emülgatör 1 (SELES %15)	1,50	7,50
Emülgatör 2 (NP 30)	1,50	9,00
Başlatıcı (APS)	0,24	1,20
Sodyum bikarbonat (NaHCO_3)	0,12	0,60
Köpük önleyici (Nopco V-1497)	0,10	0,50
Saf su	50,65	255,55
Toplam	100,00	500,00

Latekslerin sentezi için uygulanan polimerizasyon işleminde sırasıyla aşağıdaki adımlar izlendi:

- Emülgatör karışımının 2/3'ü reçetede belirlenen oranlara göre alındı, 25 mL su ayrıldıktan sonra kalan suyun yarısı ve koruyucu kolloidin tamamı ve monomer karışımı 30-40 dakika karıştırıldı ve damlatma hunisine alındı.
- Emülgatörün kalan kısmı suyun kalanı sodyum bikarbonatın tamamı ve köpük kesicinin tamamı reaktöre konuldu.
- Reaktörün sıcaklığı, sirkülatörlü su banyosu yardımıyla 60°Cye çıkarıldı ve karıştırma başlatıldı. İkinci aşamada sıcaklık 70°Cye çıkarıldı, reaksiyon boyunca kullanılacak toplam başlatıcı miktarı altı kısma bölündü ve ilk kısmı bu aşamada (başlangıçta) verildi.

Kalan başlatıcı ise monomerle beraber her yarım saatte bir reaktöre beslendi.

- Polimerizasyonda kullanılacak olan toplam monomer karışımı, beş kısımda bitecek ve her yarım saatte belirli bir miktarı reaktöre verilecek şekilde ayarlandı.
- Reaktöre, monomer karışımının tamamı ve başlatıcının 5/6 sı toplam 3,5 saatte bitecek şekilde beslemesi yapıldı. Bu aşama polimerizasyonun ikinci aşamasını oluşturdu.
- Monomer karışımının tamamı bittikten sonra kalan 1/6 başlatıcı ve köpük kesicinin kalanı da reaktöre verildi. Polimerizasyon sırasında reaksiyona girmeden kalan monomerlerin tamamının polimerleşmesi amacıyla sıcaklık 85⁰Cye çıkarıldı. Reaksiyon yarım saat bu sıcaklıkta sürdürüldü. Elde edilen lateksler, sirkülatörlü su banyosu yardımıyla kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğutulup reaktörden alındı. Lateksler, buharlaşmalarını engellemek için kapaklı cam şişelerde saklandı.

Yukarıda verilen prosedürle; ilk olarak PPS başlatıcısı ve üç farklı anyonik:noniyonik emülgatör kompozisyonu (50:50, 70:30 ve 100:0) kullanılarak üç seri lateks ve her seride toplam [E]'ları $1,82 \times 10^{-4}$, $2,16 \times 10^{-4}$, $2,52 \times 10^{-4}$ ve $2,82 \times 10^{-4}$ mol/L olacak şekilde toplam 12 lateks sentezlendi. İkinci aşamada anyonik emülgatör değiştirildi. SELES yerine sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) kullanılarak 50:50 anyonik:noniyonik emülgatör kompozisyonunda yukarıda belirtilen toplam [E]'lerinde 8 lateks (4'ü APS, 4'ü PPS kullanılarak) sentezlendi. Üçüncü aşamada; iyi tanımlanmış lateksleri hazırlamak üzere APS, SDBS, elektriksel iletkenliği de arttırmak amacıyla %1 SnO₂'in kullanılması ve toplam [E]'nin $2,16 \times 10^{-4}$, $2,52 \times 10^{-4}$ mol/L olduğu 2 adet lateks daha sentezlendi. Dördüncü aşamada ise üçüncü aşamada sentezlenen latekslerle aynı formülasyona sahip ancak koruyucu kolloid olarak Amol yerine PVOH'ün kullanıldığı 2 adet lateks daha sentezlendi.

Emülsiyon polimerlerinin kolloidal, fizikokimyasal, termal ve elektriksel özellikleri üzerine emülgatör türü ve konsantrasyonunun etkilerinin incelenmesi amacıyla sentezi tamamlanan kopolimer latekslerin katı madde miktarı, % dönüşüm, Brookfield vizkozitesi, tane boyutu, yüzey gerilimi belirlendi. Su bazlı olarak sentezlenen kopolimer latekslerin oda sıcaklığında petri kaplarında, katı madde miktarları dikkate alınarak (kuru halde sabit kütleli lateks filmler elde edilecek şekilde hesaplanarak petri kaplarına tartılarak) kurutulması ile filmleri hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan lateks filmlerin camsı geçiş sıcaklığı, su ile oluşturdukları temas açısı, su absorpsiyonu, oda sıcaklığında

elektiriksel iletkenliği ve minimum film oluşum sıcaklığı belirlenerek çok yönlü karakterizasyonları tamamlandı.

5.4.2 Latekslerin Kolloidal ve Fizikokimyasal Karakterizasyonu

Latekslerin kolloidal, termal ve yüzey özellikleri incelendi. Lateks zltilerinde katı madde dönüşüm miktarı ve katı madde dönüşüm % si, Brookfield viskozitesi, tane boyutu, yüzey gerilim; lateks filmlerde ise camsı geçiş sıcaklığı, su absorpsiyonu, temas açısı, elektiriksel iletkenlik ve minimum film oluşum sıcaklığı belirlendi.

5.4.2.1 Katı Madde Miktarının Belirlenmesi

Emülsiyon polimerizasyonu sonucunda elde edilen latekslerin katı madde miktarlarının belirlenmesi için aşağıda detayları verilen **gravimetrik** yöntem kullanıldı.

Alüminyum folyodan yapılan küçük kapların içerisine yaklaşık 1 g lateks hassas terazide tartıldı. Bu kaplar etüvde ($105\pm 2^{\circ}\text{C}$) 2 saat tutuldu, böylelikle lateks içerisindeki suyun tamamı buharlaştırıldı. Kaplar desikatöre alınıp oda sıcaklığına getirildikten sonra tekrar tartıldı ve Eşitlik 6.1 kullanılarak katı madde miktarı deneysel olarak hesaplandı.

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

m_1 = Başlangıçta tartılan lateksin kütlesi (g)

m_2 = Etüvde 105°C de 2 saat kurutulduktan sonra lateksin kütlesi (g)

hesaplanan bu katı madde miktarları dönüşümün belirlenmesinde kullanıldı.

5.4.2.2 Dönüşüm % sinin Belirlenmesi

Dönüşümün belirlenebilmesi için teorik katı madde miktarı Eşitlik 6.2 den yararlanılarak hesaplandı ve bu miktar ile deneysel olarak hesaplanan katı madde miktarı kullanılarak Eşitlik 6.3 den lateksin dönüşümü hesaplandı. Elde edilen sonuçları izelge 5.1' de verildi.

$$\text{Teorik Katı Madde Miktarı (TKM)} = \text{Monomer \%si} + \text{Başlatıcı \%si} + \% \text{Koruyucu Kolloid} \times 0.95 + \% \text{Noniyonik Emülgatör} \times 0.76 + \% \text{Anyonik Emülgatör} \times 0.15 + \text{Tampon madde \%si} \quad (5.2)$$

$$\%Dönüşüm = (KM/TKM) \times 100$$

(5.3)

5.4.2.3 Brookfield Viskozitesinin Belirlenmesi

Latekslerin orijinal viskoziteleri LVT model Brookfield viskozimetresi ile 28⁰C de 4 numaralı spindle kullanılarak 100 rpm de ölçüldü.

5.4.2.4 Partikül Boyutunun Belirlenmesi

Zeta-Sizer ile latekslerin partikül boyutları belirlendi. Bu işlem yapılırken lazer ışınlarının latekslerden geçebilmesi için orijinal lateksler hacimce % 0,1 konsantrasyona seyreltilti.

5.4.2.5 Yüzey Gerilimin Belirlenmesi

Latekslerin yüzey gerilimleri, du Nouy tensiyometresi, halka koparılması metodu ile platin halka kullanılarak oda sıcaklığında belirlendi.

5.4.3 Lateks Filimlerin Karakterizasyonu

Elde edilen lateksler, sabit katı madde miktarı en düşük dönüşüme sahip latekse göre ayarlandı ve bu latekslerden sabit hacimde alınan numuneler aynı boyutlardaki petri kaplarına ve lameller üzerine homojen bir biçimde yayıldı ve oda sıcaklığında iki gün süreyle kurutulup film haline getirildi. Elde edilen filmler aşağıdaki analiz metodları kullanılarak karakterize edildi.

5.4.3.1 Camsı Geçiş Sıcaklığının Belirlenmesi

Latekslerin camsı geçiş sıcaklıkları Perkin Elmer marka Pyris 6 model DSC ile ölçüldü.

5.4.3.2 Su Absorbsiyonunun Belirlenmesi

1 g kuru lateks film, içlerinde 50 mL su bulunan beherlerin içine hassas terazide tartılarak yerleştirildi ve 40⁰C sabit sıcaklıkta 14 gün etüvde bekletildikten sonra tekrar tartım alındı. Lateks filmlerin su absorpsiyonu eşitlik (5.4) yardımıyla bulundu [66].

$$\% \text{ Su Absorpsiyonu} = (M_2/M_1) \times 100$$

(5.4)

M_1 = Başlangıçta tartılan lateksin kütlesi (g)

M_2 = 40°C de 14 gün etüvde bekletildikten sonra tartılan lateks filmin kütlesi (g)

5.4.3.3 Temas Açısının Belirlenmesi

Temas açıları, hazırlanan lateks filmler üzerine sabit hacimde (5 µL) saf su damlatılarak oda sıcaklığında KSV marka CAM 200 model Goniometre yardımı ile ölçüldü. Her ölçüm, birbirini tekrarlayan en az üç ölçüm alınana kadar tekrarlandı.

5.4.3.4 Elektriksel İletkenliğin Belirlenmesi

Lameller üzerine kaplanan kopolimer filmlerin dirençleri Keitley 6517 B model elektrometre kullanılarak oda sıcaklığında ölçüldü. Elde edilen ölçümlerden Eşitlik 5.5 yardımı ile elektriksel iletkenlik hesaplandı.

$$\text{iletkenlik} = 1/R \quad (5.5)$$

5.4.3.5 Minimum Film Oluşum Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Latekslerin MFFT'ları MFFT Bar II model cihazla ölçüldü.

BÖLÜM 6

BULGULAR VE TARTIŞMA

Su bazlı kopolimer lateksler ve bu latekslerden hazırlanan filmlerin özellikleri, latekslerin sentezinde kullanılan;

1-Farklı anyonik:nonyonik emülgatör oranına ve farklı anyonik emülgatör cinsine,

2-Toplam emülgatör molar konsantrasyonuna,

3-Başlatıcı türüne (APS, PPS) ,

bağlı olarak toplam üç başlık altında araştırıldı. Sentezlenen su bazlı latekslerin katı madde miktarı, Brookfield viskozitesi, tane boyutu ve yüzey gerilimleri, bu latekslerden hazırlanan filmlerin ise camsı geçiş sıcaklıkları, minimum film oluşum sıcaklıkları, elektriksel iletkenlikleri ve suya göre temas açıları ölçülerek karakterize edildi.

Çalışmanın ilk aşamasında anyonik emülgatör olarak sodyum lauril eter sülfat (SELES) ve başlatıcı olarak potasyum persülfat'ın (PPS) kullanıldığı toplam 12 adet lateks sentezlendi. Sonuçlar Bölüm 6.1'de verildi.

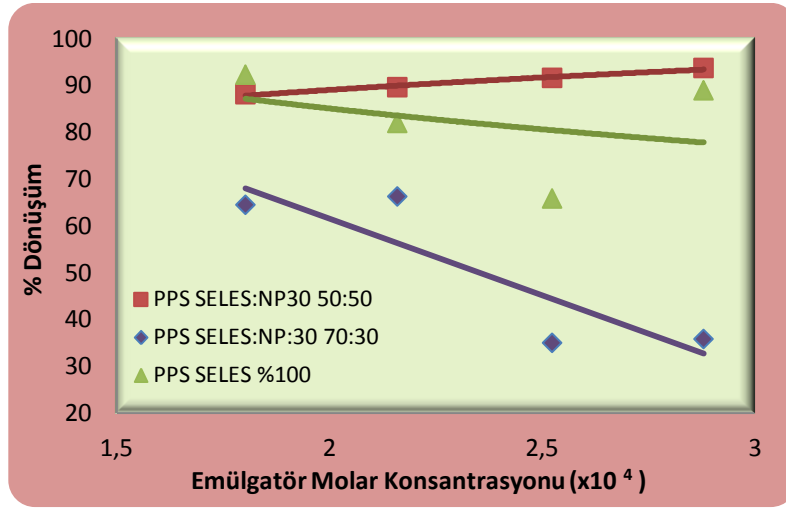
6.1 SELES ve PPS Kullanılarak Sentezlenen Lateksler ve Özellikleri

SELES / NP 30 emülgatör çifti kullanılarak sentezlenen farklı lateksler ve özellikleri iki başlık altında incelendi.

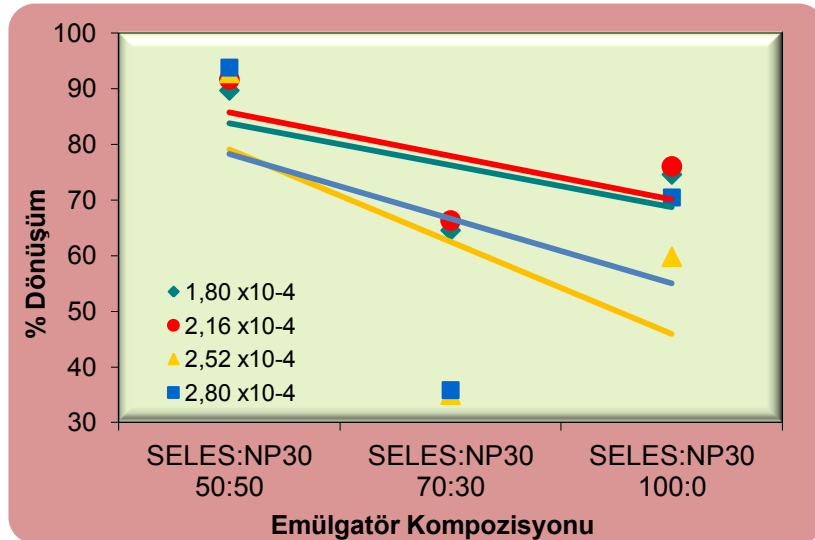
a) Emülgatör kompozisyonunun değiştiği seri (anyonik:nonyonik emülgatör oranı 50:50, 70:30 ve 100:0)

b) Emülgatör molar konsantrasyonu değişimi ($1,88 \times 10^{-4}$, $2,16 \times 10^{-4}$, $2,52 \times 10^{-4}$, $2,88 \times 10^{-4}$ mol/L olarak)

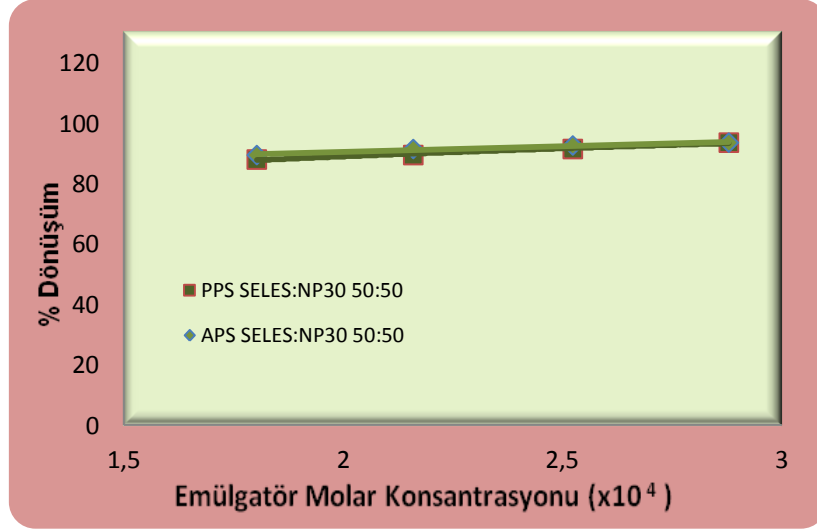
Latekslerin; Eşitlik 5.1 ile hesaplanan katı madde miktarları, Eşitlik 5.2 de verilen teorik katı madde miktarları ve Eşitlik 5.3 yardımı ile hesaplanan dönüşüm %lerinin toplam [E] ile değişimi Şekil 6.1.1’de, aynı [E]’nda farklı emülgatör kompozisyonları kullanılarak hazırlanan latekslerin dönüşüm %si-emülgatör kompozisyonu değişimleri Şekil 6.1.2’de, başlatıcı farkı ise (50:50 SELES:NP30 kompozisyonu için) Şekil 6.1.3’de verildi.



Şekil 6.1 1 SELES ve PPS ile Sentezlenen Latekslerin % Dönüşüm – [E] ilişkisi



Şekil 6.1 2 SELES ve PPS ile Sentezlenen Latekslerde % Dönüşüm – Emülgatör Kompozisyonu ilişkisi.



Şekil 6.1 3 APS ve PPS kullanılarak SELES:NP 30 (50:50) emülgatör kompozisyonunda sentezlenen latekslerde % Dönüşüm – [E] ilişkisi

SELES ve PPS kullanılarak toplam 3,5 saatlik sabit reaksiyon süresinde sentezlenen latekslerde (Şekil 6.1.1, Şekil 6.1.2 ve Şekil 6.1.3);

a) en yüksek yüzde dönüşümler 50:50 anyonik:noniyonik emülgatör kompozisyonunda elde edildi. Bu durum; APS kullanılarak sentezlenen VAc-ko-BuA su bazlı latekslerinin sonuçları [16] ile benzerlik gösterdi.

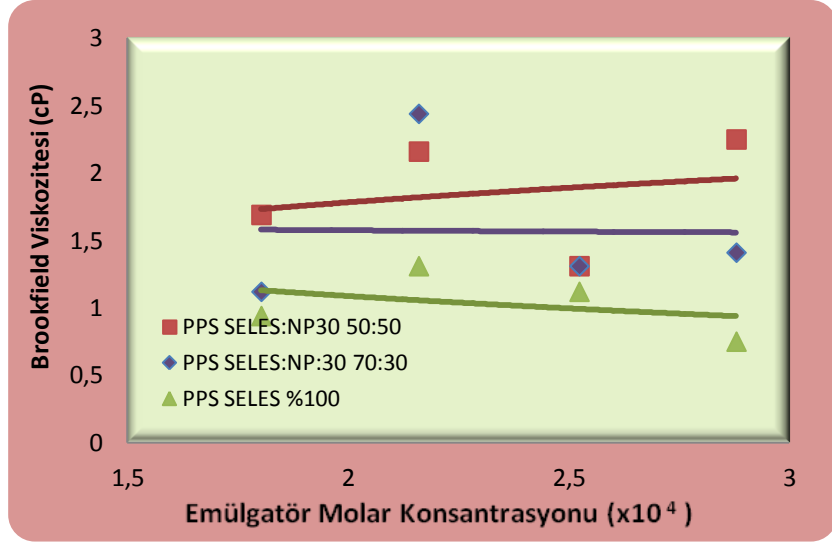
b) 50:50 SELES:NP 30 emülgatör kompozisyonunda artan [E] ile dönüşüm %sinin arttığı belirlendi. Emülgatör kompozisyonundaki anyonik emülgatör yüzdesinin ve aynı emülgatör kompozisyonunda artan [E]’nin yüzde dönüşümü azalttığı tespit edildi. Bu emülgatör kompozisyonunda başlatıcı farkının % dönüşüme etkisi olmadığı görüldü (Şekil 6.1.3).

c) en düşük yüzde dönüşümler ise 70:30 SELES:NP 30 emülgatör kompozisyonunda elde edildi. Bu emülgatör kompozisyonunda, [E]’nin değişmesiyle yüzde dönüşümde belirgin bir değişme görülmedi (Şekil 6.1.1, Şekil 6.1.2).

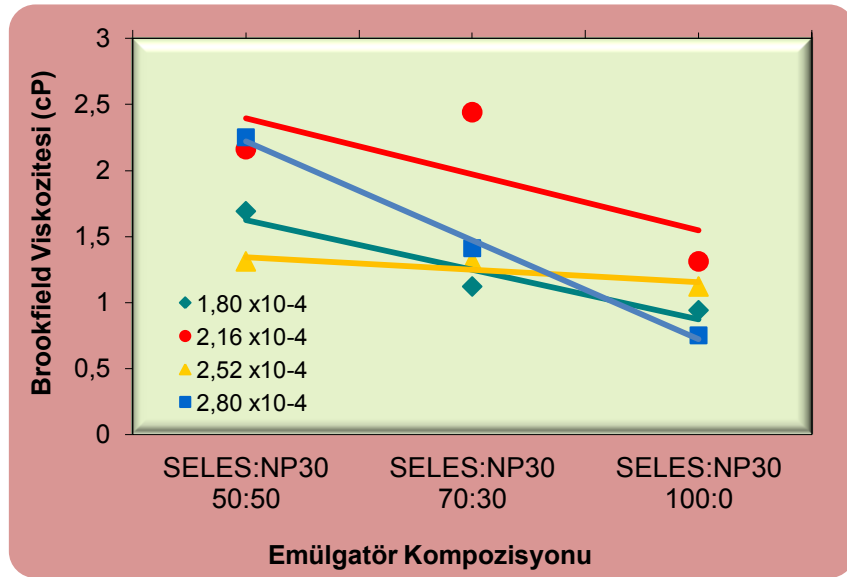
d) toplam emülgatör karışımında anyonik emülgatörün yüzdesi arttıkça dönüşüm %sinin azaldığı görüldü.

Brookfield viskozitesinin toplam [E] ile değişimi Şekil 6.1.4 de, her bir emülgatör kompozisyonu için dört farklı [E] kullanılarak hazırlanan latekslerin Brookfield viskozitesi

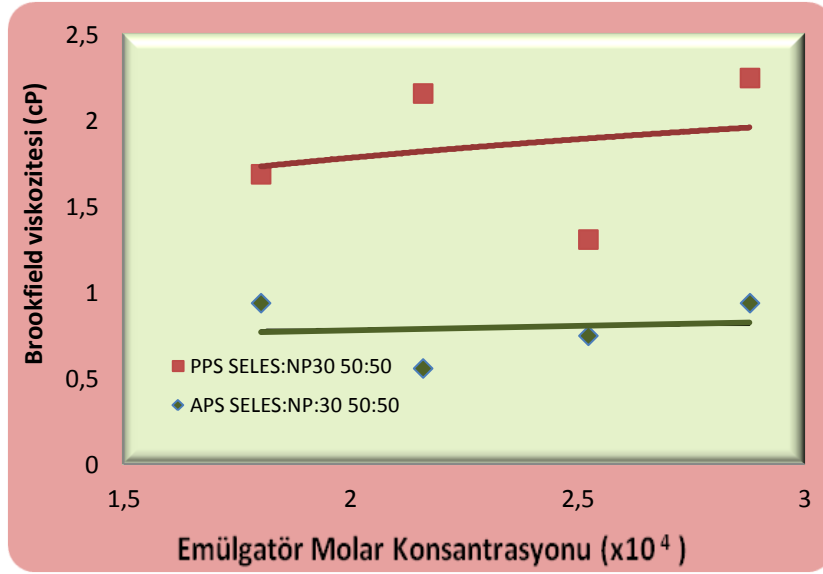
- emülgatör kompozisyonu ilişkileri Şekil 6.1.5 de, başlatıcı farkı ise (50:50 SELES:NP30 emülgatör kompozisyonu için) Şekil 6.1.6'da verildi.



Şekil 6.1.4 SELES ve PPS ile Sentezlenen Latekslerin Brookfield viskozitesi – [E] ilişkisi.



Şekil 6.1.5 SELES ve PPS ile sentezlenen latekslerde Brookfield viskozitesi – Emülgatör kompozisyonu ilişkisi.



Şekil 6.1 6 SELES:NP 30 (50:50) emülgatör kompozisyonunda farklı başlatıcılar kullanarak sentezlenen latekslerde Brookfield viskozitesi – [E] ilişkisi

SELES ve PPS kullanılarak toplam 3,5 saatlik sabit reaksiyon süresinde sentezlenen latekslerde (Şekil 6.1.4, Şekil 6.1.5 ve Şekil 6.1.6);

a) artan [E] ile Brookfield viskozitesinin arttığı görüldü. Emülgatör kompozisyonundaki anyonik emülgatör yüzdesi arttıkça genelde Brookfield viskozitesinin azaldığı görüldü (Şekil 6.1.4).

b) 70:30 SELES:NP30 emülgatör kompozisyonu lateks viskozitesi açısından kritik bir bileşim oluşturdu. Brookfield viskozitesi bu bileşimde [E]'yla değişmedi. Bu sonucun; 50:50 kompozisyonlu SELES:NP 30 emülgatör karışımı ve APS kullanılarak sentezlenen VAc-ko-BuA latekslerinin viskozite sonuçları [16] ile uyumlu olduğu görüldü. Çünkü benzer durum verilen koşullardaki kopolimer latekslerin Brookfield viskozitelerinde de gözlenmiş ve viskozitenin [E] dan bağımsız olduğu belirlenmişti.

c) toplam emülgatör karışımında anyonik emülgatörün yüzdesi arttıkça Brookfield viskozitesinin azaldığı görüldü (Şekil 6.1.5).

d) emülgatör kompozisyonundan bağımsız olmak üzere, Brookfield viskozitesindeki en küçük değişimin [E]'nin $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L olduğu latekslerde olduğu belirlendi.

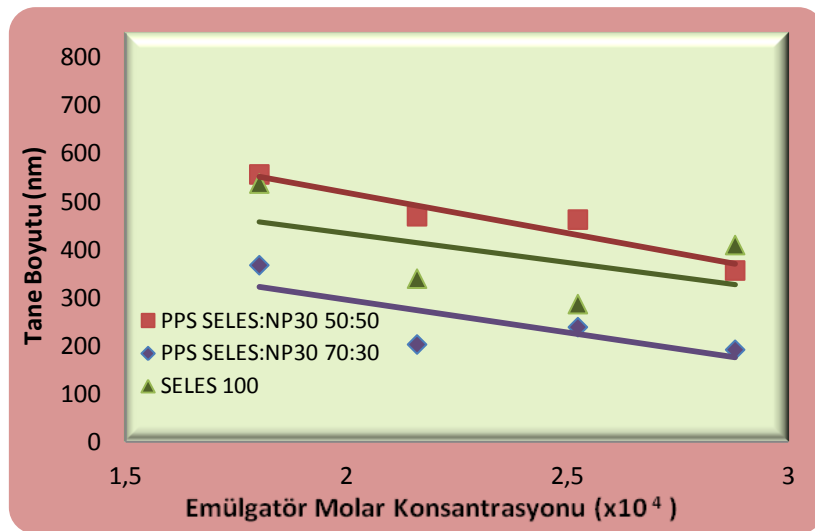
Bulunan Brookfield viskozitesi sonuçlarına göre;

a) aynı [E] veya aynı anyonik:nonyonik emülgatör kompozisyonu kullanılarak sentezlenen latekslerde APS kullanıldığında PPS ile elde edilen latekslere göre daha

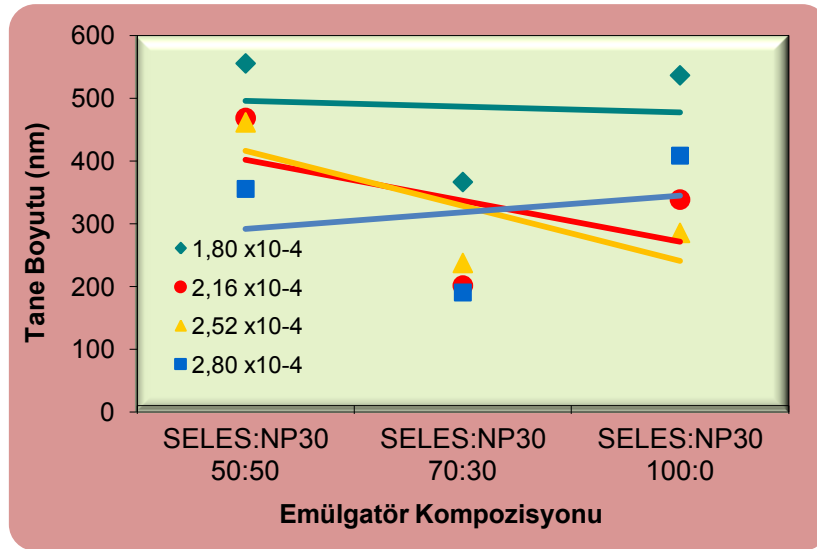
düşük viskoziteli ürünler elde edilir (Şekil 6.1.6).

b) viskozite arttırılmak istenirse, emülgatör bileşiminde mutlaka noniyonik emülgatör yer almalı veya reaksiyon ortamında anyonik emülgatör varsa PPS ile polimerizasyon gerçekleştirilmelidir.

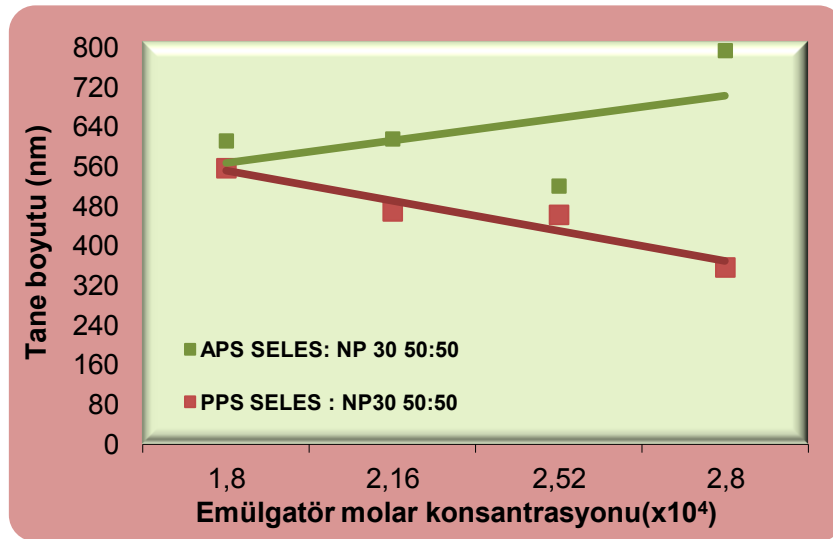
SELES ve PPS kullanılarak toplam 3,5 saatlik sabit reaksiyon süresinde sentezlenen latekslerde tane boyutunun toplam [E] ile değişimi Şekil 6.1.7 de, aynı [E]'nda üç farklı emülgatör kompozisyonu kullanılarak hazırlanan latekslerin tane boyutu - emülgatör kompozisyonu ilişkileri Şekil 6.1.8 de, başlatıcı farkı ise (50:50 SELES:NP30 emülgatör kompozisyonu için) Şekil 6.1.9'da verildi.



Şekil 6.1 7 SELES ve PPS ile Sentezlenen Latekslerin Tane boyutu – [E] ilişkisi



Şekil 6.1 8 SELES ve PPS ile sentezlenen latekslerde tane boyutu – emülgatör kompozisyonu ilişkisi.



Şekil 6.1 9 50:50 SELES:NP 30 kompozisyonunda farklı başlatıcılar kullanılarak sentezlenen latekslerin Tane boyutui – [E] ilişkisi.

Bulunan tane boyutu sonuçlarına göre;

- Toplam emülgatör kompozisyonunda anyonik emülgatör yüzdesi arttıkça tane boyutunun arttığı belirlendi ($2,16 \times 10^{-4}$ mol/L dışında).

b) PPS için tane boyutu açısından 50:50 anyonik:nonyonik emülgatör kompozisyonunda [E] arttıkça tane boyutu beklenildiği gibi düzenli olarak azaldı.

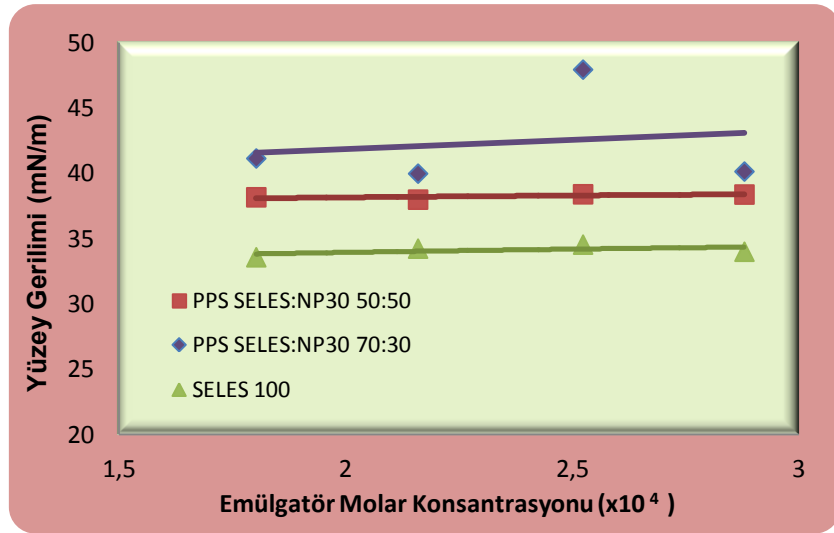
c) Ancak 50:50 anyonik:nonyonik emülgatör kompozisyonundan 100:0 anyonik karaktere doğru gidildikçe, [E] arttıkça tane boyutu ilişkisinin bozulduğu ve düzensiz değişim olduğu ve optimum $[E] = 2,52 \times 10^{-4}$ mol/L olduğu belirlendi. Daha yüksek [E] da tane boyutunun düzensiz değiştiği görüldü. Literatürde [14] APS ile sentezlenen latekslerde de benzer durum belirlendi. En düşük tane boyutu emülgatör konsantrasyonunun $2,52 \times 10^{-4}$ mol/L olduğu latekslerde elde edildi.

d) 50:50 SELES:NP 30 emülgatör kompozisyonundan sonra tane boyutunda sapmalar olduğu görüldü. Bu kompozisyonda aynı [E] için PPS, APS ile sentezlenen latekslere göre daha küçük boyutlu latekslerin elde edilmesine neden oldu. Ayrıca, bu emülgatör kompozisyonu ve PPS kullanılarak sentezlenen latekslerin tane boyutu [E] ile düzgün azaldı (Şekil 6.1.9).

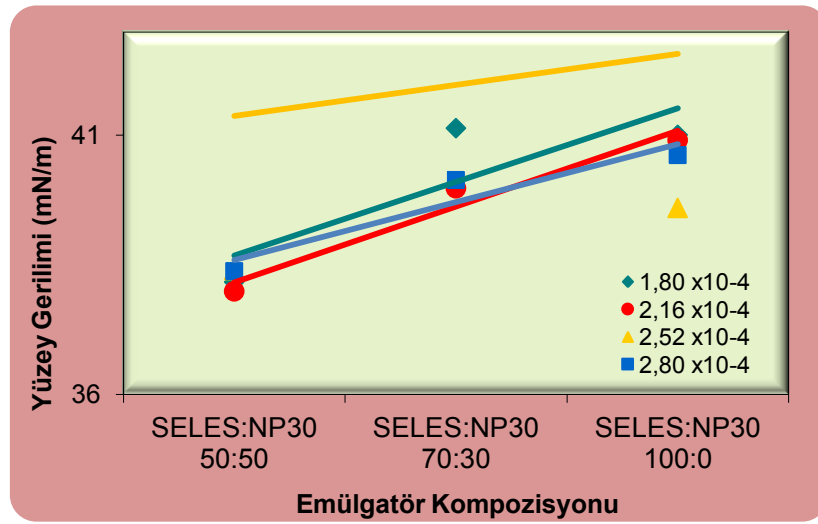
Bulunan sonuçlara göre tane boyutu düşürülmek isteniyorsa;

- a) Sentezde kullanılan emülgatör karışımındaki anyonik emülgatör yüzdesi arttırılmalı,
- b) Emülgatör molar konsantrasyonu $\sim 2,52$ mol/L kullanılmalı,
- c) Başlatıcı olarak PPS seçilmelidir.

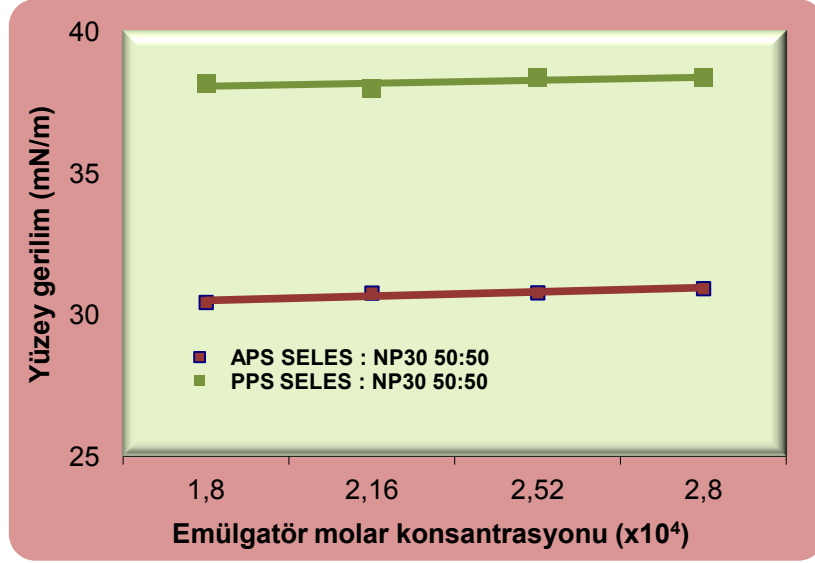
SELES ve PPS kullanılarak toplam 3,5 saatlik sabit reaksiyon süresinde sentezlenen latekslerin yüzey gerilimleri tensiyometre ile halka koparılması metodu yardımı ile belirlendi. Yüzey gerilimin toplam [E] ile değişimi Şekil 6.1.10 da, aynı [E]'nda üç farklı emülgatör kompozisyonu kullanılarak hazırlanan latekslerin yüzey gerilim - emülgatör kompozisyonu ilişkileri Şekil 6.1.11'de, başlatıcı farkı ise (50:50 SELES:NP30 emülgatör kompozisyonu için) Şekil 6.1.12'de verildi.



Şekil 6.1 10 SELES ve PPS ile Sentezlenen Latekslerin γ – [E] ilişkisi



Şekil 6.1 11 SELES ve PPS ile sentezlenen latekslerde γ – emulgator kompozisyonu ilişkisi.



Şekil 6.1 12 APS/PPS ile sentezlenen latekslerde γ -[E] ilişkisi

Bulunan yüzey gerilim sonuçlarına göre;

a) PPS kullanılan latekslerde tüm anyonik: noniyonik emülgatör kompozisyonları için artan [E] ile yüzey gerilimin arttığı görüldü. En yüksek yüzey gerilim değeri 70:30 anyonik:noniyonik emülgatör kompozisyonunda elde edildi (Şekil 6.1.10).

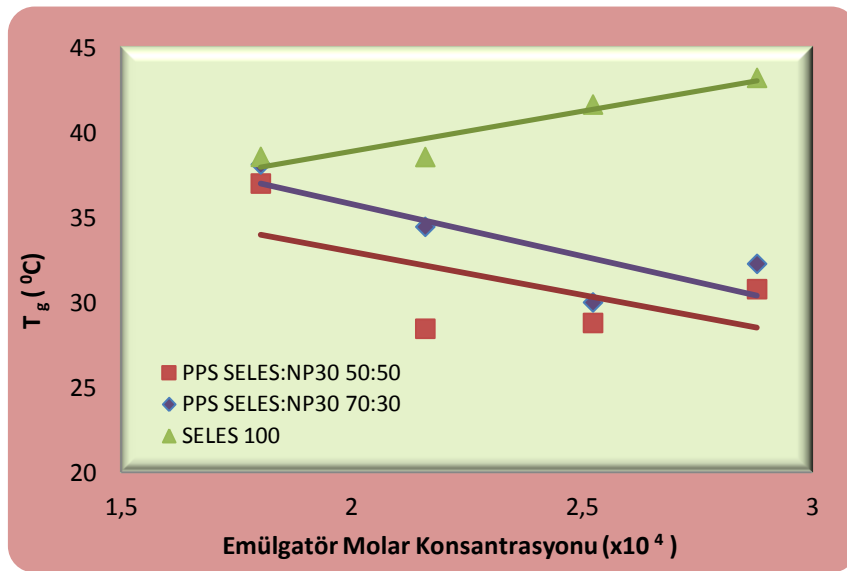
b) Elde edilen sonuçlar, APS ile sentezlenen VAc-ko-BuA latekslerinin yüzey gerilim verileri ile uyum gösterdi [16]. Anyonik: noniyonik emülgatör kompozisyonunun 100:0 olduğu latekslerde bu artışın daha belirgin olduğu görüldü. 50:50 ve 70:30 anyonik: noniyonik emülgatör kompozisyonlarında bulunan yüzey gerilim değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görüldü (Şekil 6.1.11). Sonuç olarak artan emülgatör konsantrasyonu ile yüzey gerilimin arttığı belirlendi.

c) En yüksek yüzey gerilim değerleri; 50:50 SELES:NP 30 emülgatör kompozisyonunda PPS kullanılarak sentezlenen latekslerde elde edildi. Bu emülgatörler ve verilen kompozisyonda bulunan yüzey gerilim değerleri, tüm emülgatör konsantrasyonları için (diğer emülgatör kompozisyonlarına oranla) birbirine oldukça yakın değerler verdi (Şekil 6.1.12).

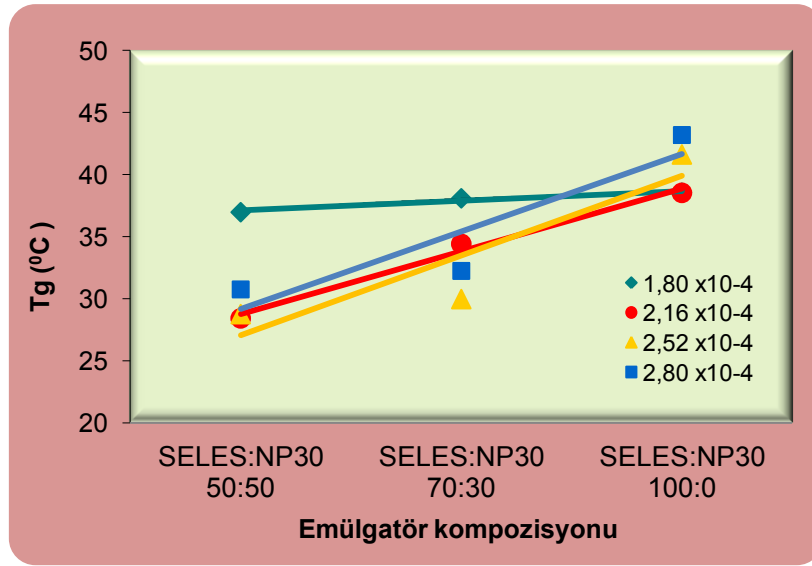
Bulunan sonuçlara göre, latekslerin son kullanım yeri ve kullanım amacı göz önünde tutularak yüzey gerilim düşürülmek isteniyorsa; lateksler APS ile, daha yüksek (daha yavaş ıslatma özelliği) yüzey gerilim isteniyorsa PPS ile sentezlenmelidir.

SELES ve PPS kullanılarak toplam 3,5 saatlik sabit reaksiyon süresinde sentezlenen latekslerin yüzey gerilimleri tensiyometre ile halka koparılması metodu yardımı ile belirlendi. Yüzey gerilimin toplam [E] ile değişimi Şekil 6.1.10 da, aynı [E]’nda üç farklı emülgatör kompozisyonu kullanılarak hazırlanan latekslerin yüzey gerilim - emülgatör kompozisyonu ilişkileri Şekil 6.1.11’de, başlatıcı farkı ise (50:50 SELES:NP30 emülgatör kompozisyonu için) Şekil 6.1.12’de verildi.

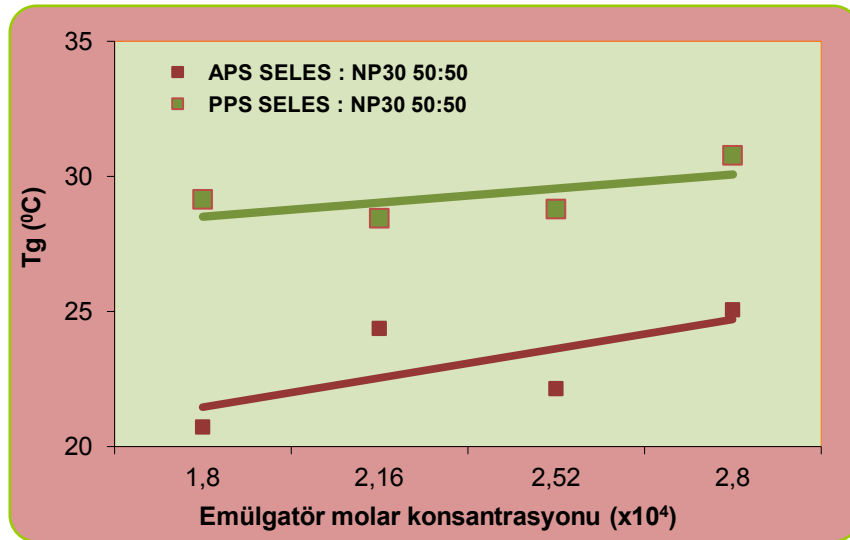
SELES ve PPS kullanılarak toplam 3,5 saatlik sabit reaksiyon süresinde sentezlenen latekslerden hazırlanan filmlerin DSC yardımı ile belirlenen T_g ’larının toplam [E] ile değişimi Şekil 6.1.13’de, aynı [E]’nda üç farklı emülgatör kompozisyonu kullanılarak hazırlanan latekslerin T_g - emülgatör kompozisyonu ilişkileri Şekil 6.1.14’de, başlatıcı farkı ise Şekil 6.1.15 ‘da verildi.



Şekil 6.1 13 SELES ve PPS ile sentezlenen latekslerde T_g -[E] ilişkisi.



Şekil 6.1 14 SELES ve PPS ile sentezlenen latekslerde T_g –Emülgatör kompozisyonu ilişkisi.



Şekil 6.1 15 Farklı başlatıcılarla sentezlenen latekslerin T_g - [E] ilişkisi.

Bulunan camsı geçiş sıcaklığı sonuçlarına göre;

a) PPS ile sentezlenen latekslerde [E]'nin artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının azaldığı görüldü. Sadece 100:0 anyonik:nonyonik kompozisyonda sentezlenen latekslerin farklı davrandığı ve artan [E]'yla camsı geçiş sıcaklıklarının arttığı görüldü. Anyonik:nonyonik

emülgatör karışımında, toplam emülgatör bileşimindeki anyonik emülgatör yüzdesinin azalmasıyla camısı geçiş sıcaklığının azaldığı belirlendi (Şekil 6.1.13).

b) PPS ile sentezlenen ve $[E]$ 'nin $1,8 \times 10^{-4}$ mol/L olduğu latekslerde; camısı geçiş sıcaklığının emülgatör kompozisyonundan bağımsız olduğu, hemen hemen değişmediği ($\sim$ sabit) görüldü. Diğer tüm emülgatör konsantrasyonlarında toplam emülgatör bileşiminde anyonik karakterin artması T_g 'ni arttırdı (Şekil 6.1.14).

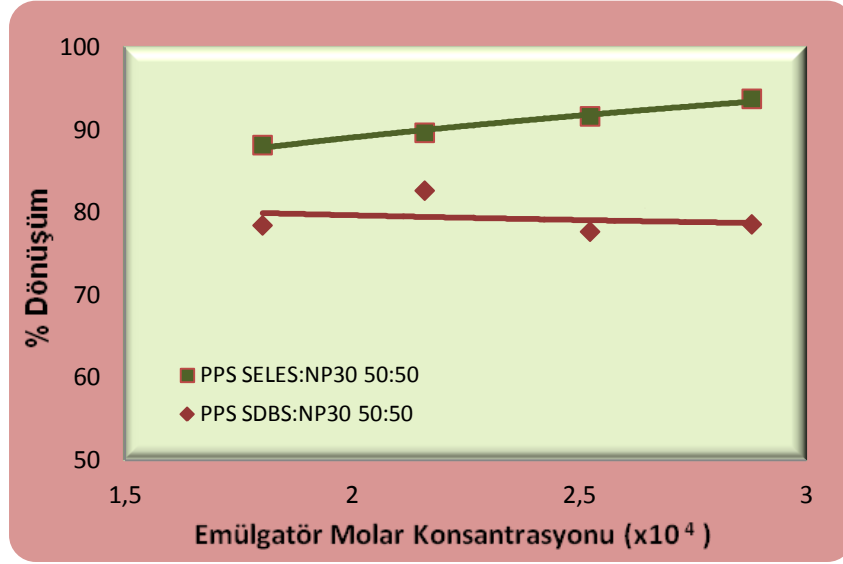
c) Başlatıcının camısı geçiş sıcaklığı üzerinde etkili olduğu ve sonuçları ciddi şekilde etkilediği, 50:50 SELES:NP30 emülgatör kompozisyonuna sahip latekslerde APS kullanıldığında daha düşük camısı geçiş sıcaklıkları elde edildiği, bu emülgatör kompozisyonu için her iki başlatıcın da benzer şekilde davrandığı ve artan $[E]$ ile T_g 'nin düzenli arttığı belirlendi (Şekil 6.1.15).

Bulunan sonuçlardan, iyi tanımlanmış su bazlı latekslerin sentezi için optimal polimerizasyon şartlarının belirlenmesinde yararlanıldı. Her iki başlatıcı için de 50:50 anyonik:nonyonik kompozisyonlu emülgatörlerin kullanılması ile sentezlenen latekslerin dönüşüm %si, viskozite ve özellikle T_g verilerinden, bu latekslerin artan $[E]$ ile sayılan özelliklerinin düzenli değiştiği ve bu latekslerin oldukça stabil olduğu (kararlılıklarını uzun süre koruduğu) belirlendi (Şekil 6.1.1, Şekil 6.1.4, Şekil 6.1.6, 6.1.13, Şekil 6.1.14, Şekil 6.1.15).

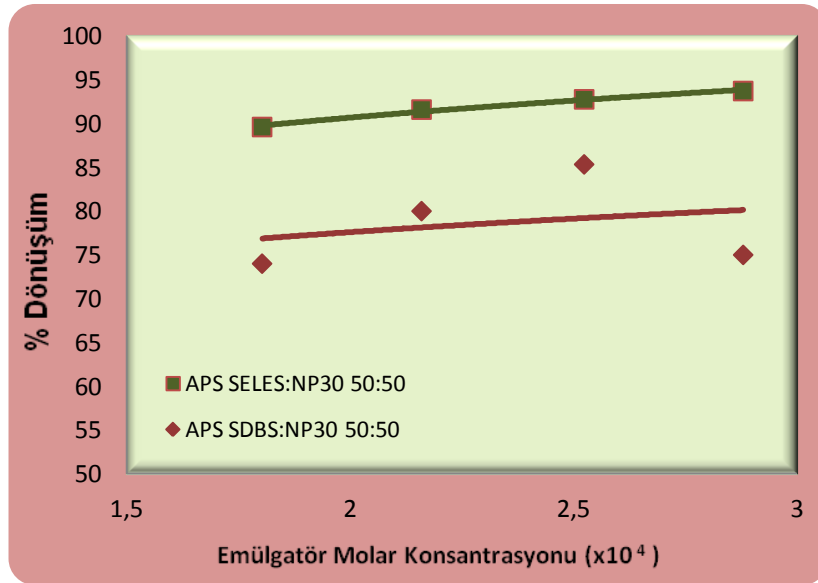
6.2. SDBS Kullanılarak Sentezlenen İyi Tanımlanmış Lateksler ve Filmlerinin Özellikleri

Bölüm 6.1'de belirtilen nedenlerle bu ikinci grup çalışmada sadece 50:50 anyonik:nonyonik emülgatör kompozisyonunda çalışıldı. Anyonik emülgatörün latekslerin özelliklerine etkilerinin belirlenmesi için SELES'e göre daha uzun zincire sahip Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat (SDBS) kullanılarak farklı başlatıcılarla iki seri halinde toplam 8 adet İyi Tanımlanmış Lateks'in (İTL) sentezi gerçekleştirildi. Anyonik emülgatör etkisinin daha iyi ortaya konması için SELES ile aynı emülgatör konsantrasyonunda çalışıldı. Bu latekslerin katı madde miktarı, % dönüşüm, Brookfield viskozitesi, tane boyutu ve yüzey gerilimleri belirlendi Ayrıca bu latekslerden hazırlanan filmlerin camısı

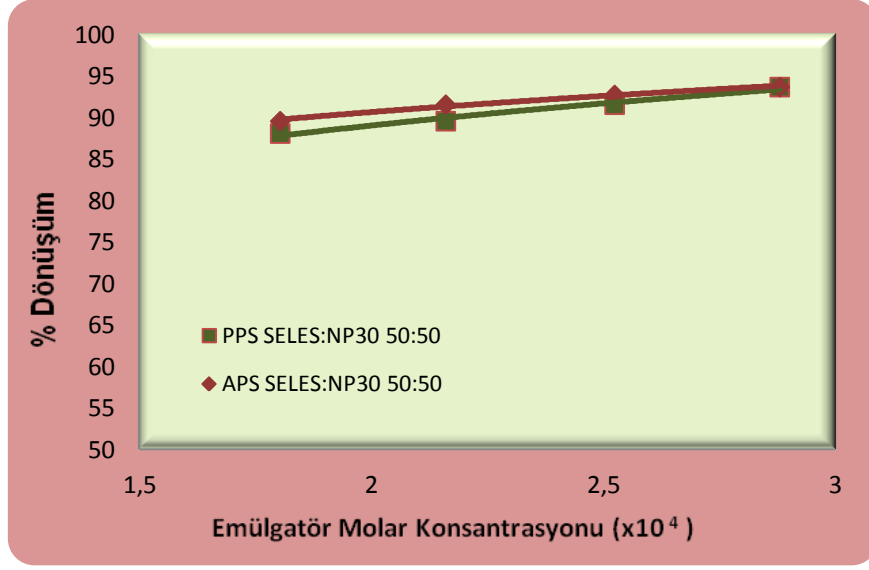
geçiş sıcaklıkları, minimum film oluşum sıcaklıkları, elektriksel iletkenlikleri ve temas açıları ölçüldü.



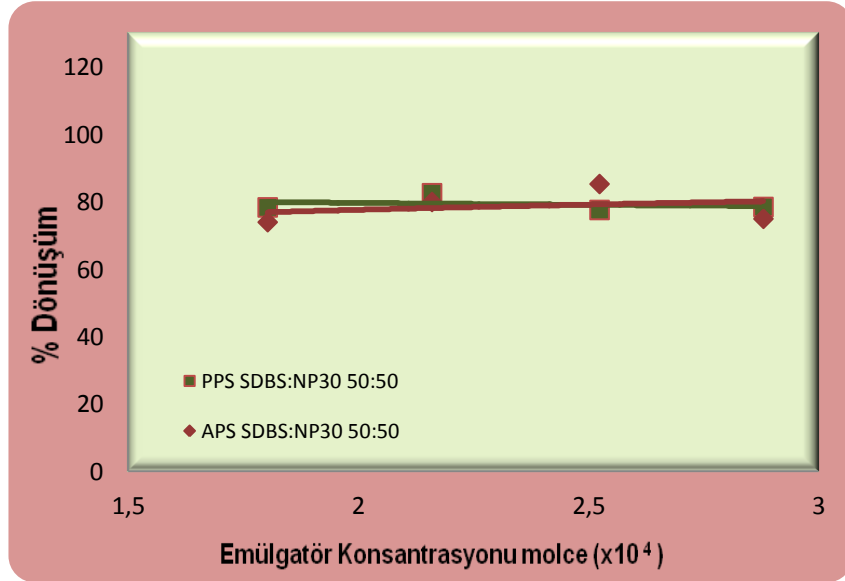
Şekil 6.2. 1 PPS ile sentezlenen latekslerin farklı anyonik emülgatörlerle % Dönüşüm-[E] ilişkisi



Şekil 6.2. 2 APS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin % Dönüşüm-[E] ilişkisi.



Şekil 6.2. 3 SELES ve farklı termal başlatıcılarla ile sentezlenen latekslerde elde edilen % dönüşüm-[E] ilişkisi.

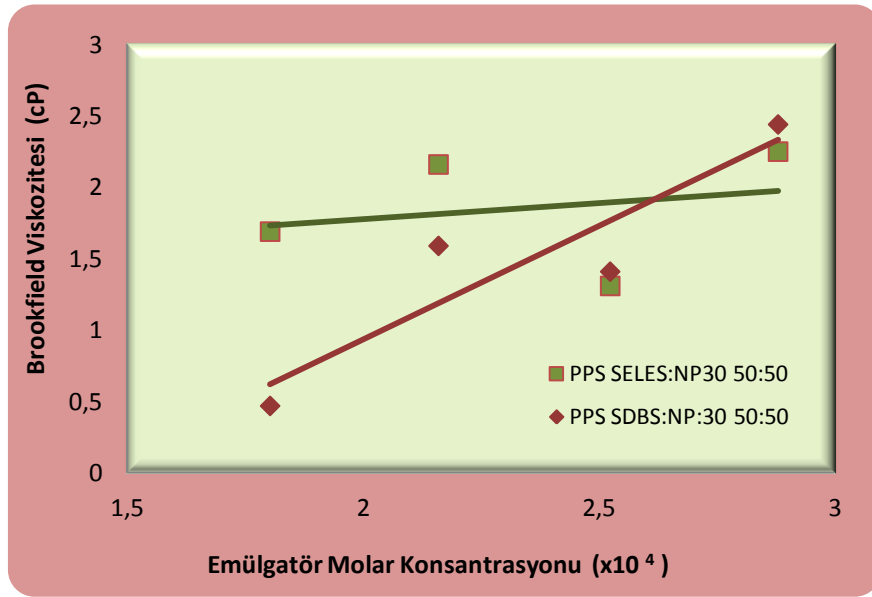


Şekil 6.2. 4 SDBS ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde elde edilen % Dönüşüm-[E] ilişkisi.

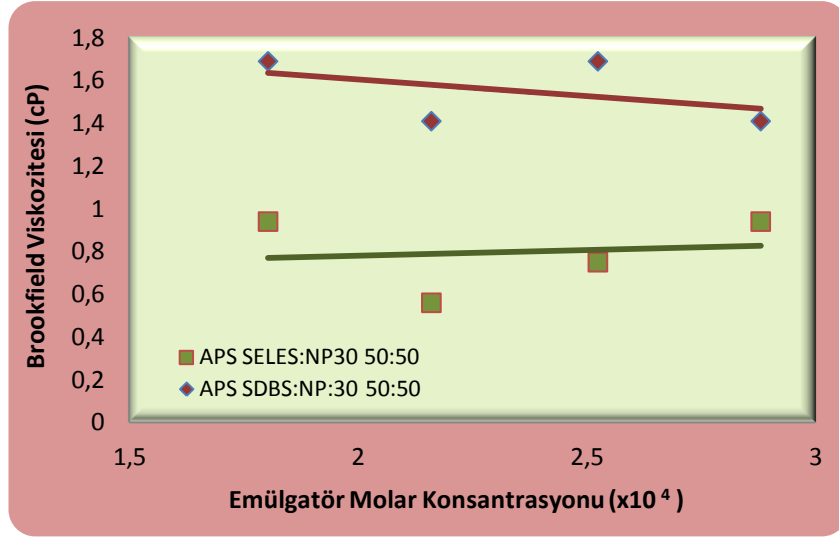
Başlatıcı olarak PPS kullanılan latekslerde anyonik emülgatör olarak SELES kullanıldığında, aynı toplam reaksiyon süresi ve sıcaklığında artan emülgatör konsantrasyonu ile % dönüşümün de arttığı ve SDBS kullanılan latekslere göre daha yüksek dönüşümlerin elde edildiği görüldü. Anyonik emülgatör olarak SELES'e göre

hidrofobik zincir uzunluğu fazla olan SDBS kullanıldığında ise artan emülgatör konsantrasyonunun % dönüşüm üzerinde fazla etkili olmadığı belirlendi (Şekil 6.2.1).

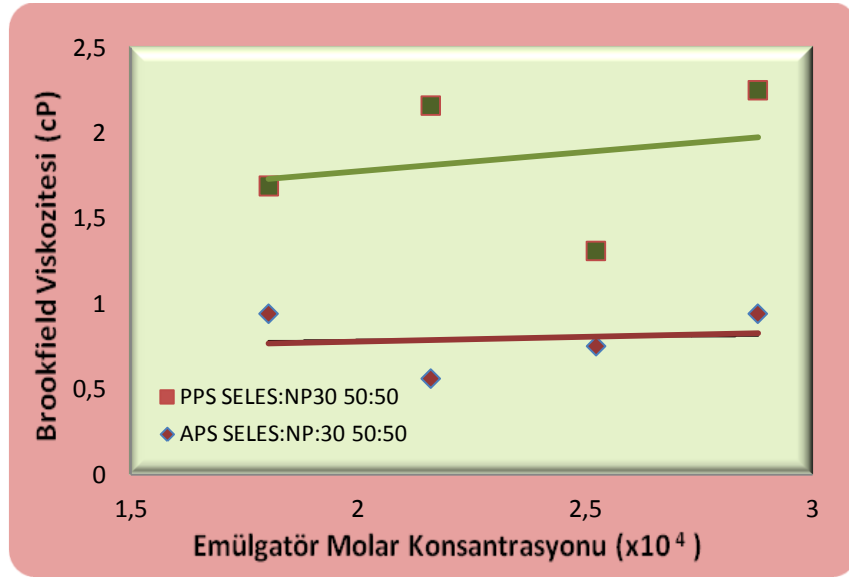
Başlatıcı olarak APS kullanılan latekslerde her iki anyonik emülgatör için % dönüşümün artan emülgatör konsantrasyonu ile arttığı ve en yüksek % dönüşümün SELES kullanılan latekslerde olduğu (Şekil 6.2.2), her iki anyonik emülgatör için termal başlatıcı değişiminin latekslerin % dönüşümü üzerinde etkili olmadığı belirlendi (Şekil 6.2.4).



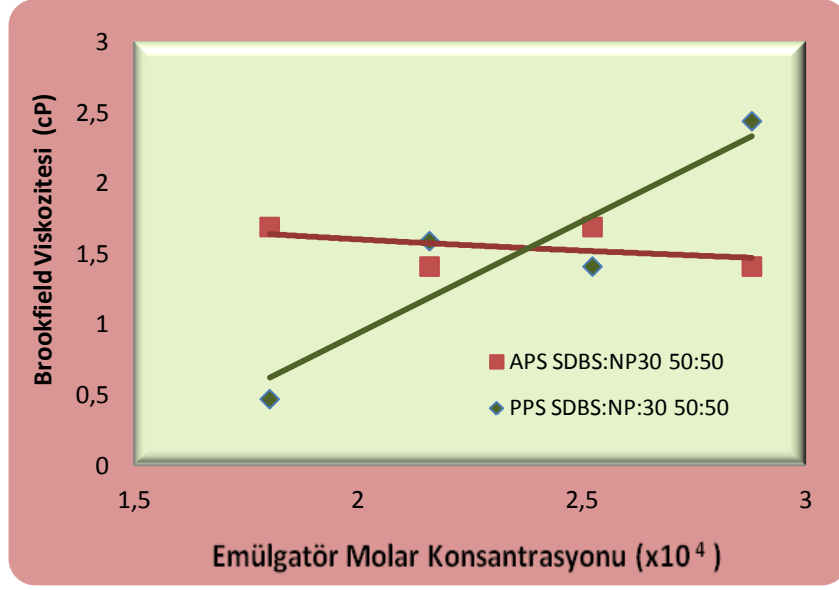
Şekil 6.2. 5 Farklı anyonik emülgatörler ve PPS ile sentezlenen latekslerin Brookfield viskozitesi - [E] ilişkisi



Şekil 6.2. 6 APS ile sentezlenen latekslerin farklı anyonik emülgatörlerle Brookfield viskozitesi -[E] ilişkisi.



Şekil 6.2. 7 Farklı termal başlatıcılar ve SELES ile sentezlenen latekslerde Brookfield viskozitesi - [E] ilişkisi.



Şekil 6.2. 8 Farklı termal başlatıcılar ve SDBS ile sentezlenen latekslerde Brookfield viskozitesi - [E] ilişkisi.

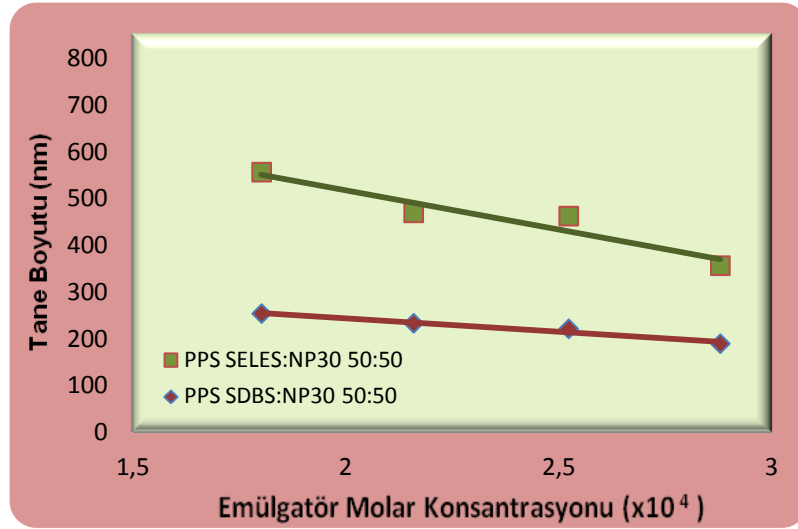
PPS kullanılarak sentezlenen latekslerde anyonik emülgatör olarak SELES ve SDBS kullanıldığında artan emülgatör konsantrasyonu ile Brookfield viskozitesinin de arttığı görüldü. Ancak SDBS kullanılan seride bu artışın daha belirgin olduğu görüldü. SELES ve SDBS kullanılan latekslerde $1,8 \times 10^{-4}$ mol/L emülgatör konsantrasyonunda Brookfield viskozitesi değerleri arasındaki fark açılırken artan konsantrasyonla bu farkın azaldığı ve $2,52 \times 10^{-4}$ mol/L ve üzerindeki emülgatör konsantrasyonlarında Brookfield viskozitesinin hemen hemen aynı olduğu görüldü (Şekil 6.2.5).

APS kullanılarak sentezlenen latekslerde ise her iki anyonik emülgatör için emülgatör konsantrasyonundaki artışın Brookfield viskozitesi üzerinde pek etkili olmadığı görüldü. Bununla beraber anyonik emülgatör olarak SDBS kullanıldığında daha yüksek Brookfield viskoziteleri elde edildi Şekil (6.2.6).

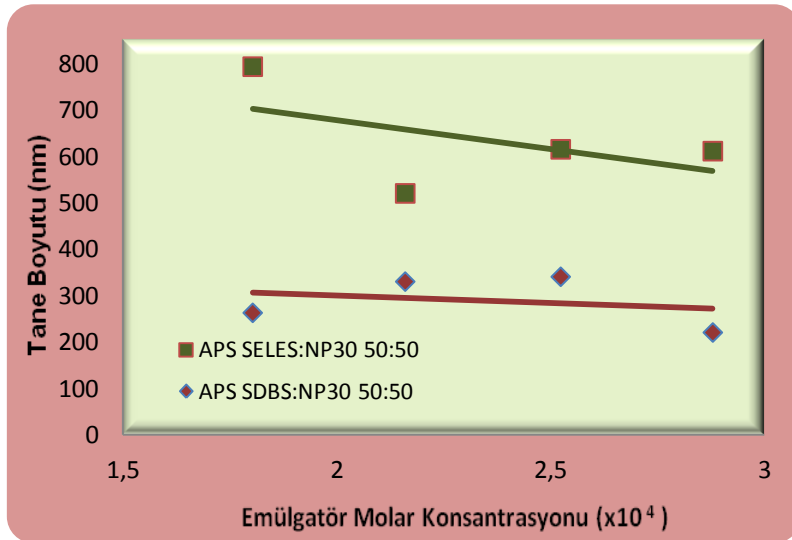
SELES kullanılarak sentezlenen latekslerde başlatıcı olarak APS kullanıldığında daha düşük Brookfield viskoziteleri elde edildi. Artan emülgatör konsantrasyonu ile her iki başlatıcı için de Brookfield viskozitesinin arttığı görüldü. Her iki başlatıcı için toplam emülgatör konsantrasyonunun $2,52 \times 10^{-4}$ mol/L olduğu durumda Brookfield viskozitelerinin birbirine en yakın değeri verdiği tespit edildi (Şekil 6.2.7).

SDBS kullanılarak sentezlenen latekslerde başlatıcı olarak APS kullanıldığında artan emülgatör konsantrasyonu ile Brookfield viskozitesi çok hafif bir azalma göstermiştir.

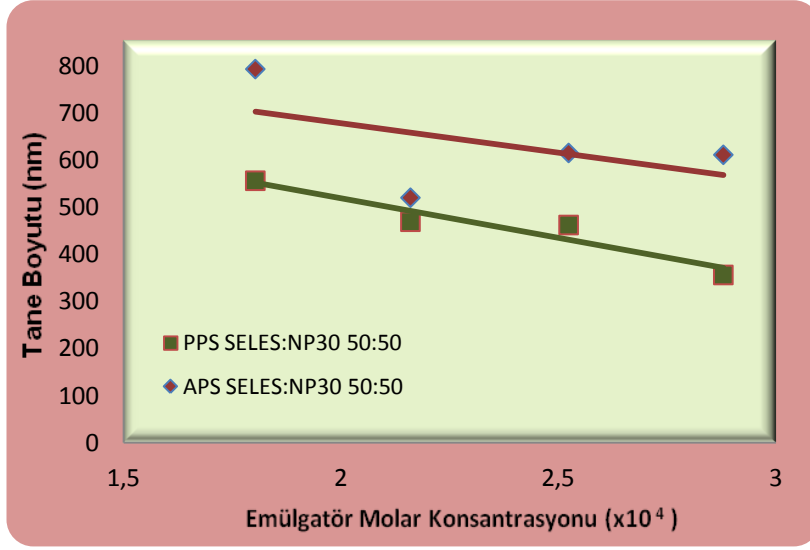
Başlatıcı olarak PPS kullanılan latekslerde ise artan emülgatör konsantrasyonu ile Brookfield viskozitesinde keskin bir artış gözlemlenmiştir. $2,16 \times 10^{-4}$ ve $2,52 \times 10^{-4}$ mol/L emülgatör konsantrasyonlarında APS ve PPS başlatıcıları için Brookfield viskoziteleri birbirlerine çok yakın değerler almıştır (Şekil 6.2.8).



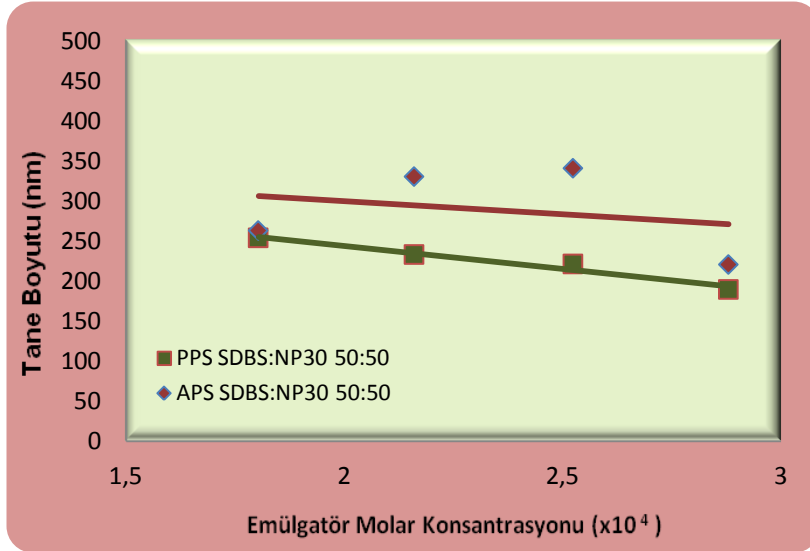
Şekil 6.2. 9 PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin tane boyutu - [E] ilişkisi.



Şekil 6.2. 10 APS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin tane boyutu - [E] ilişkisi.



Şekil 6.2. 11 SELES ve farklı başlatıcılar ile sentezlenen latekslerin tane boyutu -[E] ilişkisi.



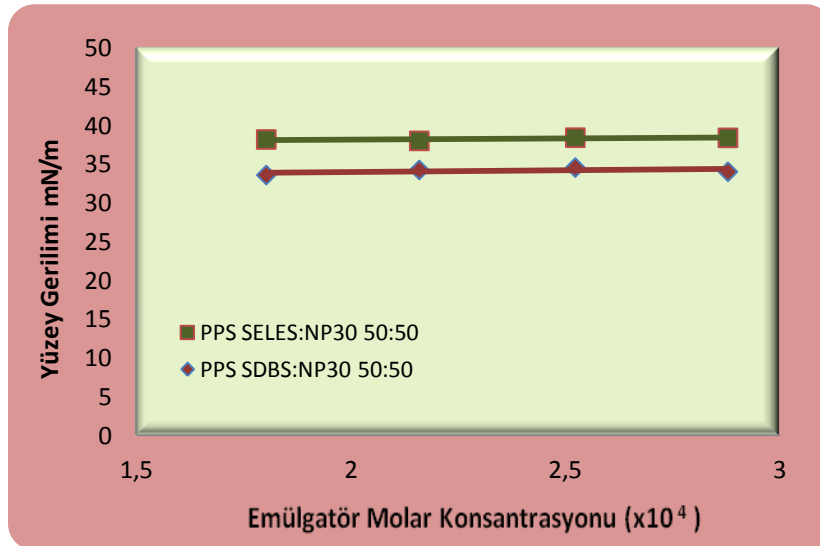
Şekil 6.2. 12 SDBS ile sentezlenen latekslerde farklı başlatıcılarla Tane boyurtu -[E] ilişkisi.

PPS ile sentezlenen latekslerde her iki anyonik emülgatör için artan emülgatör konsantrasyonu ile tane boyutunun azaldığı görüldü (Şekil 6.2.9). En düşük tane boyutu SDBS ile sentezlenen seride elde edildi.

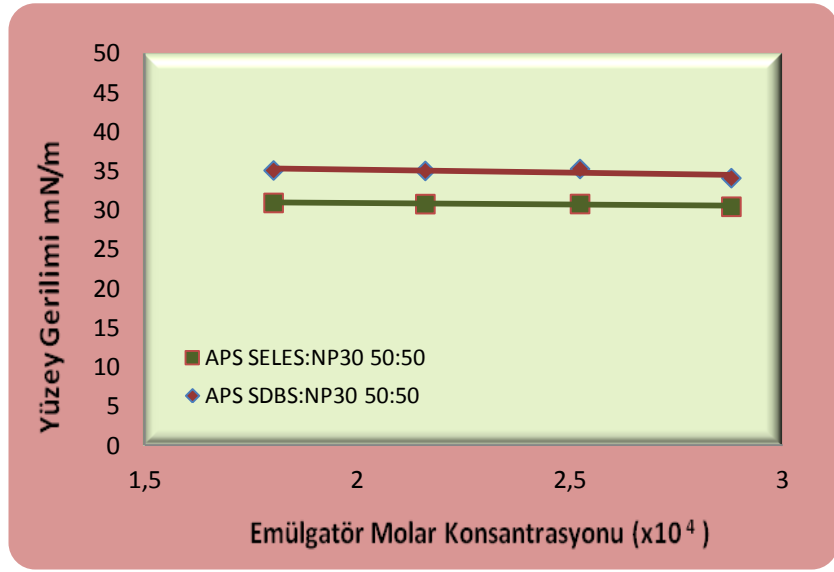
APS ile sentezlenen latekslerde de PPS ile sentezlenen latekslere paralel sonuçlar elde edildi. Bu latekslerde de artan emülgatör konsantrasyonu ile tane boyutunun azaldığı görüldü (Şekil 6.2.10). En düşük tane boyutu SDBS ile sentezlenen seride elde edildi.

SELES kullanılan latekslerde her iki başlatıcı için de artan emülgatör konsantrasyonu ile tane boyutunun düzenli bir şekilde azaldığı ve PPS kullanılarak sentezlenen latekslerin tane boyutunun APS kullanılan seriye göre daha düşük olduğu tespit edildi (Şekil 6.2.11).

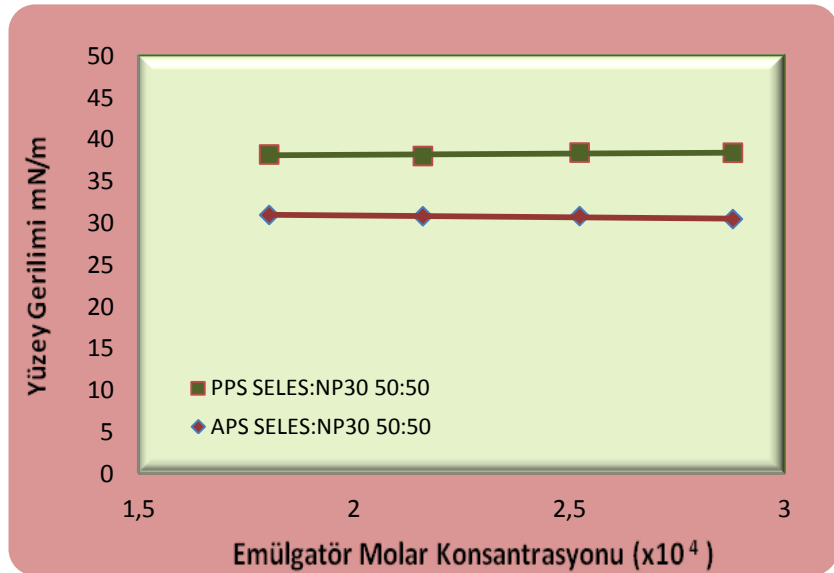
SDBS kullanılan latekslerde her iki başlatıcı için de artan emülgatör konsantrasyonu ile tane boyutunun düzenli bir şekilde azaldığı ve PPS kullanılarak sentezlenen latekslerin tane boyutunun APS kullanılan seriye göre daha düşük olduğu tespit edildi. Ayrıca emülgatör konsantrasyonunun $2,16 \times 10^{-4}$ ve $2,52 \times 10^{-4}$ mol/L olduğu latekslerde APS ve PPS kullanılan latekslerin tane boyutunun aynı oranda arttığı ve PPS kullanılan seride artan emülgatör konsantrasyonu ile tane boyutu değişiminin daha düzgün olduğu görüldü. APS kullanılan latekslerde ise en düşük ve en yüksek konsantrasyonlarda tane boyutunun PPS kullanılan latekslerle çok yakın değerler aldığı görüldü (Şekil 6.2.12).



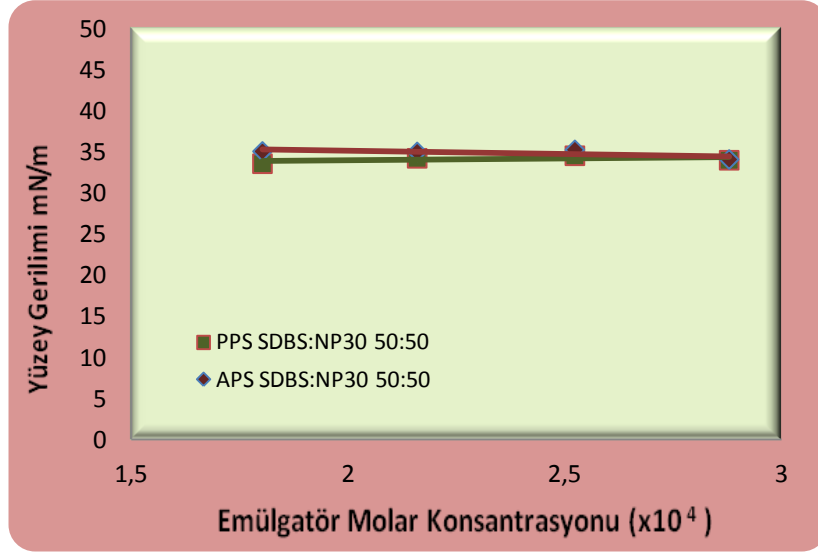
Şekil 6.2. 13 PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin γ - [E] ilişkisi



Şekil 6.2. 14 APS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin γ - [E] ilişkisi.



Şekil 6.2. 15 SELES ve farklı başlatıcılar ile sentezlenen latekslerin γ -[E] ilişkisi.



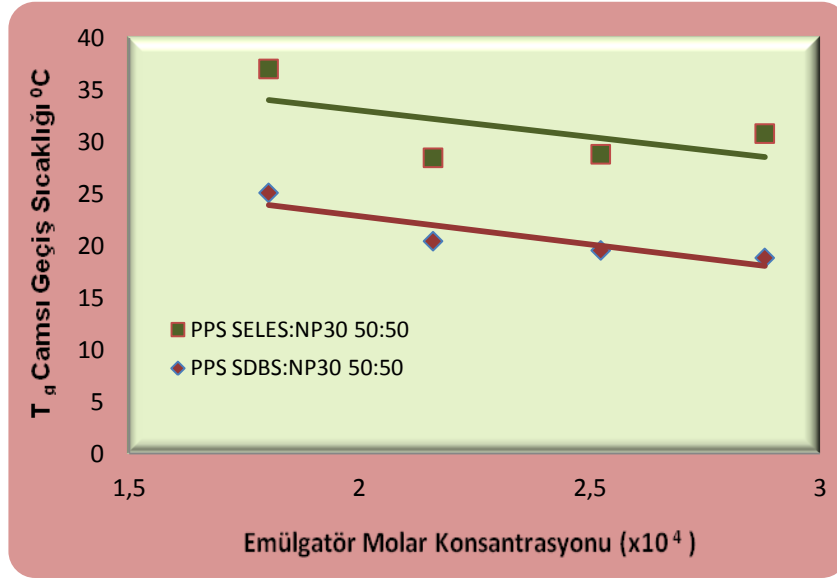
Şekil 6.2. 16 SDBS ve farklı başlatıcılar ile sentezlenen latekslerin γ - [E] ilişkisi.

PPS ile sentezlenen latekslerde artan emülgatör konsantrasyonunun her iki anyonik emülgatör için yüzey gerilimi hafif bir artış göstermekle beraber fazla etkili olmadığı görüldü. SDBS ile sentezlenen latekslerin yüzey gerilimlerinin SELES ile sentezlenen latekslere göre daha düşük olduğu görüldü (Şekil 6.2.3).

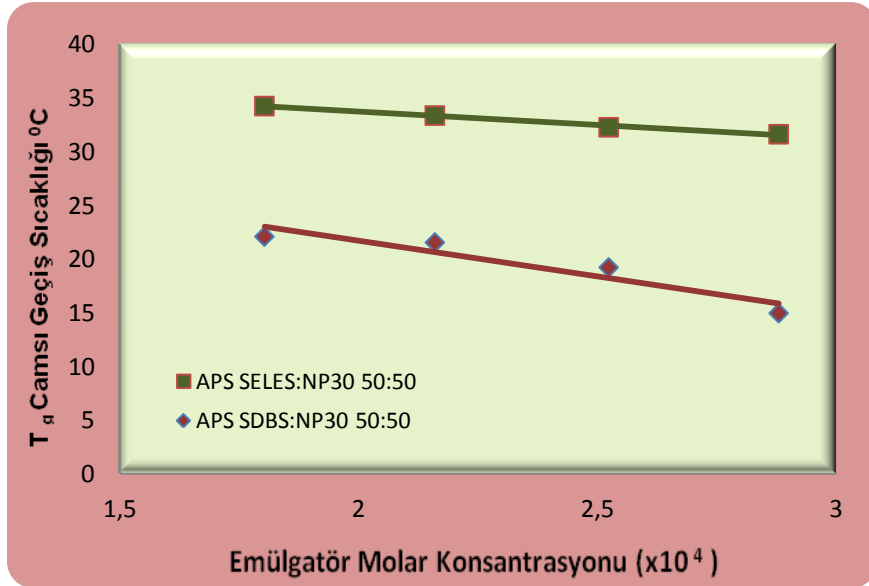
APS ile sentezlenen latekslerde her iki anyonik emülgatör türünde artan emülgatör konsantrasyonu ile yüzey geriliminde hafif bir azalma olmakla beraber fazla etkisi olmadığı görüldü. Her iki anyonik emülgatörün kullanıldığı latekslerin yüzey gerilimleri birbirlerine yakın olsada SELES kullanılan latekslerin yüzey gerilimlerinin SDBS kullanılan latekslere göre daha düşük olduğu görüldü (Şekil 6.2.14).

SELES ile sentezlenen latekslerde başlatıcı farkının yüzey gerilimi üzerinde etkili olduğu, APS ile sentezlenen latekslerin yüzey geriliminin daha düşük olduğu görüldü. Ayrıca her iki başlatıcı için yüzey geriliminin emülgatör konsantrasyonundan bağımsız olduğu görüldü (Şekil 6.2.15).

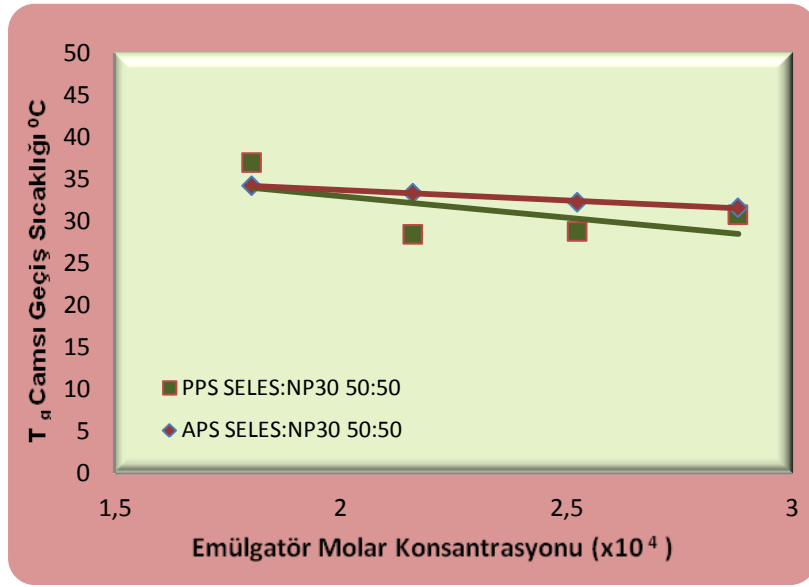
SDBS ile sentezlenen latekslerin yüzey gerilimlerinin başlatıcı türünden ve emülgatör konsantrasyonundan bağımsız olduğu tespit edildi (Şekil 6.2.16).



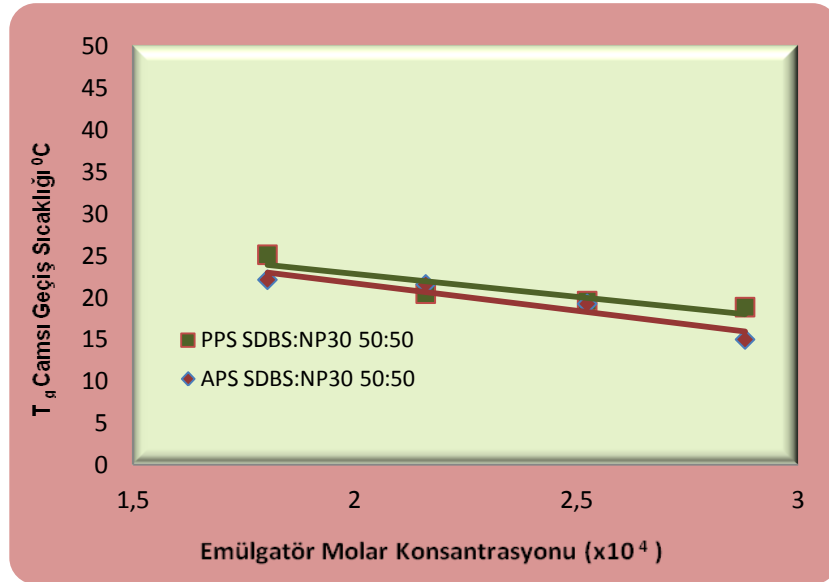
Şekil 6.2. 17 PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin T_g - [E] ilişkisi



Şekil 6.2. 18 APS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin T_g -[E] ilişkisi.



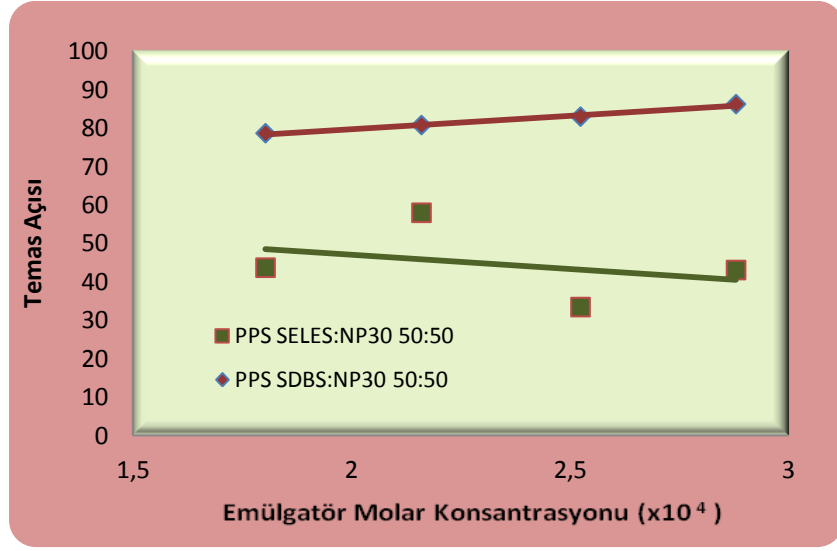
Şekil 6.2. 19 SELES ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde T_g -[E] ilişkisi.



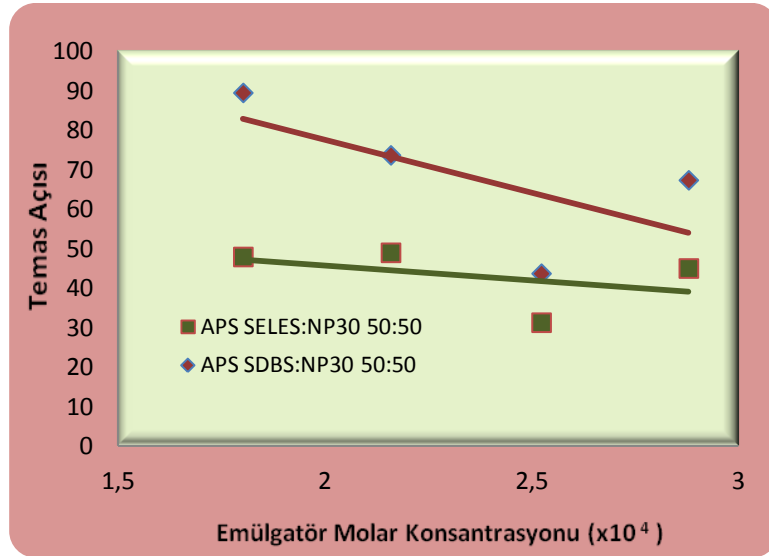
Şekil 6.2. 20 SDBS ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde T_g -[E] ilişkisi.

PPS ve APS ile sentezlenen latekslerde T_g 'nin artan emülgatör konsantrasyonu ile azaldığı ve SDBS kullanılan latekslerin T_g lerinin SELES kullanılan latekslere göre daha düşük olduğu görüldü (Şekil 6.17, şekil 6.18)

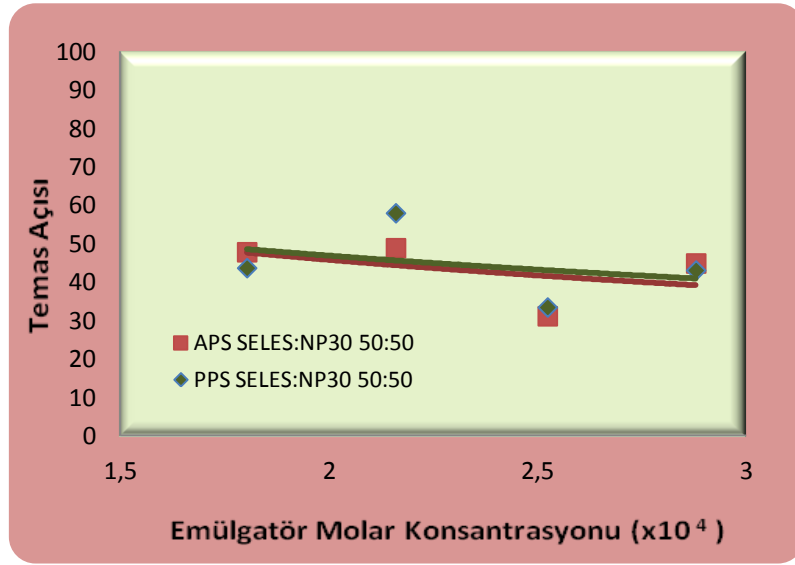
SELES ve SDBS kullanılarak sentezlenen latekslerde başlatıcı farkının T_g üzerinde etkili olmadığı görüldü. Ancak her iki başlatıcı ve anyonik emülgatör için artan emülgatör konsantrasyonunun T_g 'yi azalttığı tespit edildi (Şekil 6.2.19, şekil 6.2.20).



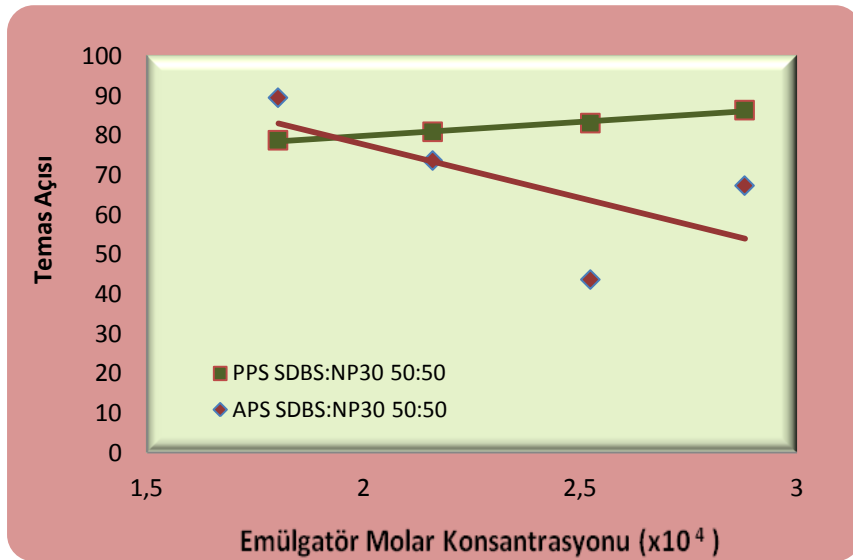
Şekil 6.2. 21 PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin θ - [E] ilişkisi



Şekil 6.2. 22 APS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin θ - [E] ilişkisi.



Şekil 6.2. 23 SELES ve farklı termal başlatıcılarla sentezlenen latekslerde θ - [E] ilişkisi.



Şekil 6.2. 24 SDBS ve farklı termal başlatıcılarla sentezlenen latekslerde θ - [E] ilişkisi.

PPS ile sentezlenen latekslerde anyonik emülgatör olarak SELES kullanıldığında artan emülgatör konsantrasyonuyla temas açısının küçüldüğü, SDBS kullanıldığında ise artan

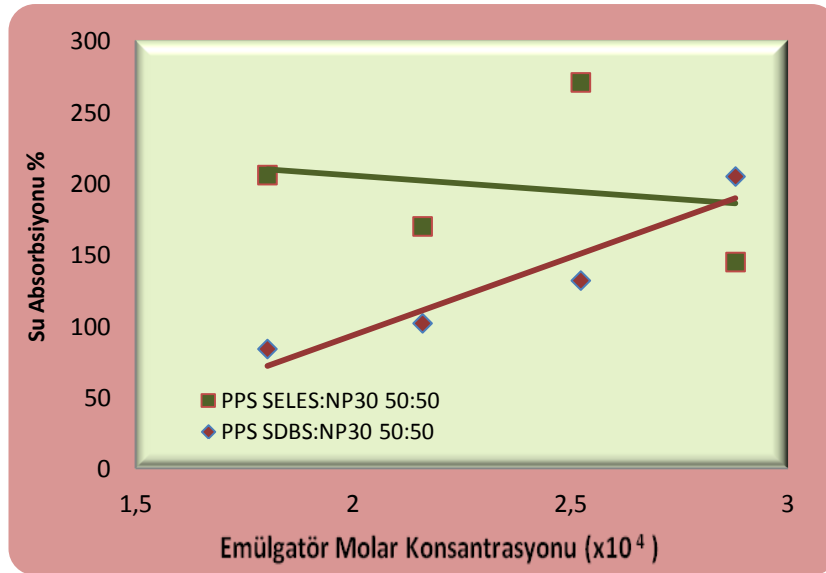
emülgatör konsantrasyonu ile temas açısının büyüdüğü görüldü. SDBS ile sentezlenen latekslerin temas açılarının daha büyük olduğu bununla beraber daha düzgün bir dağılım gösterdiği görüldü (Şekil 6.2.21).

APS ile sentezlenen latekslerde her iki anyonik emülgatör için de artan emülgatör konsantrasyonu ile temas açısının azaldığı ve PPS ile sentezlenen latekslerde olduğu gibi SDBS ile sentezlenen latekslerin temas açılarının daha büyük olduğu görüldü (Şekil 6.2.22)

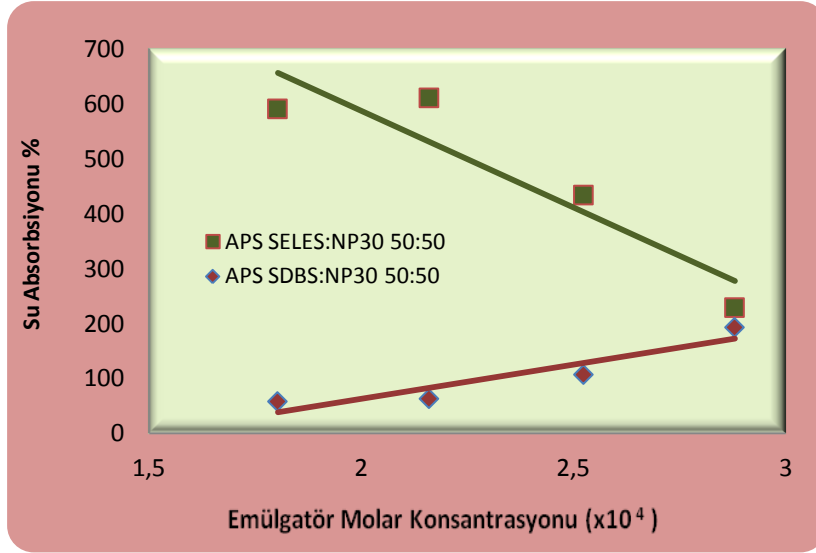
SELES kullanılan latekslerde temas açısının başlatıcıdan bağımsız olduğu ve artan emülgatör konsantrasyonu ile hafif bir azalma gösterdiği tespit edildi (Şekil 6.2.23).

SDBS kullanılan latekslerde ise başlatıcı olarak PPS kullanıldığında artan emülgatör konsantrasyonu ile temas açısının büyüdüğü ve APS kullanılan latekslere göre daha düzgün bir dağılım gösterdiği tespit edildi. Buna karşılık APS kullanılan latekslerde artan emülgatör konsantrasyonu ile temas açısının küçüldüğü görüldü (Şekil 6.2.24).

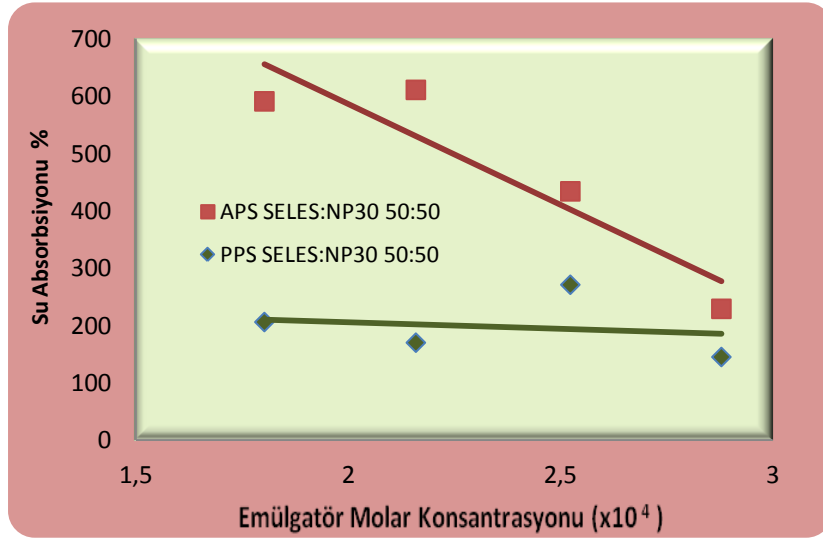
SELES ile sentezlenen latekslerin her iki başlatıcı türünde de en düşük temas açısına sahip olduğu görüldü.



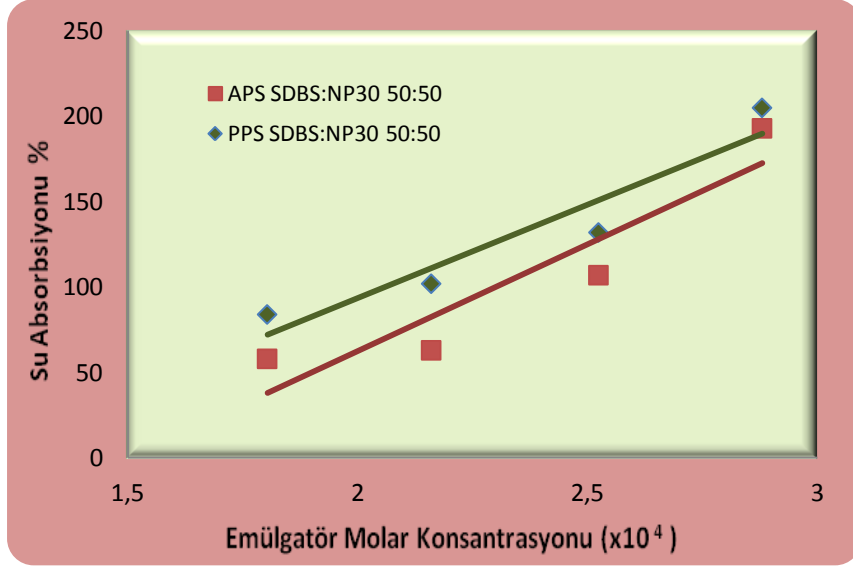
Şekil 6.2. 25 PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerin su absorpsiyonu % -[E] ilişkisi



Şekil 6.2. 26 APS ve farklı anyonik emülgatörlerle ile sentezlenen latekslerin su absorpsiyonu %-[E] ilişkisi.



Şekil 6.2. 27 SELES ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde su absorpsiyonu %-[E] ilişkisi.

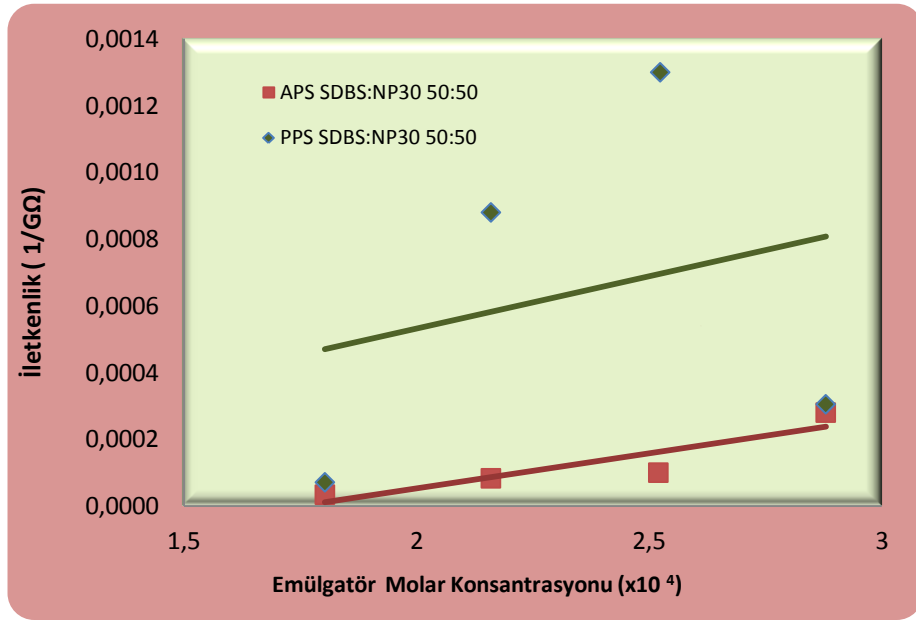


Şekil 6.2. 28 SDBS ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde su absorpsiyonu %-[E] ilişkisi.

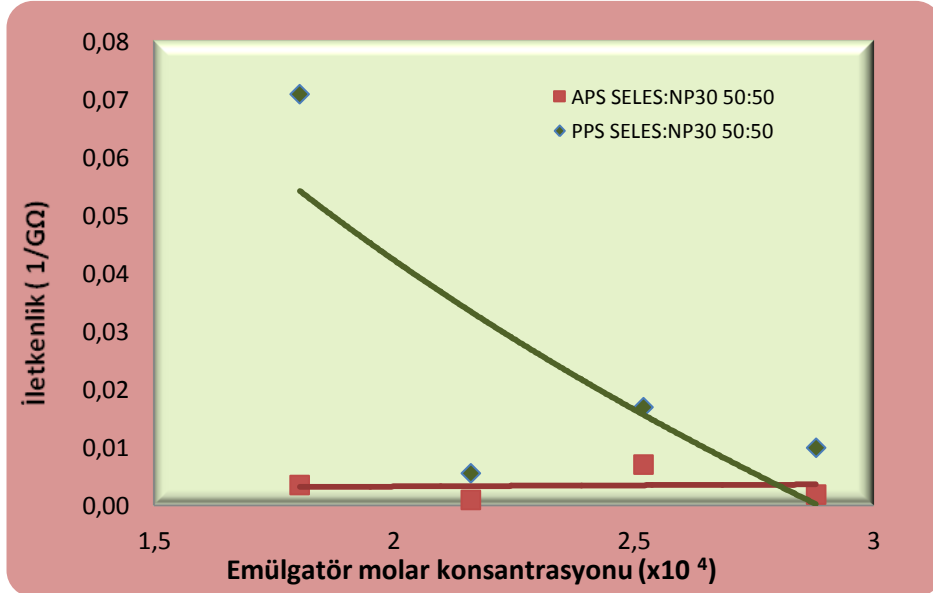
Her iki başlatıcı türü için SELES kullanılan latekslerde artan emülgatör konsantrasyonu ile Su absorpsiyon % si azalırken SDBS kullanılan latekslerde su absorpsiyon % sinini arttığı görüldü. SDBS kullanılarak sentezlenen latekslerin su absorpsiyonu daha düşükken SELES kullanılan latekslerin su absorpsiyonunun yüksek olduğu özellikle başlatıcı olarak APS nin kullanıldığı latekslerde su absorpsiyon % sinin çok daha fazla yükseldiği görüldü (Şekil 6.2.25, şekil 6.2.26).

SELES kullanılan latekslerde başlatıcı olarak PPS kullanıldığında su absorpsiyon % sinin fazla değişmediği bununla beraber başlatıcı olarak APS kullanılan latekslerde artan emülgatör konsantrasyonu ile su absorpsiyon % sinin hızla azaldığı görüldü. $2,8 \times 10^{-4}$ mol/L emülgatör konsantrasyonu için su absorpsiyon % değerleri birbirine çok yakın bulunurken $1,8 \times 10^{-4}$ emülgatör konsantrasyonunda bu farkın çok azaldığı görüldü (Şekil 6.2.27).

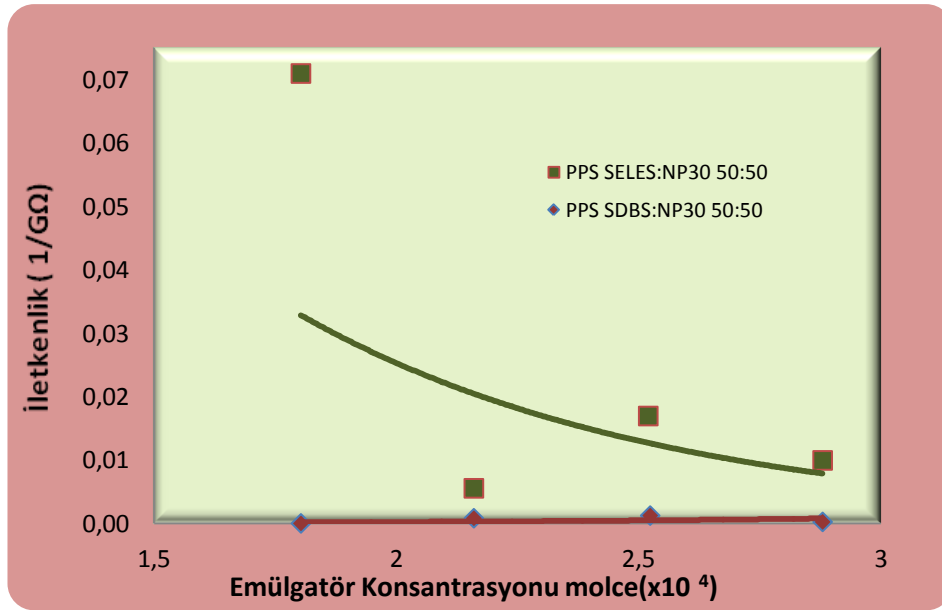
SDBS ile sentezlenen latekslerde her iki başlatıcı için emülgatör konsantrasyonunun artması su absorpsiyon % sinin de artmasına neden oldu PPS ile sentezlenen latekslerin su absorpsiyon % lerinin daha yüksek olduğu görüldü. SELES ile sentezlenen latekslerin aksine SDBS ile sentezlenen latekslerin su absorpsiyon % lerinin birbirine daha yakın olduğu tespit edildi (Şekil 6.2.28).



Şekil 6.2. 29 SDBS ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerin iletkenlik-[E] ilişkisi



Şekil 6.2. 30 SELES ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerin iletkenlik - [E] ilişkisi.

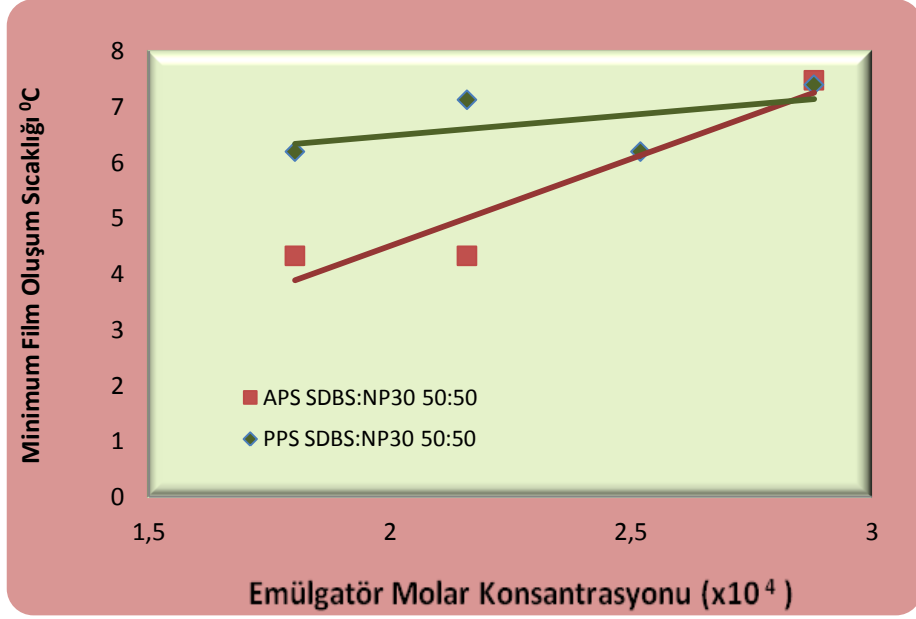


Şekil 6.2. 31 PPS ve farklı anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerde iletkenlik - [E] ilişkisi.

SDBS ile sentezlenen latekslerde başlatıcının iletkenlik üzerine etkili olduğu görüldü. PPS ile sentezlenen latekslerin iletkenliklerinin APS ile sentezlenen latekslere göre daha yüksek olduğu ve her iki başlatıcı için artan emülgatör konsantrasyonu ile iletkenliğin arttığı görüldü (Şekil 6.2.29).

SELES ile sentezlenen latekslerde başlatıcının iletkenlik üzerine etkili olduğu görüldü. PPS ile sentezlenen latekslerin iletkenliklerinin APS ile sentezlenen latekslere göre iletkenliklerinin daha yüksek olduğu tespit edildi. PPS ile sentezlenen latekslerin iletkenlikleri artan emülgatör konsantrasyonu ile azalırken APS ile sentezlenen latekslerde hafif bir artış olduğu görüldü (Şekil 6.2.30).

PPS ile sentezlenen latekslerde anyonik emülgatör olarak SDBS kullanıldığında iletkenliğin emülgatör konsantrasyonundan bağımsız olduğu görülürken SELES kullanıldığında iletkenliğin SDBS kullanılan latekslere göre daha yüksek olduğu ve artan emülgatör konsantrasyonu ile iletkenliğin azaldığı tespit edildi (Şekil 6.2.31).



Şekil 6.2. 32 SDBS ve farklı termal başlatıcılar ile sentezlenen latekslerde MFFT - [E] ilişkisi.

SDBS ile sentezlenen latekslerin MFFT leri ölçüldü. Her iki başlatıcı için artan emülgatör konsantrasyonu ile MFFT'nin de arttığı görüldü. Düşük emülgatör konsantrasyonlarında APS ve PPS ile sentezlenen latekslerin MFFT leri arasında fark olduğu APS ile sentezlenen latekslerin MFFT lerinin daha düşük olduğu artan emülgatör konsantrasyonu ile MFFT değerlerinin arttığı görüldü. APS ile sentezlenen latekslerde bu artışın daha keskin olduğu ve emülgatör konsantrasyonu arttıkça her iki başlatıcı ile sentezlenen latekslerin MFFT değerlerinin birbirlerine yaklaştığı $2,8 \times 10^{-4}$ mol/L konsantrasyonda birbirlerine eşit olduğu görüldü (Şekil 6.2.32)

Sentezlenen bu serilerin içinden iyi tanımlanmış 2 adet lateks seçilerek öncelikle elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi için sentez esnasında belli oranda SnO_2 katmak sureti ile 2 adet lateks daha sentezlendi. En son aşamada ise iyi tanımlanmış ve elektriksel iletkenliği arttırılmış bu 2 lateksin koloidal, bu latekslerden elde edilen filmleri termal yüzey ve elektriksel özellikleri incelendi. Sonuçta iyi tanımlanmış lateksler üzerine koruyucu koloidin etkisini tespit etmek amacıyla en uygun bulunan iyi tanımlanmış latekslerle aynı formülasyona sahip sadece koruyucu koloid olarak Amol yerine PVOH'ün kullanıldığı 2 adet lateks sentezlenip koruyucu koloid etkisi incelendi. Sonuçlar Bölüm 6.3'de verildi.

6.3 İletkenlikleri Arttırılmış Lateksler

Yapılan tüm çalışmalar ışığında en uygun emülgatör konsantrasyonu olan $2,16 \times 10^{-4}$ ve $2,52 \times 10^{-4}$ mol/L için latekslerden elde edilen filmlerin iletkenlikleri dikkate alındığında SDBS ile sentezlenen latekslerin iletkenliklerinin SELES ile sentezlenen latekslerden daha düşük olduğu görüldü (Çizelge 6.1).

Çizelge 6. 1 SDBS ve SELES ile sentezlenen latekslerden elde edilen filmlerin iletkenlikleri.

Anyonik emülgatör	Başlatıcı	[E] ($\times 10^4$) (mol/L)	iletkenlik (1/GΩ)
SDBS	APS	2,16	0,000083
SDBS	APS	2,52	0,000100
SDBS	PPS	2,16	0,000880
SDBS	PPS	2,52	0,001300
SELES	APS	2,16	0,001000
SELES	PPS	2,16	0,005600
SELES	APS	2,52	0,007100
SELES	PPS	2,52	0,017000

Başlatıcılar açısından bakıldığında ise PPS ile sentezlenen latekslerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin APS ile sentezlenen latekslerden elde edilen filmlere göre daha iyi olmakla beraber düzgün bir dağılım göstermediği görüldü (Şekil 6.2.29, şekil 6.2.30). Bu nedenle iletkenliğin SnO₂ ilavesi ile değişimini incelemek üzere %1 oranında SnO₂, anyonik emülgatör olarak SELES, başlatıcı olarak APS nin kullanıldığı $2,16 \times 10^{-4}$ ve $2,52 \times 10^{-4}$ mol/L konsantrasyonlarında 2 adet lateks sentezlendi. Sonuçlar Çizelge 6.2’de gösterildi.

Çizelge 6. 2 SnO₂ ilave edilerek sentezlenen latekslerden elde edilen filmlerin iletkenlikleri .

İletkenlik artışı için ilave edilen katkı	Anyonik emülgatör	[E] ($\times 10^4$) (mol/L)	iletkenlik (1/GΩ)
SnO ₂	SELES	2,16	0,017857
SnO ₂	SELES	2,52	0,012048

Çizelge 6.1 ve çizelge 6.2’de görüldüğü gibi SnO₂ ilavesinin iletkenliği yaklaşık %17 oranında arttırdığı görüldü.

Koruyucu koloidin iletkenlik ve diğer özellikler üzerine etkisini incelemek amacıyla SnO₂ ilave edilerek iletkenlikleri arttırılmış latekslerle aynı reçeteye sahip koruyucu kolloid olarak Amol yerine PVOH'ın (5:88+18:88) kullanıldığı 2 adet lateks daha sentezlendi. Sentezlenen bu latekslerden elde edilen filmlerin iletkenlikleri Amol kullanılarak sentezlenen latekslerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.3'de verildi.

Çizelge 6. 3 Koruyucu kolloidin latekslerin iletkenliği üzerine etkisi

İletkenlik artışı için ilave edilen katkı	Anyonik emülgatör	Koruyucu Kolloid	[E] (x10 ⁴) (mol/L)	İletkenlik (1/GΩ)
SnO ₂	SELES	Amol	2,16	0,017857
SnO ₂	SELES	Amol	2,52	0,012048
SnO ₂	SELES	PVOH	2,16	0,039216
SnO ₂	SELES	PVOH	2,52	0,050000

Çizelge 6.3'de görüldüğü gibi koruyucu kolloid olarak PVOH (5:88+18:88) kullanıldığında iletkenlikler yaklaşık 4 kat arttı.

SnO₂ ile sentezlenen lateksler ve bu latekslerden elde edilen filmlerin % dönüşüm, Brookfield viskozitesi, tane boyutu, yüzey gerilimi ve bu latekslerden elde edilen filmlerin Tg, Temas açısı SnO₂ kullanılmadan sentezlenen latekslerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.4'de verildi.

Çizelge 6. 4 SnO₂ li ve SnO₂ siz sentezlenen lateks ve lateks filmlerin özellikleri.

Koruyucu Kolloid	SnO ₂ ilavesi	[E] (x10 ⁴) (mol/L)	Temas Açısı	Yüzey Gerilimi	Dönüşüm %	Viskozite	Tane Boyutu	Tg
Amol	Var	2,16	31,075	38,87	78,63	7,31	213	34,82
Amol	Var	2,52	40,41	34,73	64,44	0,75	191	30,12
PVOH	Var	2,16	28,96	30,51	72,00	0,84	219	31,809
PVOH	Var	2,52	24,265	34,991	71,20	0,56	233	27,94
Amol	Yok	2,52	31,155	30,799	92,77	0,75	615	32,27
Amol	Yok	2,16	48,87	30,787	91,60	0,56	520	33,36

SnO₂'ün latekslerin ve latekslerden elde edilen filmlerin diğer özelliklerine etkisine bakıldığında % dönüşümü azaltırken tane boyutunuda azalttığı görüldü.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Anyonik: nonyonik emülgatör oranı ve anyonik emülgatör cinsi, toplam emülgatör molar konsantrasyonu ve termal başlatıcı (APS, PPS) değiştirilerek yapılan çalışmalarda bulunan sonuçlar ana hatları ile aşağıda özetlenmiştir:

1. 50:50 anyonik:noniyonik emülgatör kompozisyonu ile yapılan çalışmalardan;
 - a) 50:50 SELES: NP30 emülgatör kompozisyonunda sentezlenen latekslerin en yüksek % dönüşümlere sahip olduğu,
 - b) SELES ve SDBS olmak üzere farklı anyonik emülgatörler ile yapılan lateks sentezlerinden; anyonik emülgatörün hidrofobik kısmının zincir uzunluğu arttıkça % dönüşümün azaldığı,
 - c) Termal başlatıcının değiştirilmesinin % dönüşüm üzerinde etkili olmadığı, belirlendi. Sonuçlar literatürle uyum gösterdi [66]
2. Orijinal latekslerin Brookfield viskozite değerleri incelendiğinde;
 - a) Noniyonik emülgatör miktarındaki artışın düşük tane boyutuna buna karşın yüksek viskoziteye neden olduğu,
 - b) Emülgatör kompozisyonundaki anyonik emülgatör yüzdesinin artmasının Brookfield viskozitesini düşürdüğü,
 - c) En yüksek Brookfield viskozitesinin 50:50 anyonik:noniyonik kompozisyonlarında elde edildiği,
 - d) Artan emülgatör konsantrasyonu ile misellerin hacminin büyümesi ve birim hacimdeki tane sayısının artması nedeniyle latekslerin viskozitesinin arttığı,
 - e) PPS kullanılarak sentezlenen latekslerin viskozitelerinin APS ile sentezlenenlere

oranla daha yüksek olduğu,

f) Lateks sentezinde emülgatör karışımı kullanıldığında; emülgatörün hidrofobik kısmının zincir uzunluğunun artması ile noniyonik emülgatör yüksüz olduğundan anyonik emülgatörün latekslerin özellikleri üzerine etkisi artar. Kopolimerizasyonda emülgatör karışımı (anyonik+ noniyonik) kullanılması ile lateksin viskozitesi artmış, tane sayısını azaltmıştır ve elde edilen genel sonuç literatür ile uyum içindedir [68] . Bu durum, sulu fazdaki oligomerik VAc radikalindeki (-) yüklerle emülgatör karışımı arasındaki iyonik etkileşimle açıklanabilir.

3. Elde edilen latekslerin tane boyutlarına bakıldığında;

a) Anyonik emülgatörün hidrofobik kısmı polimer yüzeyinde adsorplanır ve polimer parçacıklarını sarar. Anyonik emülgatör uzun hidrofobik zincire sahip olduğunda, emülgatör molekülünün polimere adsorpsiyonu artar. Emülgatördeki hidrofobik kısmın zincir uzunluğunun artması ile zincirler emülgatörün polimere adsorplanmasını engelleyen Coulombik çekim kuvvetine karşı perdeleme etkisi gösterir ve bu nedenle emülgatördeki hidrofobik kısmın zincir uzunluğu emülgatörün polimer üzerine daha fazla adsorplanmasına neden olur. Lateksin tane boyutu, emülgatör miktarı ve türüne bağlı olduğundan anyonik emülgatördeki hidrofobik kısmın zincir uzunluğu tane boyutunda düşmeye neden olur. Buna karşın, toplam emülgatör kompozisyonunda noniyonik emülgatör yüzdesinin artması tane boyutunda artmaya neden olur.

b) Termal başlatıcıların tane boyutu üzerinde çok büyük etkisi olmamakla birlikte, artan emülgatör konsantrasyonu ile termal başlatıcıdaki $(\text{NH}_4)^{+1}$ veya K^{+1} iyonlarının önemli hale geldiği ve tane boyutundaki değişimi etkilediği belirlendi. PPS ile sentezlenen latekslerde artan emülgatör konsantrasyonu ile tane boyutu azalırken, APS ile sentezlenen latekslerde tane boyutunun çok fazla değişmediği (küçük bir artış olduğu) ve hemen hemen aynı kaldığı belirlendi. Bulunan sonuçlar, farklı araştırmacıların çalışmaları ile de desteklendi [68].

4. Lateksler yüzey gerilim verileri açısından değerlendirildiğinde;

a) Emülgatör kompozisyonunda hidrofobik kısmın zincir uzunluğunun artması ile (artan anyonik emülgatör %si) emülgatörün polimer taneleri üzerinde adsorpsiyonu artar. Ancak lateks sentezinde kullanılan toplam emülgatör konsantrasyonunun

artmasıyla serbest emülgatör konsantrasyonunda artış olur. Emülgatör adsorpsiyonunun belirli bir değerde kalması ve yüzeyler arasındaki polarite farkının azalmasıyla da yüzey gerilim azalır.

Koruyucu kolloitle gerçekleşen VAc-BuA emülsiyon polimerizasyonu, polimere emülgatör adsorpsiyonunu kısmen engeller ya da su ve polimer taneleri arasındaki polarite farkını azaltır. Bu durum, SELES kullanılarak sentezlenen latekslerde 50:50 SELES: NP30 kompozisyonu ile hazırlanan latekslere göre yüzey gerilimin daha düşük olmasına neden olur. Latekslerin yüzey gerilim değerleri, artan emülgatör konsantrasyonu ile düzgün bir şekilde değişir. Yüzey gerilim, lateksteki serbest emülgatör konsantrasyonuna bağlıdır ve artan emülgatör konsantrasyonu yüzey gerilimin düşmesine neden olur. Bununla beraber polimer taneleri üzerine emülgatör adsorpsiyonu, latekslerdeki serbest emülgatör konsantrasyonunun öncelikle azalmasına neden olur. Emülgatörün polimer taneleri üzerine adsorpsiyonu arttıkça yüzey gerilim de artar. Polimer sentezinde kullanılan emülgatörlerin hidrofobik karakterinin artması, emülgatörün polimer taneleri üzerine adsorpsiyonunu arttırır . Artan serbest emülgatör konsantrasyonu bu adsorpsiyonu engeller ve yüzey gerilimi düşürür.

b) Lateks sentezinde PPS kullanılmasıyla elde edilen latekslerin yüzey gerilimlerinin; sentezde kullanılan anyonik emülgatörden etkilendiği ve hidrofobik kısmın zincir uzunluğunun fazla olduğu anyonik emülgatörlerle düşük, hidrofobik kısmın zincir uzunluğunun kısa olduğu anyonik emülgatörlerle ise daha yüksek olduğu görüldü. APS ile sentezlenen latekslerde ise bunun tam tersi sonuçlar bulundu. Ayrıca PPS kullanılarak sentezlenen latekslerde, yukarıda (madde 4a'da) bahsedilen etkinin bir sonucu olarak, çok fazla olmasa da yüzey gerilimde değişmelere neden olduğu görüldü. Dolayısı ile lateks sentezinde kullanılan termal başlatıcının yüzey gerilime etkisi bulunmaktadır.

c) Küçük tane boyutuna sahip latekslerin yüksek yüzey gerilime sahip olduğu görüldü. Tane boyutunun azalması, artan yüzey alanı nedeniyle daha fazla emülgatörün polimer yüzeyine adsorplanmasına neden olmakta ve bu durum serbest emülgatör konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır. Serbest emülgatör konsantrasyonunun azalması da yüzey gerilimin artmasına yol açmaktadır.

5. Elde edilen lateksler camısı geçiş sıcaklıkları açısından değerlendirildiğinde;

a) 50:50 anyonik: nonyonik emülgatör kompozisyonuna sahip latekslerin T_g 'lerinin diğer emülgatör kompozisyonlarına göre daha düşük olduğu,

b) APS ve hidrofobik kısmı kısa zincirli olan anyonik emülgatör kullanılarak sentezlenen latekslerde T_g 'lerinin daha düşük olduğu,

c) Anyonik emülgatördeki hidrofobik kısmın zincir uzunluğunun artmasıyla T_g 'nin azaldığı,

d) Hidrofobik kısmının zincir uzunluğunu fazla olan anyonik emülgatörler ile sentezlenen latekslerde termal başlatıcının T_g üzerinde etkili olmadığı, belirlendi.

6) Elde edilen lateksler temas açıları yönünden değerlendirildiğinde;

a) Her iki başlatıcı için de hidrofobik kısmı uzun zincirli olan anyonik emülgatör kullanılarak sentezlenen (50:50) kompozisyonlu anyonik:nonyonik) latekslerin temas açılarının yüksek olduğu,

b) Hidrofobik kısmı kısa zincirli olan anyonik emülgatör kullanıldığında termal başlatıcının temas açısını etkilemediği,

c) APS, hidrofobik kısmı uzun zincirli olan anyonik emülgatörler ve yüksek emülgatör konsantrasyonları kullanılarak sentezlenen latekslerin temas açılarının düştüğü, belirlendi.

7) Lateksler su absorpsiyonu yönünden değerlendirildiğinde;

a) Anyonik emülgatördeki hidrofobik kısmın zincir uzunluğu arttıkça su absorpsiyonunun azaldığı,

b) Başlatıcıların, anyonik emülgatördeki hidrofobik kısmın zincir uzunluğuna bağlı olarak farklılık gösterdiği,

c) Hidrofobik kısmın zincir uzunluğu düşük olan anyonik emülgatörler kullanılarak sentezlenen latekslerde artan emülgatör konsantrasyonu ile su absorpsiyonu azalırken, hidrofobik zincir uzunluğu fazla olan anyonik emülgatörler kullanılarak sentezlenen latekslerde artan emülgatör konsantrasyonu ile su absorpsiyonunun arttığı, belirlendi.

8) İletkenlik

Bu sonuçlardan yararlanılarak hazırlanan iyi tanımlanmış lateksler için bulunan sonuçlar da aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

a)Molar emülgatör konsantrasyonunun artması her iki başlatıcı tipinde de iletkenliğin artmasına neden oldu.

b)Anyonik emülgatör olarak SELES kullanılan latekslerde iletkenliklerin arttığı görüldü.

c)Başlatıcı olarak PPS kullanılan latekslerde her iki emülgatör tipi için iletkenlik daha yüksek bulundu.

d)iletkenliği arttırmak için reaksiyon sırasında sisteme ilave edilen SnO₂ ün iletkenliği yaklaşık %17 oranında arttırdığı görüldü.

e)kullanılan koruyucu koloidinde iletkenlik üzerine etkili olduğu görüldü. PVOH ile sentezlenen latekslerin filmlerinin daha iletken olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- [1] Chern, C. S., (2006). "Emulsion polymerization mechanisms and kinetics", Progress Polymer Science, 31: 443.
- [2] Nomura, M., Harada, M., Eguchi, W. ve Nagata, S., (1972). Journal Applied Polymer Science, 16: 835.
- [3] Sajjadi, S. ve Jahanzad, F., (2006). "Nanoparticle formation by highly diffusion-controlled emulsion polymerisation", Chemical Engineering Science , 61: 3001.
- [4] Kemmere, M. F., Meuldijk, J. ve Drinkenburg, A. A. H., (1999), "Emulsification in batch emulsion polymerization", German, A.I.J. Apply Polymer Science ,74:3225
- [5] Sajjadi, S. ve Brooks, B. W., (1999). " Butyl acrylate batch emulsion polymerization in the presence of sodium lauryl sulphate and potassium persulphate", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 37: 3957.
- [6] De la Rosa, L. V., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S., ve Klein, A., (1999). "Emulsion polymerization of styrene using reaction calorimeter. III. Effect of initial monomer/water ratio", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 37: 4073.
- [7] Nomura, M. ve Harada, M. (1981). ACS Symposium Ser , 165: 121.
- [8] Jahanzad F., (2010). "Some Comparative Aspects of Particle Formation and Rate of Reaction in Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate", Journal of Applied Polymer Science, 117: 84–90.
- [9] Asua, J. M.,(2004). "Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry , 42:1025–1041.
- [10] Erbil H.Y.,(2000). "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization With Acrylic Monomers", CRC Press LLC

- [11] Saraç A., Keklik M., Yıldız Ö. ve Yıldırım H., (2005). "Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and 2- Ethyl Hexyl Acrylate Using Nonionic Emulsifiers in Loop Reactor", *Journal of Applied Polymer Science*, 98(3): 1390-1384.
- [12] Nawel S., Khelfallah, Peretolchin M., Klapper M ve Müllen K.,(1999). "Controlled radical polymerization of N,Ndimethylaminoethyl methacrylate using triazoliny as counter radical."
- [13] Morizur J.F., Irvine D.J. ve Rawlins J.J., (2007). " Synthesis of new acrylate-based nonionic surfmers and their use in heterophase polymerization.", *Macromolecules*, 40: 8938-8946.
- [14] Galioğlu Atıcı O., (1991), *Yüzey Aktif Maddeler*, İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [15] Saraç A., (1999), *Vinil Asetat Monomerinin Noniyonik Emülgatör ile Emülsiyon Polimerizasyonu ve Poli (vinil asetat) Latekslerinin Yüzey ve Kolloidal Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] Kahraman A., (2007), *Çeşitli Emülgatörler Kullanılarak Vinil Asetat co Bütil Akrilat Emülsiyon Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Kolloidal ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Pulat E.,Akovalı B., Aras L., Bayramlı E., Fırat Y., Güven D., Kısakürek D., Küçükyavuz B., Küçükyavuz Z., Orbey N., Panlı D., Tinçer T., Toppare L.,Usanmaz A. ve Ataman M., (1984). *Temel ve Uygulamalı Polimer*, A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara.
- [18] Bakhshi H., Bouhendi H. ve Zohuriaan-Mehr M. J., (2010). "Semibatch Semibatch Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate and Glycidyl Methacrylate: Effect of Operatin", *Journal of Applied Polymer Science*, 117: 2771-2780.
- [19] Li P., Zhu J.M. ve Sunintaboon P., (2003). "Preparation of latexes with poly(methyl methacrylate) cores and hydrophilic polymer shells containing amino groups." *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24: 607-613.
- [20] Odion G.,(2004). *Principles of Poltmerizations*, Fourth Edition, A Jhon Wiley & Sons Inc. Publication, New Jersey.
- [21] Zaho K., Sun PQ. ve Liu DZ., (2003). "The formation mechanism of poly(vinyl acetate)/poly(butyl acrylate) core/shell latex in two-stage seeded semi-continuous starved emulsion polymerization process." *European Polymer Journal*, 40: 89-96.
- [22] Liu XJ., Qi Y. ve Jiang ZH., (2008). "Synthesis and characterization of core (PBA)/shell P(MMA-ITA) latex particles via seeded emulsion polymerization." *Iranian Polyme Journal* 17: 353-363.

- [23] Yingwu L., Bei L. ve Zuohe W., (2007). " Butyl acrylate RAFT polymerization in mini emulsion." *Journal of polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 45: 2304-2315.
- [24] Lefay C., Save M. ve Charleux B., (2006). "Miniemulsion polymerization stabilized by a well-defined, amphiphilic gradient poly(styrene-co-acrylic acid) copolymer. ", *Australian Journal of Chemistry*, 59: 544-548.
- [25] Asua J.M., (2002). "Miniemulsion polymerization" *Progress in Polymer Science*, 27 : 1283-1346.
- [26] Myers R.R. ve Schultz R.K.,(1964). "Acrylic latex film formation in the critical temperature range," *Journal of Applied Polymer Science* 8: 755-764.
- [27] Tang L., Yang J., Zhang S., Yang J. ve Wu Y., (2003). "Emulsifier-Minor Emulsion Copolymerization of BAMMA-St-MAA(or AA)-N-MA"2923-2929.
- [28] Shaoxiong Q., Jindong L. ve Juan W., (2006). "The growth of latex particles during the VAc/BA copolymerization", *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition* 21: 86-89.
- [29] Ramos J., Forcada J., (2006), "Modeling the emulsion polymerization of amino-functionalized latex particles." *Polymer*, 47: 1405-1413.
- [30] El-Aasser M. ve Vanderhoff J.W., (1981). *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, Applied Science Publisher, London.
- [31] 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*, 86:195-207.
- [32] Tang J.S., Ding T.H. ve Daniels E.S., (2003). "Synthesis of well-defined, functionalized polymer latex particles through semicontinuous emulsion polymerization processes." *Journal of Applied Polymer Science*, 88: 30-41.
- [33] Ding T.H., Daniels E.S. ve El-Aasser M.S., (2005). "Synthesis and characterization of functionalized polymer latex particles through a designed semicontinuous - Emulsion polymerization process." *Journal of Applied Polymer Science*, 97: 248-256.
- [34] Tang J., Dink T, Daniels E.S., El Aasser M., Klein A. ve Dimonie V., (2003). "Synthesis of Well Defined, Functionalize Polymer Latex Particles Through Semicontinuous Emulsion Polymerization Processes", *Journal of Applied Polymer Science*, 88: 30-41.
- [35] Keddie J.I., Meredith P., Jones R.A.I, ve Donald A.M., (1995). "Kinetics of Film Formation in Acrylic Latices Studied with Multiple-Angle-of-Incidence Ellipsometry and Enviromental SEM" *Macromolecules* 28: 2673-2682.
- [36] Juhu.D ve Lang J., (1994). " Latex Film Formation in Presence of Organik Solvents" *Macromolecules* 27: 695-701.

- [37] Houshmand S., Fatemi S, ve Pourmahdian S., (2007), "Synthesis of a latex with bimodal particle size distribution for coating applications using acrylic monomers" *Progress in Organic Coatings* 60: 312-319.
- [38] Sosnowski, L. Li, M.A. Winnik, Clubb B. ve R. Shivers, (1994). "Morphology of melt-pressed latex film examined by scanning and freeze-fracture electron microscopy, " *J. Polymer Science, Part B, Polym.Phys.* 32 ,15: 2499-2508.
- [39] Pekcan O., Canpolat M.,(1997). "Fluorescence method of studying void closure kinetics during film formation from high-T latex particles", *Journal of Applied. Polymer Science* 66 ,4: 655-661.
- [40] Pekcan O. ve Canpolat M., (1995). "Healing and interdiffusion processes at the particle junction during film formation from high-T latex-particles," *Polymer* 36,10: 2025-2031.
- [41] Morinaga T., Ohno K. ve Tsujii Y., (2008). "Structural analysis of "Semisoft" colloidal crystals by confocal laser scanning microscopy.", *Macromolecules*, 41: 3620-3626.
- [42] Nawaz Q. ve Reharbi Y., (2009). "Various modes of void closure during dry sintering of close packed nanoparticles", *Longmiur* 26:1226-1231.
- [43] Kientz E., Charneau J.Y., Holl Y. ve Nanse G., (1996). "Adhesion of latex films, 1. Poly_2-ethyl-hexylmethacrylate. on glass", *Journal of Adhesives Science Technology* 10,8: 745-759.
- [44] Charneau J.Y., Kientz E. ve Holl Y., (1996). "Adhesion of latex films influence of surfactants", *Prog.Organ. Coat.* 27 : 87-93.
- [45] Eckersley S.T. ve Rudin A., (1990). "Mechanism of film formation from polymer latexes", *J. Coat. Technol.* 62,780: 89-100.
- [46] Jensen D.P. ve Morgan L.W., (1991). "Particle size as it relates to the minimum film formation temperature of latexes", *J. Appl. Polym. Sci.* 42: 2845-2849.
- [47] Ellgood B.,(1985). "Recent advances in vinylidene chloride copolymers for surface coatings", *J. Oil ColourChem. Assoc.* 68: 164-169.
- [48] Aerdt A.M. Theelen S.J.C., Smit T.M.C. ve German A.L.,(1994). "Grafting of styrene and methylmethacrylate onto polybutadiene in semi-continuous emulsion processes and determination of copolymer microstructure", *Polymer* 35,8: 1648-1653.
- [49] Kim J.H.,(1956). "Sulfonated Polystyrene Model Colloids: Preparation, Characterization and Application as a Heterogeneous Catalyst.", *Doktora Tezi, Lehigh Universitesi.*
- [50] Cox R.A., Creasey J.M. ve Wilkinson M.C.,(1974). "Anomalies in particle shape during seeded growth of polystyrene latices", *Nature* 252 , 5483: 468-469.
- [51] Okubo M., Katsuta Y. ve Matsumoto T., (1982). "Studies on suspension and emulsion: peculiar morphology of composite polymer particles produced by

- seeded emulsion polymerisation”, *Journal of Polymer Science, Polym. Lett. Ed.* 20: 45-51.
- [52] Lee S. ve Rudin A.,(1992). “Synthesis of core-shell latexes by redox initiation at ambient temperatures *Journal of Polymer Science., Polym. Chem. Ed.* 30: 2211-2216.
- [53] Sundberg D., Casassa P., Pontazopoulos J., Muscato M.R. Kronberg B. ve Berg J.,(1990). “Morphology development of polymeric microparticles in aqueous dispersions. 1. thermodynamic considerations”, *Journal of Applied Polymer Science* 41,7,8: 1425-1442.
- [54] Cao T., Xu Y., Wang Y., Chen X. ve Zheng A.,(1993). “Effects of monomer feed methods in emulsion polymerizations and hydrophilicity, of monomers on morphology of latex particles and their minimum film formation temperatures”, *Polymer International* 32: 153-158.
- [55] Devon M.J., Gardon J.L., Roberts G. ve Rudin A.,(1990). “Effects of core-shell latex morphology on film forming behaviour”, *Journal of Applied Polymer Science* 39: 2119-2128.
- [56] Brodnyan J.G. ve Konen T.,(1964). “Experimental study of the mechanism of film formation”, *Journal of Applied Polymer Science* 687-697.
- [57] Kast H.,(1985). “Aspects of film formation with emulsion copolymers”, *Makromolecular Chem., Supplement* 10,11: 447-461.
- [58] Eckersley S.T. ve Rudin A., (1993). “The effect of plasticisation and pH on film formation of acrylic latexes”, *Journal of Applied Polymer Science* 48: 1369-1381.
- [59] Vijayendran B.R., Bone T. ve Gajria C.,(1980). “Some Studies on Vinyl Acrylic Latex Surfactant Interactions”, *Emulsion Polymer Vinyl Acetate Pap. Symposium Journal Meeting 1980*, Ed. El Aasser,1980, 253-283.
- [60] Sperry P.R., Snyder B.S., O’Dowd M.L. ve Lesko P.M.,(1994). “Role of water in particle deformation and compaction in latex particle film formation”, *Langmuir* 10: 2619-2628.
- [61] *Received June 25,1993; Revised Manuscript Received September 15,1993* The effects of latex coalescence and interfacial crosslinking on the mechanical properties of latex films Do Ik Lee*
Western Michigan University, Kalamazoo, MI 49008, USA
Available online 2 December 2004
- [62] Polythe T. ve Bloor D., (2005). *Electrical Properties of Polymers*, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge.
- [63] Kahraman A. ve Saraç A., (2011). “Electrical, Film and Surface Properties of Water-Based Latexes Prepared by Semicontinuous Emulsion Polymerization”, *Macromolecular Symposia*, *Macromolecular Symposia*, 302: 266–272.

- [64] Choi Y. ve Lee W., (2010). "Effects of agitation in emulsion polymerization of vinyl acetate ethylene and N-methylol acrylamide" *Journal of industrial and Engineering Chemistry* 16: 431-436.
- [65] Volfova P., Charstova V., Cernakova L., Mrenica J. ve Kozankova J., (2001). "Properties of Polystyrene/Poly(Butyl acrylate) Core/Shell Polymers Modified with N-Methylol Acrylamide." *Macromolecular Symposia* 170: 283-290.
- [66] Choi Y.H., Lee W.K., "Effects of agitation in emulsion polymerization of vinyl acetate, ethylene, and N-methylol acrylamide", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16, 431–436.
- [67] Ovando-Medina V. M., Peralta R. D., Mendizabal E.,(2009) "Semicontinuous microemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate: high solid content and effect of monomer addition rate", *Colloid Polym Sci.*, 287: 561–568.
- [68] Ovando-Medina V. M., Peralta R. D., Mendizabal E., Martinez-Gutierrez H., Corona-Rivera M. A.,(2010). "Microemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate using a mixture of anionic and non-ionic surfactants",

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Ayça KAHRAMAN
Doğum Tarihi ve Yeri	:14/11/1972 İstanbul
Yabancı Dili	:İngilizce
E-posta	:kahramanayca@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	1993
Lise	Matematik	Fatih kız Lisesi	1989

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010-2012	M. Akif Ersoy Lisesi	Md.Yrd.
2010	Gazi Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni
2003-2010	M. Akif Ersoy Lisesi	Kimya Öğretmeni

2000-2003	Vasif Çınar İ.Ö.O	Fen Bilgisi Öğrt.
1998-2000	Esentepe İ.Ö.O	Fen Bilgisi Öğrt.
1997-1998	Plan Tekstil	Planlama Müdürü
1996-1997	Setaş Kimya	İthalat Sorumlusu
1994-1996	Teknik Emprime	Kalite Gv. Md.

YAYINLARI

Makale

1. Kahraman A., Saraç A., "A Study on the Vinyl Acetate-co-Butyl Acrylate Latexes in the Presence of N-methylol Acrylamide and Mixed Type Emulsifiers", Macromolecular Symposia, 254(1), 136-140, 2007.
2. Kahraman A., Saraç A., "Semibatch Emulsion Copolymerization in the Presence of N-Methylol Acrylamide: Effects of Emulsifier Type and Concentration", Polymer for Advanced Technologies, 20(3), 303-307, 2009.
3. Kahraman A., Saraç A., "Electrical, Film and Surface Properties of Water-Based Latexes Prepared by Semicontinuous Emulsion Polymerization", Macromolecular Symposia, Macromolecular Symposia, 302, 266–272, 2011.

Bildiri

1. Kahraman A., Saraç A., "Preparation of New Binders with the Different Composition and Investigation of Its Characteristic Properties" / "Farklı Bileşimli Yeni Boya Bağlayıcılarının Hazırlanması Ve Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi", Boya/Paint 2008 VII. Uluslararası Boya, Vernik, Mürekkep Ve Yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi Ve Fuarı / 7th International

Boya, Vernik, Mürekkep Ve Yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi Ve Fuarı / 7th International Paint, Varnish, Ink & Auxiliary Products Industry Congress & Exhibition), 10-12 Nisan, İstanbul-Turkey, 406-410, 2008

2. Kahraman A., Saraç A., "Effects of Various Parameters on the Colloidal Properties of Emulsion Copolymers", 8th Austrian Polymer Meeting 2006 "The Chain of Knowledge – From Catalyst to Application", 20-22 September, Linz, Austria, 70, 2006.

3. Kahraman A., Saraç A., "A Study on the Vinyl Acetate-co-Butyl Acrylate Latexes in the Presence of Mixed Type Emulsifiers", The 3rd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts, and at Interfaces" (REACT 2007), 23-26 September, Dresden, Germany, 141, 2007.

4. Kahraman A., Saraç A., Denktaş C., "Physical and Mechanical Properties of Emulsion Copolymer Films", The 3rd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts, and at Interfaces" (REACT 2007), 23-26 September, Dresden, Germany, 195, 2007.

5. Kahraman A., Saraç A., "Semibatch Emulsion Copolymerization in the Presence of N-Methylol Acrylamide: Part 1. Effects of Emulsifier Composition", 9 International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (PAT 2007), 22-25 October, Shanghai,

6. Kahraman A., Saraç A., "Semibatch Emulsion Copolymerization in the Presence of N-Methylol Acrylamide: Part 2. Effects of Emulsifier Types", 9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (PAT 2007), 22-25 October, Shanghai, China, 268, 2007.

7. Saraç A., Kahraman A., Denktaş C., "Physical and Mechanical Properties of Water-Based Emulsion Polymer Films", 9 International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (PAT 2007), 22-25 October, Shanghai, China, 463, 2007.

8. Kahraman A., Tığcı Y., Saraç A., "A Study on the Surface Tension of Emulsion Copolymers with Different Surfactant Concentration", Yüzey Bilimi Sempozyumu Symposium on Surface Science SSS'08, 21 March, Ankara-Türkiye, 46, 2008.
9. Tığcı Y., Kahraman A., Saraç A., "The Effects of Emulsifier and Emulsifier Combinations on the Some Properties of Water-Based Emulsion Copolymers", Yüzey Bilimi Sempozyumu Symposium on Surface Science SSS'08, 21 March, Ankara-Türkiye, 47, 2008.
10. Kahraman A., Saraç A., "Synthesizing Nano-sized Emulsion Copolymers with the Narrow Particle Size Distribution", Macro- and Supramolecular Architectures and Materials Synthesis, Properties and Applications (MAM-08), 7-11 September, Duesseldorf, Germany, 388, 2008.
11. Tığcı Y., Kahraman A., Saraç A., "Investigation of surface properties of vinyl acetate-co-butyl acrylate latexes", 1st international joint conference on materials science, nanotechnology and Biotechnology-MNB 09-(Future Challenges), 4-6 January, Cairo, Egypt, 94, 2009.
12. Kahraman A., Tığcı Y., Saraç A., "Small Particle Size in Emulsion Polymerization Using Non-ionic and Anionic Surfactants", 1st international joint conference on materials science, nanotechnology and Biotechnology-MNB 09-(Future Challenges), 4-6 January, Cairo, Egypt, 95, 2009.
13. Kahraman A., Saraç A., "Electrical, Film and Surface Properties of Water-Based Latexes Prepared by Semicontinuous Emulsion Polymerization", 10th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (PAT 2009), 11-14 October, Jerusalem, Israel, Kongre CDsi, 2009.
14. Kahraman A., Saraç A., "Synthesis of Small Particle Size In Emulsion Polymerization Using Non-Ionic and Anionic Surfactant Mixtures", 10th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (PAT 2009), 11-14 October, Jerusalem, Israel, Kongre CDsi, 2009.

15. Kahraman A., Saraç A., "Synthesizing Well-Defined Water-Based Latexes", 10th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (PAT 2009), 11-14 October, Jerusalem, Israel, Kongre CDsi, 2009.
16. Kahraman A., Saraç A., "Preparation of Conductive Latexes with Narrow Particle Size and Particle Size Distribution", 10th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (PAT 2009), 11-14 October, Jerusalem, Israel, Kongre CDsi, 2009.
17. Kahraman A., Saraç A., "Paint Formulation Using Water Based Binder and Its Electrical, Film and Surface Properties, Paintistanbul 2010 Paint Industry&Auxiliary Products Congress&Exhibition, 23-25 Eylül, İstanbul-Turkey, 122, 2010.
18. Yalmaner S., Kahraman A., Saraç A., "Using of Water-Based Binders in Different Temperatures, Paintistanbul 2010 Paint Industry&Auxiliary Products Congress&Exhibition, 23-25 Eylül, İstanbul-Turkey, 355, 2010.
19. Kahraman A., Saraç A., "Electrical, Film and Surface Properties of Water-Based Latexes Prepared by Semicontinuous Emulsion Polymerization", 10th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, 10-13 October, Hamburg-Germany, sunulmak üzere kabul edildi, 2010.
20. Yalmaner S., Akgün Ü., Kahraman A., Saraç A., "Effects of HLB, Emulsifier Type and Initiator on the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate, 10th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, 10-13 October, Hamburg-Germany, Kongre CDsi, 2010.
21. Kahraman A., Saraç A., "A Study on Minimum Film Forming of Water-Based Emulsion Copolymers", 11th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (PAT 2011), 2-5 October, Lodz, Polonya, 2011.
22. Kahraman A., Saraç A., "Emülsiyon Kopolimerleri Üzerine Farklı Emülgatörlerin Etkisi", XXI. Ulusal Kimya Kongresi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 22-26 Ağustos, FZK-205P, 2007.

23. Kahraman A., Saraç A., "Dar Tane Boyut Dağılımlı Emülsiyon Kopolimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu", II. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, Harran Üniversitesi, Urfa, 30 Nisan – 2 Mayıs, 127, 2008.
24. Kahraman A., Denктаş C., Saraç A., "Emulsion copolymerization with the nano-size particles", nanoTR4, 4. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, İTÜ, İstanbul, 9-13 Haziran, P59, 2008.
25. Kahraman A., Saraç A., "Su Bazlı Lateks Filmlerin Elektriksel, Film ve Yüzey Özellikleri, XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 29 Haziran-2 Temmuz, Kongre CDsi, 2010.
26. Kahraman A., Saraç A., "İyi Tanımlanmış Su Bazlı Emülsiyon Polimerlerinin Sentezi", XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 29 Haziran-2 Temmuz, Kongre CDsi, 2010.
27. Atacı N., Kahraman A., Saraç A., Arısan İ., "Plazmid DNA'nın Çöktürülmesi Üzerine PEG-10 Tallow Propan Amin İle Tuz Etkileşiminin Etkisinin İncelenmesi", XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 29 Haziran-2 Temmuz, Kongre CDsi, BP 064, 2010.

Proje

- 1.Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi 27-01-02-06
2. Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi 29-01-02-01