

168318

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMONYUM PERSÜLFAT İLE BAŞLATILMIŞ
VİNİLASETAT-BUTİL AKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Hale BERBER

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Savunma Tarihi: 11 Ocak 2005

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)

: Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR (MÜ)

: Doç.Dr. Ayfer SARAÇ (YTÜ)

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 GİRİŞ.....	1
2 POLİMERLER ve POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ.....	3
2.1 Emülsiyon Polimerizasyonu.....	8
2.1.1 Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri.....	9
2.1.2 Emülsiyon Polimerizasyonunun Diğer Bileşenleri.....	12
2.1.3 Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması ve Kinetiği.....	14
2.1.4 Emülsiyon Polimerizasyon Prosesleri.....	17
2.2 Mini-ve Mikro-Emülsiyon Polimerizasyonu.....	19
2.3 Ters(İnverse)Emülsiyon Polimerizasyonu.....	19
2.4 Süspansiyon Polimerizasyonu.....	19
2.5 Dispersiyon Polimerizasyonu.....	20
3 VINİL ASETAT'IN BÜTİL AKRİLAT İLE EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU.....	22
3.1 Vinil Asetat Monomeri.....	22
3.1.1 Vinil Asetatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	22
3.2 Bütıl Akrilat Monomeri.....	23
3.2.1 Bütıl Akrilatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	23
3.3. Vinil Asetat ve Butil Akrilat Emülsiyon Kopolimerizasyonu.....	24
3.4. Vinil Asetat - Butil Akrilat Emülsiyon Kopolimerleri.....	25
4 DENEYSEL ÇALIŞMA	29
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
4.2 Deney Düzenegi.....	29
4.3 Deneysel Yöntem.	31
4.3.1 AMOL' ün Sentezi.....	31
4.3.2 Poli (vinil asetat-ko-bütıl akrilat) Latekslerinin Sentezlenmesi.....	33
4.3.3 VAc-BuA Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	35
4.3.3.1 Gravimetrik Analiz.....	35
4.3.3.2 Tane Boyutu Analizi.....	36

4.3.3.3	Viskozimetrik Analiz.....	36
4.3.3.4.	Yüzey Gerilimi Analizi.....	36
4.3.3.5	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	36
4.3.3.6	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	37
4.3.3.7	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	37
5	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
5.1	Poli (Vinil Asetat-ko-Bütül Akrilat) Latekslerinin Sentezi.....	38
5.2	VAc-BuA Kopolimer Latekslerinin Katı Madde Miktarları ve % Dönüşüm	41
5.3	VAc-BuA Kopolimer Latekslerinin Tane Boyutları	42
5.4	VAc-BuA Kopolimer Latekslerinin Viskoziteleri	46
5.5	VAc-BuA Kopolimer Latekslerinin Yüzey Gerilimleri	48
5.6	VAc-BuA Kopolimerlerinin Moleküler Özellikleri.....	50
5.6.1	VAc-BuA Kopolimerlerinin Sayıca ve Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlıkları, $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ ve Heterojenlik İndisleri, HI	50
5.7	VAc-BuA Kopolimer Lateks Filmlerin Isısal Özellikleri.....	55
5.8	VAc-BuA Kopolimer Lateks Filmlerin Yüzey Morfolojileri.....	59
6	SONUÇLAR	61
	KAYNAKLAR.....	62
	ÖZGEÇMİŞ	65

SİMGE LİSTESİ

r_{VAc}	Vinil asetat reaktiflik oranı
r_{BuA}	Butil akrilat reaktiflik oranı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_c	Kristalin erime sıcaklığı
I	Başlatıcı
$R\bullet$	Radikal
M	Monomer
k	Reaksiyon hız sabiti
R	Reaksiyon hızı
f	Başlatıcının etkinlik kesri
$\overline{M}_n$	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
$\overline{M}_w$	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
$\overline{M}_v$	Viskozite ortalama molekül ağırlığı
$\overline{M}_z$	Ultrasantrifüj ve ışık saçılması ortalama molekül ağırlığı



KISALTMA LİSTESİ

AAm	Akrilamid
APS	Amonyum persülfat
BuA	Butil akrilat monomeri
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
CSTR	Sürekli karıştırmalı tank reaktör
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EO	Etilen oksit
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HEC	Hidroksietil selüloz
HI	Heterojenlik indisi
HLB	Hidrofil liyofil dengesi
NaOH	Sodyum hidroksid
NP 30	Etoksilatlı nonilfenol
PPS	Potasyum persülfat
PVC	Polivinilklorür
PVOH	Polivinil alkol
SBC	Sodyum bikarbonat
SEC	Size exclusion kromatografi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
THF	Tetra hidro furan çözücüsü
VAc	Vinil asetat monomeri

Şekil 2.1 Emülsiyon Polimerizasyonu Mekanizması.....	18
Şekil 4.1. Deney Düzeneği.....	30
Şekil 5.1 Koruyucu kolloid AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA latekslerin ortalama tane boyutlarının % BuA miktarıyla değişimi.....	43
Şekil 5.2 Koruyucu kolloid PVOH kullanılarak sentezlenen VAc-BuA latekslerin ortalama tane boyutlarının % BuA miktarıyla değişimi.....	44
Şekil 5.3. Koruyucu kolloid AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA latekslerin viskozitelerinin % BuA miktarıyla değişimi (20 °C, 100 rpm).....	47
Şekil 5.4. Koruyucu kolloid PVOH kullanılarak sentezlenen VAc-BuA latekslerin viskozitelerinin % BuA miktarıyla değişimi (25 °C, 100 rpm).....	48
Şekil 5.5 Latekslerin yüzey gerilimlerinin (dyn/cm) % BuA miktarı ve koruyucu kolloid cinsine göre değişimi.....	50
Şekil 5.6 Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimerlerinin sayıca ortalama molekül ağırlıklarının, $\bar{M}_n$ % BuA miktarı ile değişimi.....	52
Şekil 5.7 Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimerlerinin ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının, $\bar{M}_w$ % BuA miktarı ile değişimi.....	52
Şekil 5.8 Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimer kromatogramlarının % BuA miktarı değişimi.....	54
Şekil 5.9 Lateks filmlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının, T_g (°C) % BuA miktarı ve koruyucu kolloid cinsine göre değişimi.....	55
Şekil 5.10 Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimer termogramlarının % BuA miktarı ile değişimi.....	58
Şekil 5.11 Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimerlerin SEM mikrografiklerinin % BuA miktarı değişimi.....	60

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Polimerizasyon Teknikleri.....	6
Çizelge 2.2 Heterojen Polimerizasyon Sistemleri ve Özellikleri.....	7
Çizelge 3.1 VAc'ın fiziksel özellikleri.....	22
Çizelge 3.2 BuA'ın fiziksel özellikleri.....	24
Çizelge 4.1 Kopolimerlerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler.....	29
Çizelge 4.2 VAc ve BuA'ın emülsiyon kopolimerizasyonu için reçete.....	33
Çizelge 5.1 Kopolimerlerin deneysel katı madde miktarlarının % BuA ve koruyucu kolloid cinsine göre değişimi.....	41
Çizelge 5.2 Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimerlerinin heterojenlik indislerinin, HI % BuA miktarı ile değişim.....	53



ÖNSÖZ

Uzun, yorucu ve bir o kadar da keyif alarak tamamladığım bu çalışma da;

Bilgisi ve azmine hayran olduğum ve hocam olduğu için kendimi çok şanslı saydığım Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım'a,

Hiçbir zaman tecrübesi, emeği ve iyi niyetini benden esirgemeyen, en zor durumda hep umut olmayı başarabilen Doç. Dr. Ayfer Saraç'a,

Bu tez çalışmasının olmazsa olmaz karakterizasyonlarında yardımlarını esirgemeyen, Araş.Gör. Solmaz Akmaz, Araş.Gör. Eray Dalgakıran, Uzm. Polat Topuz ve Tuba Erdoğan'a, çok uzakta olmasına rağmen sesini ve sevgisini hep yanımda hissettiğim Araş.Gör. Serap Kavlak'a ve büyük bir özveri göstererek her ihtiyacım olduğunda hiç hayır demeyen Araş.Gör. Dolunay Şakar'a,

Ankara'dan İstanbul'a tüm üzüntülerimi tüm sevinçlerimi birlikte yaşadığım, büyük bir anlayışla, sabırla ve sevgiyle her anımda yanımda olan, hayata dair heyecanımı kaybetmeme hiçbir zaman izin vermeyen ve beni hatalarımla da kabul eden sevgili eşim Aytaç'a,

Büyük bir sabırla her zaman beni destekleyen, bana güvenen ve kendimi hiçbir zaman yalnız hissetmeme izin vermeden hep yanımda, hep arkamda ve hep benimle olan canım annem'e, canım babam'a ve sarı kaktüsüm Bircanım'a,

tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

HALE BERBER

ÖZET

Poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat) lateksleri yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi ile sentezlendi. Kopolimerizasyonlar, toplam monomer miktarı değiştirilmeden, bu miktar içinde değişen VAc/BuA oranlarında (VAc/BuA:100 $\rightarrow$ 0) ve iki farklı koruyucu kolloid, AMOL ve PVOH kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm polimerizasyonlar için, amonyum persülfat (APS) başlatıcısı ve 30 etoksilatlı nonilfenol (NP 30) emülgatörü, AMOL ve PVOH sabit konsantrasyonda kullanıldı. Kopolimer latekslerin ortalama tane boyutları Zetasizer, viskoziteleri Brookfield viskozimetresi, yüzey gerilimleri du Nouy tensiyometresi, sayı ortalama ve ağırlık ortalama molekül ağırlıkları ($\overline{M}_n$ ve $\overline{M}_w$) GPC, camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) DSC ve yüzey morfolojileri elektron mikroskobu (SEM) ile belirlendi. Ortalama tane boyutunun ve T_g 'nin kopolimer bileşimindeki artan %BuA miktarı ile azaldığı görüldü. AMOL içeren kopolimerlerin PVOH içerenlere göre; yüksek $\overline{M}_n$ ve $\overline{M}_w$ 'lı ve düşük viskoziteli olduğu belirlendi. AMOL'ün VAc içeriği yüksek kopolimerlerde, daha düşük tane boyutu ile daha iyi kolloidal kararlılık sağladığı saptandı.

Anahtar Kelimeler: emülsiyon kopolimerizasyonu, VAc-ko-BuA lateks, koruyucu kolloid, AMOL.

ABSTRACT

Poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) latexes were synthesized by applying semi-batch emulsion polymerization. Copolymerizations were carried out keeping constant total monomer amount which the monomer ratio were changing from 100 to 0 for VAc/BuA and using two different protective colloids (AMOL and PVOH). APS was used as initiator, nonyl phenol ethoxylate with 30 mole was used as emulsifier, AMOL or PVOH was used as colloidal stabilizator in all of the polymerizations and all substances were used at the constant weight % in them. The average particle sizes of copolymer latexes by using Zetasizer, original viscosities of them by Brookfield Viscosimeter, surface tensions by du Nouy tensiometer, number average and weight average molecular weights by GPC, glass transition temperatures by DSC and surface morfologies of them by SEM were determined. Average particle sizes and T_g values of copolymer latexes decreased by increasing BuA % in the copolymer compositions. Copolymers with AMOL have higher $\overline{M}_n$ and $\overline{M}_w$, but lower viscosities than copolymers with PVOH. It was clear that AMOL countributed lower particle size and better colloidal stabilization than PVOH in the copolymers having higher VAc %.

Keywords: emulsion copolymerization, VAc-co-BuA latex, protective colloid, AMOL.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Vinil asetat esaslı emülsiyon kopolimerleri yapıştırıcı, iç ve dış cephe boya, halı tabanı yapıştırıcıları, kağıt kaplama yapıştırıcıları ve diğer bir çok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Vinil asetat'ın emülsiyon homopolimeri veya kopolimerleri yüksek dayanıklılık göstermeleri, düşük maliyette ve kolay temin edilebilmeleri, su bazlı olmaları nedeniyle organik esaslı emülsiyon polimerlerinin zehirli, yanıcı ve pahalı olma özelliklerini ortadan kaldırmakta ve ayrıca kurutulduklarında sürekli film oluşturabilmelerinden dolayı pekçok uygulama alanında tercih sebebidirler (El-Aasser ve VanderHoff,1981).

Polivinil asetat lateksleri ticari ölçekte üretilen ilk sentetik polimer lateksleridir. İlk üretim 1930'lu yılların ortalarında Almanya'da başlamış ve yıllardır durmadan gelişerek günümüze kadar gelmiştir. Polivinil asetat emülsiyonları; genel olarak su, emülgatör, koruyucu kolloid ve diğer katkı maddelerinden oluşan, % 40-55 katı polimer içeren ve polimer taneciklerinin sudaki kararlı kolloidal dağılımından oluşan süt görünümlü sıvılardır. Geçen zaman içinde, vinil asetatın çeşitli uygulamalardaki (boya, kaplama, yapıştırma v.b.) özelliklerini iyileştirmek için dibütil maleat gibi maleat esterleri, bütül akrilat ve etil akrilat gibi akrilat esterleri, versatik asit esterleri ve etilen ile kopolimerleri geliştirilmiştir (El-Aasser ve VanderHoff,1981).

Özellikle inşaat kaplama endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılan en önemli endüstriyel lateksler, vinil asetat-bütül akrilat emülsiyon kopolimerleridir. Vinil asetat-bütül akrilat emülsiyon sistemleri; reaktivlik oranları (r_{VAc} : 0.04 ; r_{BuA} : 5.5), sudaki çözünürlükleri (VAc :25 g/L; BuA :1-1.5 g/L) ve camsı geçiş sıcaklıklarındaki ($T_g(VAc)$:32°C; $T_g(BuA)$: -54 °C) büyük farklılıklar ile karakterize edilirler. Monomer özelliklerindeki bu büyük farklılıkların yanı sıra, değişik komonomer bileşimleri ile de geniş bir alanda moleküler ve morfolojik özelliklere sahip lateksler elde edilebilmektedir (Lazaridis,2001).

Bu tez çalışmasında, vinil asetat-bütül akrilat kopolimer latekslerin moleküler özelliklerini iyileştirmek amacı ile farklı monomer bileşimlerinde ve farklı iki koruyucu kolloid varlığında poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat) lateksleri yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi ile sentezlendi. Kopolimerizasyonlarda; termal başlatıcı amonyum persülfat, non-iyonik emülgatör (30 etoksilatlı nonilfenol) ve iki farklı koruyucu kolloid AMOL ve poli(vinil alkol) kullanıldı. Komonomer içeriğindeki % bütül akrilat miktarı değiştirilerek ve farklı koruyucu kolloidler (AMOL ve poli(vinil alkol)) kullanılarak iki seri çalışma gerçekleştirildi. Değişen

% bütül akrilat miktarının, bu iki koruyucu kolloid varlığında elde edilen kopolimer latekslerin ve bu latekslerden oluşan filmlerin özellikleri üzerine etkileri incelendi.

Vinil asetat-bütül akrilat kopolimerizasyonlarında, daha iyi polimerizasyon kararlılığı sağlamak, vinil asetat-bütül akrilat kopolimer lateks filmlerin mekanik dayanımı ve su direncini artırarak fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek amacıyla yeni bir koruyucu kolloid olan AMOL kullanıldı. AMOL'ün sentezlenen kopolimer lateksleri ve bu latekslerin film özellikleri üzerine etkileri araştırıldı. AMOL'ün özelliklerinin daha iyi saptanabilmesi ve lateksler üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için; vinil asetat'ın emülsiyon polimerizasyonlarında çok yaygın olarak kullanılan poli(vinil alkol) koruyucu kolloidi ile bir seri çalışma daha yapıldı. AMOL ve poli(vinil alkol) varlığında gerçekleştirilen kopolimerizasyonlar sonunda elde edilen lateksler ve bu latekslerin filmleri çeşitli analiz yöntemleri uygulanarak karakterize edildi.

Sentezlenen vinil asetat-bütül akrilat kopolimer lateksleri ve kopolimer lateks filmlerinin moleküler, kolloidal, reolojik ve morfolojik özellikleri; Brookfield viskozimetresi, Zetasizer, du Nouy halka tensiyometresi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlendi. Bu karakterizasyonlar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda; değişik miktarda BuA içeren poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat) latekslerinin kopolimerizasyonlarında AMOL ve PVOH'ün davranışları ve son ürün özellikleri üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak ortaya konuldu.

BÖLÜM 2. POLİMERLER ve POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ

Polimerler, küçük ve basit kimyasal birimlerin kimyasal bağlarla bağlanması sonucu meydana gelen büyük moleküllerdir. Polimerin tekrarlanan birimi, “monomer” ya da “mer” olarak adlandırılır (Billmeyer,1962).

Polimerler, molekül ağırlıkları ve yapılarına göre düşük ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak iki alt katagoride sınıflandırılabilirler; düşük molekül ağırlıklı polimerler, “oligomer” olarak tanımlanır ve molekül ağırlıkları 500-600 dolayındadır. Bu noktada kesin bir görüş olmasa da; molekül ağırlığı 10.000 ile 20.000 arasında olanlar düşük molekül ağırlıklı polimerler, 20.000 ve üzerinde olanlar yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak kabul edilirler.

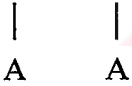
Polimerler zincir yapılarına göre, doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı (örgülü) yapıda olabilirler.

-A-A-A-A-A-

Doğrusal Polimer



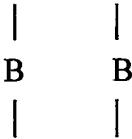
-A-A-A-A-A-



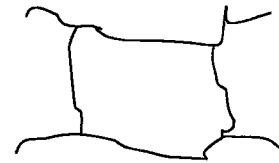
Dallanmış Polimer



-A-A-A-A-A-



Çapraz Bağlı Polimer



-A-A-A-A-A-

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

-A-A-A-A-A-A-A-A-	Homopolimer
-A-B-A-B-A-B-A-B-	Seçenekli Kopolimer
-A-A-A-B-B-B-B-	Blok Kopolimer
-A-A-B-A-B-B-B-A-	Rastgele
-A-A-A-A-A-A-A-	Graft Kopolimer
B B B	
B B B	

Polimerler, sentez yöntemlerine uygun olarak da sınıflandırılırlar. Carothers ve Flory polimerizasyon yöntemlerini, kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu ve katılma (zincir) polimerizasyonu olmak üzere iki gruba ayırdı (Billmeyer,1962).

Kondenzasyon ya da diğerk adıyla basamaklı polimerizasyon, iki ya da daha fazla – OH, – COOH , – NH₂ gibi fonksiyonlu gruplara sahip moleküllerin kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanması ve reaksiyon sonunda H₂O, NH₃, CO₂ ve N₂ gibi küçük moleküllerin ayrılması ile gerçekleşen büyük bir molekülün elde edilmesi şeklindedir. Örneğın; poliesterlerin oluşumu iki fonksiyonlu gruba sahip iki monomer arasındaki tipik bir kondenzasyon reaksiyonudur, reaksiyon sırasında meydana gelen su molekülleri ortamdan uzaklaştırılır. Bu tür reaksiyonlar, poliesterlerin yanı sıra poliamid, fenol-formaldehit ve üre-formaldehit reçineleri gibi birçok önemli polimerlerin sentezi için temel oluşturur.

Zincir (katılma) polimerizasyonunda ise; olefin, asetilen, aldehit gibi doymamış bağ içeren monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekülleri oluşturur. Bu tür reaksiyonları başlatan aktif merkezler, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiğiki gibi ortaklanmamış bir elektronu bulunan ve “serbest radikal” denilen etkin bir madde de olabilir. Bu etkin madde, tipik bir zincir polimerizasyonunda, tek bir başlama reaksiyonu ile binlerce monomer molekülünün polimerizasyonuna olanak verir. İyi bilinen birçok termo-plastik yapı, katılma polimerizasyonu sonucunda elde edilir ve teknolojik açıdan çok fazla önem taşır. Polietilen, poli(vinil klorür), polistiren, poli(metil metakrilat) ve poli(vinil asetat) vb. günlük hayatımızda en fazla yeri olan, başlıca katılma polimerleridir (Billmeyer;1962, Allcock ve Lampe;1990).

Kullanım yeri ve amacına göre, istenilen özellikte polimerler elde etmek için farklı polimerizasyon teknikleri uygulanmaktadır. Bu tekniklerde reaksiyonlar katı, sıvı veya gaz fazında gerçekleştirilebilir. Ticari ölçekteki polimerizasyonlar, büyük oranda sıvı fazda yürütülür. Birçok monomer, özellikle vinil ve halkalı bileşikler, ultraviyole veya γ -ışınlarıyla başlatılarak kristalin katı fazında polimerleştirilebilir ancak, ilerleme reaksiyonları çok yavaştır ve bu metod ticari olarak kullanılmaz. Aynı şekilde, birkaç vinil ve dien monomeri de ultraviyole ışınlar yardımıyla gaz fazında polimerleştirilir, fakat bu metodun ticari değeri yoktur. Sıvı faz polimerizasyonları, kullanılan sistemin fiziksel yapısına göre; kütle, çözelti, emülsiyon ve süspansiyon olmak üzere dörde ayrılmaktadır ve bunlar birçok ticari polimerin üretiminde yaygın olarak kullanılır (Saunders, 1977).

Kütle ve çözelti polimerizasyonunda, polimerizasyona katılan tüm bileşenler aynı fazda olduğundan bu yöntemler “homojen sistem polimerizasyonu” olarak adlandırılır. Kütle (blok) polimerizasyonunda monomer, uygun bir başlatıcı ile belirli bir sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Basamaklı (kondenzasyon) polimerler genellikle bu yöntemle elde edilir. Çözelti polimerizasyonunda ise, monomer inert bir çözücü içinde polimerleştirilerek kütle polimerizasyonunun birçok sakıncası önlenmiş olur. Emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları heterojen sistem polimerizasyonudur ve bu polimerizasyon sistemlerinde, polimerizasyon bileşenlerinden herhangi biri farklı fazda bulunur. Dispersiyon, gaz fazı, katı-hal ve çöktürme polimerizasyonları da heterojen polimerizasyon tekniklerindendir. Çizelge 2.1’ de polimerizasyon teknikleri ve bunların özellikleri verilmiştir (Billmeyer;1962).

Heterojen polimerizasyon teknikleri, çok geniş bir monomer alanına uygulanabilmektedir ve bu da endüstriyel uygulamalarda çok fazla avantaj sağlamaktadır. Günümüzde, sulu ortamdaki heterojen radikal polimerizasyonu, sentetik polimerlerin üretimi için en önemli endüstriyel proseslerden biridir. Bunun için, çok çeşitli sistemler kullanılabilir (Çizelge 2.2). Bu sistemler, polimerizasyon karışımlarının başlangıç durumları, tanecik oluşum mekanizmaları, oluşan polimer taneciklerinin boyutu ve polimerizasyon mekanizmaları bakımından birbirleri ile farklılık gösterirler (Qiu, 2001).

Çizelge 2.1. Polimerizasyon teknikleri.

Polimerizasyon Tekniği	Avantajları	Dezavantajları
Kütle	Düşük dönüşümlerde kolay ısı denetimi ve dar dağılımlı molekül ağırlığı, minimum kirlenme.	Çok ekzotermik, yüksek viskozite, yüksek dönüşümlerde geniş dağılımlı molekül ağırlığı, karıştırma, madde transferi, ayırma ve geri dönüşüm gerektirmesi.
Çözelti	Düşük ortam viskozitesi, kolay karıştırma, denetimli ısı aktarımı, çözücü geri kazanımı.	Çözücüye zincir aktarımı olasılığı ve çözücünün uzaklaştırılma güçlüğü.
Emülsiyon	Hızlı polimerizasyon ile yüksek molekül ağırlığı ve dar dağılım, kolay ısı denetimi, polimerizasyon ürününün doğrudan kullanılabilmesi.	Emülsiye edicinin yapıda kalabilmesi ve bu nedenle renk kararlılığının düşük olması, yıkama, kurutma gibi işlemlerin gerekebilmesi.
Süspansiyon	Polimerizasyon ısısının kontrol kolaylığı.	Sürekli karıştırma gerektirmesi, kararlı kılıcının yapıda kalabilmesi, yıkama, kurutma gibi işlemlerin gerekmesi.

Çizelge 2.2. Heterojen polimerizasyon sistemleri ve özellikleri.

Proses Tipi	Tanecik Yarıçapı	Damla Boyutu	Başlatıcı	Sürekli Faz
Emülsiyon	50-300 nm	$\cong 1-10 \mu\text{m}$	suda çözünür	Su
Çöktürme	50-300 nm	monomer genellikle suda çözünür	suda çözünür	Su
Süspansiyon	$\geq 1 \mu\text{m}$	$\cong 1-10 \mu\text{m}$	yağda çözünür	Su
Dispersiyon	$\geq 1 \mu\text{m}$		yağda çözünür	Organik (oluşan polimer için zayıf çözücü)
Micro-emülsiyon	10-30 nm	$\cong 10 \text{ nm}$	suda çözünür	Su
Ters-emülsiyon	10^2-10^3 nm	$\cong 1-10 \mu\text{m}$	suda/yağda çözünür	Yağ
Mini-emülsiyon	30-100 nm	$\cong 30 \text{ nm}$	suda çözünür	Su

Emülsiyon polimerizasyonu, sulu ortamdaki heterojen polimerizasyon tekniklerinden en yaygındır ve bu teknik, özellikle akademik olarak, uzun yıllardır çalışılmaktadır. Bundan sonraki bölümlerde; emülsiyon polimerizasyonu ayrıntılı olarak incelenmiş, süspansiyon, dispersiyon ve emülsiyon polimerizasyonunun türevleri olan mini- ve micro- emülsiyon sistemleriyle farklılıklarına değinilmiştir.

2.1. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, özellikle vinil monomerlerinin polimerleştirilmesinde kullanılan bir polimerizasyon prosesidir. Bu polimerizasyon, monomer ve bu monomerin çözünmediği ya da önemsenmeyecek derecede çözünmediği genellikle su olan bir dispersiyon ortamından oluşan bir sistemde gerçekleştirilir. Monomerin bu ortamda dağıtılmasını ve polimerizasyon sonunda polimer-su emülsiyon ürününün kararlılığını sağlayan emülsiyon yapıcı maddelerin (emülgatör) yanı sıra suda çözünebilen başlatıcılar kullanılır. Polimerizasyon sonunda, “lateks” olarak adlandırılan polimer taneciklerinin sudaki kararlı kolloidal dağılımı elde edilir.

Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon proseslerine göre önemli avantajları vardır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcı, lateks köpük, kauçuk, vb. gibi birçok uygulamada ürün, sentetik lateks olup, saflaştırma yapılmaksızın doğrudan kullanılır. Bu yöntemle, yüksek polimerizasyon hızında, yüksek molekül ağırlığına sahip polimer üretimi mümkün olup, molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi kolaylıkla kontrol edilebilir. Diğer polimerizasyon proseslerinde, polimerizasyon hızı polimerizasyon derecesiyle (ortalama molekül ağırlığıyla) ters orantılıdır. Molekül ağırlığındaki büyük artışlar sadece, reaksiyon sıcaklığı ve başlatıcı konsantrasyonunun düşürülmesi sonucunda polimerizasyon hızındaki azalmayla sağlanabilir. Oysa emülsiyon polimerizasyonu, polimerizasyon hızı düşürülmeksizin, polimerlerin molekül ağırlığının arttırılmasını sağlayan tek prosestir. Bu yüksek dönüşüm hızı, üretim maliyetini düşürür. Düşük viskoziteli emülsiyonlarda, daha hızlı ısı transferi gerçekleşmesinden dolayı polimerizasyon süresince sıcaklık kontrolü daha iyi sağlanabilir. Latekslerin viskozitesi polimerin molekül ağırlığından bağımsızdır ve böylece polimer çözeltilerinden farklı olarak düşük viskozite de yüksek katı madde miktarına sahip emülsiyonlar elde edilebilir. Bu da, karıştırma, ısı, pompalama ve nakil sürecinde maddenin transferi bakımından kolaylık sağlar (Blackley,1975; Erbil, 2000).

Emülsiyon polimerizasyonu tekniğinde; dağıtma ortamı olarak kullanılan suyun, maliyetinin düşük, kolay temin edilir ve kokusuz olması, yanma, patlama ve toksik etkisinin olmayışı,

diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkanı sağlaması bu prosesin endüstriyel amaçlı kullanılmasını yaygınlaştırır (Young, 1980). Ancak, emülsiyon yapıcı ve diğer katkı maddelerinin varlığı, saf halde bir polimer sentezine olanak vermez. Katı ürün elde etmek için polimeri dispersiyon ortamından ayırmak gerekir. Katı polimerin dönüşümü için uygulanacak ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemlerinin ilave materyal ve araçlar gerektirmesi ve prosesin maliyetini arttırması bu yöntemin dezavantajlarıdır (Erbil, 2000).

2.1.1. Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri

Emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleşmesi için gereken dört temel bileşen vardır. Bunlar monomer, dağıtma ortamı, emülsiyon yapıcı madde (emülgatör) ve başlatıcıdır (Erbil, 2000) .

1. Monomer: Emülsiyon polimerizasyon prosesinin sınıflandırılması, öncelikli olarak monomerlerin karakterine bağlıdır. Bu sınıflandırma, monomerlerin sudaki çözünürlüklerinin farklılığı ve aynı zamanda sulu ve emülsiyon ortamındaki polimerizasyonun direkt olarak belirlenen başlangıç hızları ve bu hızların nicel karşılaştırılması temel alınarak yapılır.

Monomerler üç gruba ayrılır: ilk grup akrilonitril gibi suda çözünürlüğü yüksek olan (%8) monomerleri içerir. Suda çözünen peroksit başlatıcı varlığında polimer oluşumu monomer ve peroksit den oluşan sulu çözelti içinde başlar (proses, kısmen emülsiyon yapıcı maddelerin oluşturduğu miseller içinde gerçekleşiyorsa, hız düşük olur). Polimerizasyon, kararlılığı yüzey aktif maddelerle sağlanan, polimer radikalleri ve sulu çözeltiden çöktürülen makromoleküllerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde sürdürülür (polimerin su içinde çözünmemesinden dolayı düşük polimerizasyon derecesindedir). İkinci grup metil metakrilat ve diğer akrilatlar gibi sudaki çözünürlükleri % 1-3 olan monomerleri içerir. Polimerizasyon, miseller ya da sulu faz içindeki moleküllerle başlar ve sulu çözeltiden çöktürülen makromolekül yığınları ve misellerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde devam eder. Üçüncü grup, bütadien, izopren, stiren, vinil klorür ve viniliden klorür gibi neredeyse suda hiç çözünmeyen monomerleri içerir. Kullanılan başlatıcının niteliğine bakılmaksızın, polimerizasyon emülsiyon yapıcı maddelerin oluşturduğu miseller içinde başlar ve misellerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde devam eder. Ancak monomerin karakterine bağlı olarak tanımlanan emülsiyon polimerizasyonunun nitelikleri, her zaman monomerin sudaki çözünürlüğü göz önünde bulundurularak yapılmaz ve esas olarak monomerin polarlığına bağlıdır (Eliseeva,1981).

Serbest radikal mekanizması ile polimerleşme yeteneğine sahip monomerler, emülsiyon polimerizasyonu için uygun olarak tanımlanırlar. Ancak tüm vinil monomerlerinde emülsiyon sistemi içerisinde bir serbest radikal başlatıcısı ile polimerleşmesi söz konusu değildir. Göreceli olarak elektronegatif olan veya elektron çekici özellikte bir substitüe gruba sahip olan monomerler serbest radikal mekanizması ile kolayca polimerleşirken, polar olmayan, elektropozitif veya yapısında elektron itici grupları bulunduran monomerler katyonik başlatıcılar ile daha iyi polimerize olurlar.

2. Dağıtma Ortamı (Sürekli Faz): Emülsiyon polimerizasyonunda, monomerin çözünmediği bir dağıtma ortamı seçilir ve genellikle bu ortam sudur. Yüzey aktif madde molekülleri sulu fazda dağılırken, başlatıcı da sulu fazda çözünür.

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan suyun niteliği önemlidir. Sularda bulunan bazı metal iyonları, polimerizasyon reaksiyonlarını geciktirme-önleme etkisinin yanında, misel oluşumunu ve polimer tanecikleri üzerinde kararlı kılıcı görevi gören yüzey aktif madde moleküllerinin adsorbsiyonunuda engeller. Bu sebeplerden dolayı emülsiyon polimerlerinin üretiminde iyonlarından arındırılmış (deiyonize) suyun kullanılması tavsiye edilir.

Bu prosesin sudan başka ortamlarda gerçekleştirilmesi mümkündür, ancak bu kullanışlı değildir. Ucuz oluşunun ve çevresel avantajlarının yanısıra, su çok iyi ısı dağılımı sağlar, böylece polimerizasyon reaksiyonuyla ortaya çıkan ekzotermik ısı uygun olarak dağıtılır (Erbil,2000).

3. Emülsiyon Yapıcı Madde: Emülgatör, yüzey aktif madde ve sabun gibi çeşitli isimlerle bilinen emülsiyon yapıcı maddeler emülsiyon polimerizasyon proseslerinde bir çok işleve sahiptirler. Bu maddeler emülsiyon polimerizasyon sistemlerine öncelikli olarak sulu faz içinde miselleri meydana getirmek amacıyla eklenirler. Meydana gelen miseller monomerlerin çözünmesini ve içlerinde, polimer taneciklerin oluşması için başlama ve erken çoğalma basamaklarının gerçekleşmesini sağlarlar. Aynı zamanda, monomerlerin emülsiyeye olmasına, polimerizasyon sırasında ve polimerizasyon tamamlandıktan sonra oluşmuş polimer taneciklerinin kararlılığının sağlanmasına yardımcı olurlar. Bunların dışında başlama reaksiyonlarında katalizör, polimer tanecikleri içinde atık emülgatörlerin kimyasal bağlar oluşturmalarını engelleyici veya transfer ajanı olarak davranırlar (Piirma,1982;Erbil, 2000).

Emülgatör olarak görev yapan yüzey aktif moleküller, simetrik olarak yerleşen polar hidrofilik kısım ve hidrofobik hidrokarbon kısımdan meydana gelmektedir. Molekülün polar ve polar

olmayan kısımlarının oranı yüzey aktif maddenin hidrofil-lipofil dengesini (HLB) belirlemektedir. Molekülün hidrofob-hidrofil gruplarının oranı hidrofilikliğe doğru kaydığında HLB değeri yükselirken, yüzey aktif maddenin hidrokarbon zincirinin uzunluğu arttığında HLB değeri düşmektedir. HLB değerleri, gerçekleştirilen emülsiyon polimerizasyonları için uygun emülgatörlerin seçiminde doğrudan kullanılmaktadır (Eliseeva,1981).

Emülgatörler, elektrik yüklerinin varlığına veya türüne bağlı olarak anyonik, katyonik, non-iyonik (iyonik olmayan) ve amfoterik olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılmaktadırlar (Erbil,2000). Bu sınıflar, çözeltideki molekülün iyonik karakterini gösterir. Bir non-iyonik emülgatör, sulu ortamda çözündüğünde veya dağıtıldığında yüksüz bir tanecik oluşturur yani iyonlaşmaz. Hidrofilik eğilimleri, su molekülleri ile hidrojen bağı yapıp yapmamasına bağlıdır (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969). Non-iyonik emülgatörler sıvı ve katı vakslardır. Etoksilatlanmış alkilfenoller, etoksilatlanmış alifatik alkoller, karboksilik esterler, karboksilik amidler non-iyonik emülgatör sınıfında yer alan önemli non-iyonik emülgatörlerdendir. Eşitlik 2.1’de etoksilasyon reaksiyonlarına bir örnek verilmiştir.



Anyonik emülgatörlerde hidrofilik kısım negatif yüklenmiş $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-SO}_3^-$ ve $-\text{OPO}_3^{2-}$ gibi polar bir gruptur. Molekülün hidrofobik kısmı, $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ den oluşan alkil ya da aril grupları olabilir (Ullmann’s Enc.Ind.Chem. 1993). Sodyum lauril (dodesil) sülfat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+]$ ve sodyum dodesilbenzen sülfonat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+]$, en çok kullanılan anyonik emülgatörlerdir. Katyonik emülgatörler ise bir hidrofobik hidrokarbon zinciri ile pozitif yüklü hidrofilik grubu içerirler. Bu grubun endüstriyel önemi olan bileşikleri primer, sekonder amin ve kuarterner amonyum tuzlarıdır (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech., 1969).

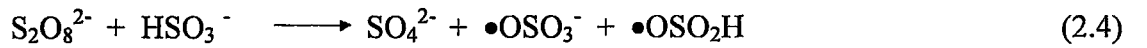
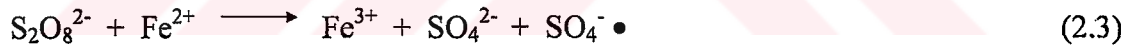
Asidik ortamda katyonik, bazik ortamda anyonik emülgatör gibi davranan, dolayısıyla yapılarında alkilamino veya alkilimino propiyonik asit gibi hem asidik hem de bazik hidrofilik gruplar içeren amfoterik emülgatörler emülsiyon polimerizasyonlarında pek tercih edilmezler (Erbil, 2000).

4. Başlatıcı: Emülsiyon polimerizasyonları çoğunlukla radikal mekanizmaları ile gerçekleşir. Bu polimerizasyonda başlatıcının görevi serbest radikalleri oluşturup polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmaktır. Sürekli faz olarak suyun kullanıldığı emülsiyon polimerizasyonlarında suda çözünür, serbest radikal oluşturan başlatıcıların kullanımı yağ-çözünür türdekilere göre daha fazladır. Başlatıcılar, serbest radikal oluşumunu hızlandıran başka bir molekül olmaksızın ısısal olarak parçalanarak serbest radikalleri oluşturanlar ve elektron transfer mekanizmasına göre serbest radikal üreten ve redoks bileşenleri gibi en az iki tip molekülle serbest radikal oluşturan başlatıcı sistemleri olmak üzere belli başlı iki grupta sınıflandırılırlar (Erbil,2000).

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



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



2.1.2. Emülsiyon Polimerizasyonunun Diğer Bileşenleri

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

➤ **Koruyucu Kolloid:** Koruyucu kolloidler, lateks içindeki koagülasyona karşı tanecik kararlılığını arttırmak için kullanılmaktadırlar. Suda çözünebilen belirli hidrofilik bileşikler koruyucu kolloid görevi görebilmektedir. Bu bileşikler polimer tanecikleri içine girmez yalnız yüzeyinde kalır ve polimer taneciklerini sararak taneciklerin biraraya gelmesini

(topaklaşmasını) önler. Suda çözünen bu polimerler emülsiyon taneciklerini kaplar ve su molekülleriyle sarar yada çözer. Koruyucu kolloid polimer zincirinin bir kısmı tanecik yüzeyine adsorplanırken ana kısmı su içerisinde yayılmaktadır. Bu da taneciklerin biraraya gelip koagüle olmasına neden olan polimer-polimer etkileşimini engeller. Koruyucu kolloidler su fazının viskozitesini artırır, taneciklerin biraraya gelmelerinde gerekli olan yakın etkileşimi önler, katı taneciklerin çökme hızını azaltır ve lateks üzerinde kararlılık etkisi yapar.

Koruyucu kolloidler genellikle, doğal veya modifiye edilmiş doğal ürünler ve sentetik ürünler olmak üzere iki gruba ayrılır:

- (1) Doğal veya modifiye edilmiş koruyucu kolloidler: gum agar, gum arabik, suda çözünür nişastalar, pektin, jelatin, aljinatlar, hidroksietil selüloz (HEC) ve karboksimetil selüloz gibi modifiye edilmiş selülozik yapılar.
- (2) Sentetik koruyucu kolloidler: polivinil alkol (PVOH), polimetakrilamid, polivinil pirolidon, sülfonlanmış polistiren, polimetakrilik ve poliakrilik asidin alkali tuzları.

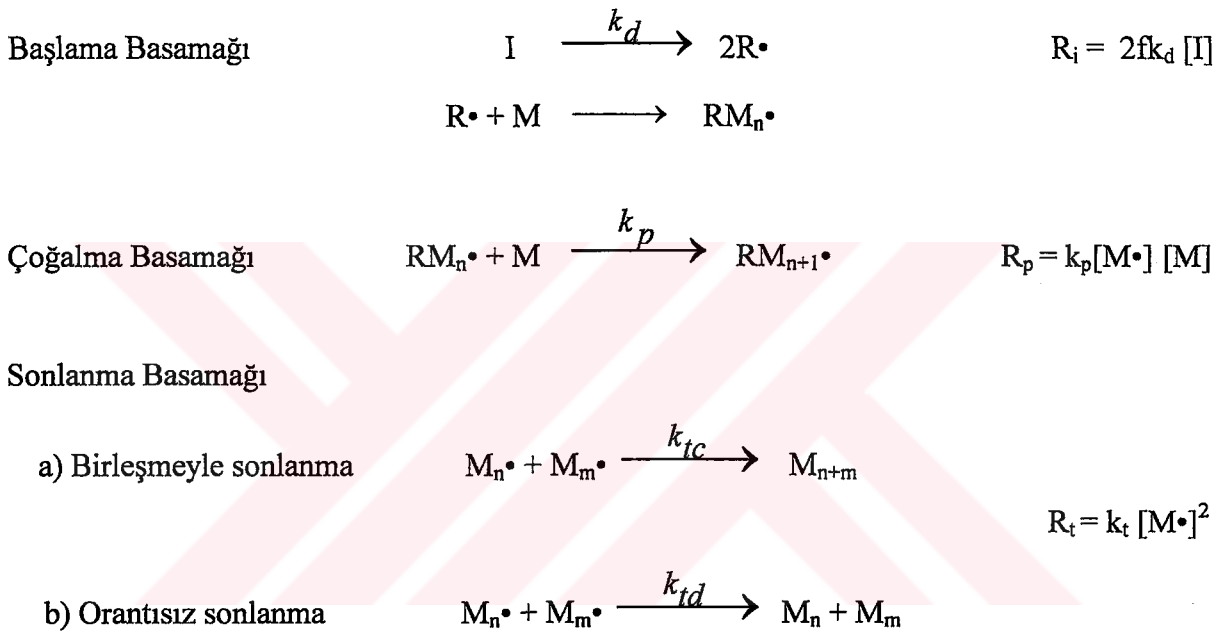
En yaygın kullanılan doğal koruyucu kolloid HEC, sentetik koruyucu kolloid PVOH'dür.

PVOH vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonlarında kararlı kılıcı (koruyucu kolloid) olarak çok önemli rol oynar. Polimer emülsiyonlarının bu kararlı kılıcısı sadece kolloidal özelliklere değil film özelliklerinede güçlü etkilerde bulunur ve emülsiyonun özellikleri üzerine bu güçlü etkiyi PVOH'ün kimyasal yapısı yaratır. Poli(vinil asetat)'ın hidrolizi sonucunda suda çözünür ve yüksek molekül ağırlıklı PVOH polimeri elde edilir. Farklı hidroliz derecesindeki PVOH'ler farklı miktarda asetat grupları içerirler. % 80 hidroliz derecesinde olan PVOH % 20 artık asetat grupları içeriyor demektir. PVOH artık asetat içeriği ve % 4'lük sulu çözeltilerinin viskoziteleri ile karakterize edilir. Emülsiyon latekslerinin viskoziteleri, tane boyutları ve kararlılığı; bu lateks filmlerin mukavemeti, sertliği, su ve çözücülere karşı gösterdikleri direnç polimerizasyonda kullanılan belirli bir PVOH'ün hidroliz derecesi ve viskozite değerine bağlı olan moleküler yapısı ile belirlenir (Budhlall,2001; Nakamae,1999).

Hidrofilik VAc monomerinin endüstriyel emülsiyon polimerizasyonunda % 87-89 hidroliz derecesindeki bir PVOH kullanılır ve polimerizasyon sırasında graflaşma meydana gelir. Graflaşmış bir koruyucu kolloidle üretilen bir emülsiyon polimeri; su dayanıklılığı, film oluşturma yeteneği ve film geriliminde graflaşmamış bir koruyucu kolloid içeren emülsiyon polimerlerinden daha üstün özelliklere sahiptir (Lissant, 1974). Bu nedenle emülsiyonun özellikleri üzerinde koruyucu kolloidler ve emülgatörlerin seçimi önemli rol oynar.

2.1.3. Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması ve Kinetiği

Emülsiyon polimerizasyonlarında polimerizasyon, emülgatörlerin bulunduğu homojen fazda serbest radikal mekanizmasına göre gerçekleşir. Bu polimerizasyonda, suda çözünen başlatıcı termal olarak parçalanarak aktif merkezleri oluşturur, bu aktif merkezlerin çoğalmasıyla büyük moleküller oluşur ve moleküllerin kararlılığının sağlanmasına bağlı olarak gerçekleşen aktif merkezlerin sonlanmasıyla polimerizasyon tamamlanır (Billmeyer,1962; Blackley,1975). Bu polimerizasyon mekanizmasına ait hız eşitlikleri ve zincir reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Polimerizasyonun toplam hızı aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right) [M] \quad (2.5)$$

Emülsiyon polimerizasyonunun kinetiği, monomerin yapısına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Monomerin sudaki çözünürlüğü, emülgatör adsorpsiyonu, tanecik etkileşimleri ve tanecikler içindeki monomerin denge konsantrasyonu çok önemli polimerizasyon parametreleridir ve bu parametreler polar veya hidrofobik monomerlerin polimerizasyonu sırasında çok önemli farklılıklara neden olmaktadır. Monomerin polar veya hidrofobik oluşundan kaynaklanan bu farklılıklar tanecik oluşum mekanizmasında, proses kinetiğinde ve oluşan lateks sisteminin kolloidal davranışında önemli değişikliklere yol açmaktadır (Eliseeva,1981).

Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizmasının niteliğini ortaya koyan literatürdeki en önemli teori Harkins teorisidir. Harkins bu teoriyi hidrofobik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu üzerinde geliştirmiştir (Harkins, 1945; 1946). Smith ve Ewart, Harkins'in öne sürdüğü hidrofobik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu mekanizmasına ait bu nitel teoriyi temel alarak bu polimerizasyon için ilk nicel teoriyi geliştirmişlerdir. İlk olarak Smith ve Ewart tarafından önerilen bu nicel teoriyle lateks taneciklerinin sayısını ve polimerizasyon hızını belirleyen denklemler elde edilmiştir (Smith ve Ewart, 1948). Emülsiyon polimerizasyonu için önerilen bu nitel ve nicel teorilere göre polimerizasyon mekanizması basamaklar halinde Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Blackley, 1975).

Emülsiyon polimerizasyon sisteminin temel bir bileşeni olan monomer önemsenmeyecek kadar suda çözünürlüğe sahiptir. Sistemdeki emülgatörler monomeri su içinde çözünür hale getirerek daha fazla monomer molekülünün su fazı içinde çözünmüş halde bulunmasına olanak vermektedir. Emülgatörün bu etkisi *misel* denilen küçük kolloidal taneciklerin oluşumunun bir sonucudur ve her misel taneciği 50-100 emülsiyon yapıcı madde (emülgatör) molekülünden oluşmaktadır. Misellerin oluşması ve bu biçimlerinin korunabilmesi için çözelti içindeki emülgatör konsantrasyonunun belli bir değerde olması gerekir ve bu değer kritik misel konsantrasyonu (CMC) olarak tanımlanmaktadır. Yaklaşık olarak 40-50 A° çapında küresel yapıdaki bir miseli oluşturan emülgatörler, hidrokarbon kuyrukları miselin içine (merkezine) iyonik uçları ise suya doğru yönelmiş olarak düzenlenir ve miselin bu geniş hidrofobik kısmı organik monomer moleküllerini çekme eğilimi göstermektedir. Bunun sonucunda hidrofobik monomer emülgatör tarafından sulu faz içinde çözünür hale getirilmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu süresince gerçekleştirilen karıştırma işlemi, hidrofobik monomer fazın sulu ortamda küçük damlalar içine girmesini sağlamaktadır. Bu ortamdaki emülgatörlerin hidrofobik kısımları bu monomer damlaları içine absorplanır, hidrofilik kısımları ise sulu fazda kalır. Bu damlalar yaklaşık 1 mikron (10 000 A°) çapta olabilecek kadar büyük boyutlara sahiptirler. Damlalar içindeki monomer miktarı ve emülgatörler tarafından suda çözünür hale getirilmiş monomer miktarlarının yanında, hidrofobik monomerin bir miktarı su içinde belli bir çözünürlüğe sahiptir (örneğin stiren için % 0.04). Ancak bu çözünürlük kinetik mekanizma dikkate alındığında ihmal edilmektedir. Böylece, polimerizasyonun başlama basamağı öncesi su fazı, sulu faz içinde dağılmış durumdaki büyük monomer damlaları ve sulu ortamda çözünür hale gelmiş monomerleri içeren misellerden oluşturulmuş bir emülsiyon sistemi halindedir (Şekil 2.1.a). Emülsiyon polimerizasyonunun temel karakteristiklerinden biri, polimerizasyon su fazında

meydana gelir, monomer yada organik fazda polimerizasyon gerçekleşmemektedir. Polimerizasyonun başlayabilmesi için bu emülsiyon ortamına genellikle ısı etkisiyle serbest radikallere parçalanabilen bir başlatıcı ilave edilir ve sulu fazda meydana gelen bu radikaller miseller içine difüzlendir. Miseller organik monomer molekülleri ile suda çözünen başlatıcıdan üretilen radikallerin buluşma yeridir ve emülsiyon sisteminde polimerizasyon radikallerin misel içindeki monomer molekülleri ile dimer ve trimer yapısında yeni radikaller meydana getirmek üzere reaksiyona girmesiyle ilerler, bunun sonucunda polimer misel içinde oluşur (Şekil 2.1.b).

Polimerizasyonun ilerleme basamağında, başlangıçtaki miseller sulu fazdan ve monomer damlalarından katılan monomer ilavesiyle büyürler. Polimerizasyonun %2-3'ü gerçekleştiğinde ise misel içinde oluşmuş polimer tanecikleri orijinal misellerden çok daha büyük bir boyuta ulaşır. Böylece, miseller küçük gruplu emülgatör ve monomer moleküllerinden emülgatör moleküllerini dış yüzeyine adsorplamış emülsiyon içindeki büyük gruplu polimer moleküllerinden oluşan taneciklere dönüşür. Emülgatör moleküllerinin polimer lateks taneciklerinin yüzeylerine adsorblanmasıyla çözeltideki emülgatör konsantrasyonu kısa sürede kritik misel konsantrasyonunun altına düşer ve bu konsantrasyonun altında aktifleşmemiş miseller kararsız hale geçerek sulu fazda dağılırlar (polimerizasyon dönüşümü %10-20 olduğunda), polimerizasyonun geri kalan kısmı oluşan polimer taneciklerinin içinde gerçekleşir (Şekil 2.1.c). Polimerizasyon ortamından tüm misellerin kaybolup sistemdeki tüm emülgatörlerin polimer tanecikleri tarafından adsorplandığı noktada sulu fazın yüzey gerilimi artar çünkü emülgatörden yoksun su yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Bu durumda, karıştırma işlemi durdurulursa monomer damlalarının kararlılığı korunamaz. Monomer damlalarından difüzyon yolu ile sulu faza geçen hidrofobik monomer molekülleri polimer taneciklerini sürekli olarak beslediğinden tanecikler içindeki monomer konsantrasyonu değişmez. Polimerizasyon süresince polimer taneciklerinin sayıları da sabittir ve bundan dolayı polimerizasyon hızı sabit kalır. Monomerlerin, monomer damlalarından sulu faza difüzlendirilerek sürekli olarak reaksiyon ortamına (polimer taneciklerine) geçişiyle polimer tanecikleri büyürken monomer damlaları küçülür. Polimerizasyon % 50-80 ilerlediğinde monomer damlaları tükenir ve bu aşamadan sonra yeni polimer tanecikleri oluşmaz, lateks taneciklerinin sayısı sabitlenir (yaklaşık 10^5 tanecik/mL). Monomer moleküllerinin tümü oluşmuş polimer taneciklerinin içindedir ve polimerizasyon sadece bu lateks taneciklerinin içinde devam eder (Şekil 2.1.d). Reaksiyon ortamındaki monomer tükendikçe reaksiyon hızı düşer. Sonlanma reaksiyonları ile polimer tanecikleri

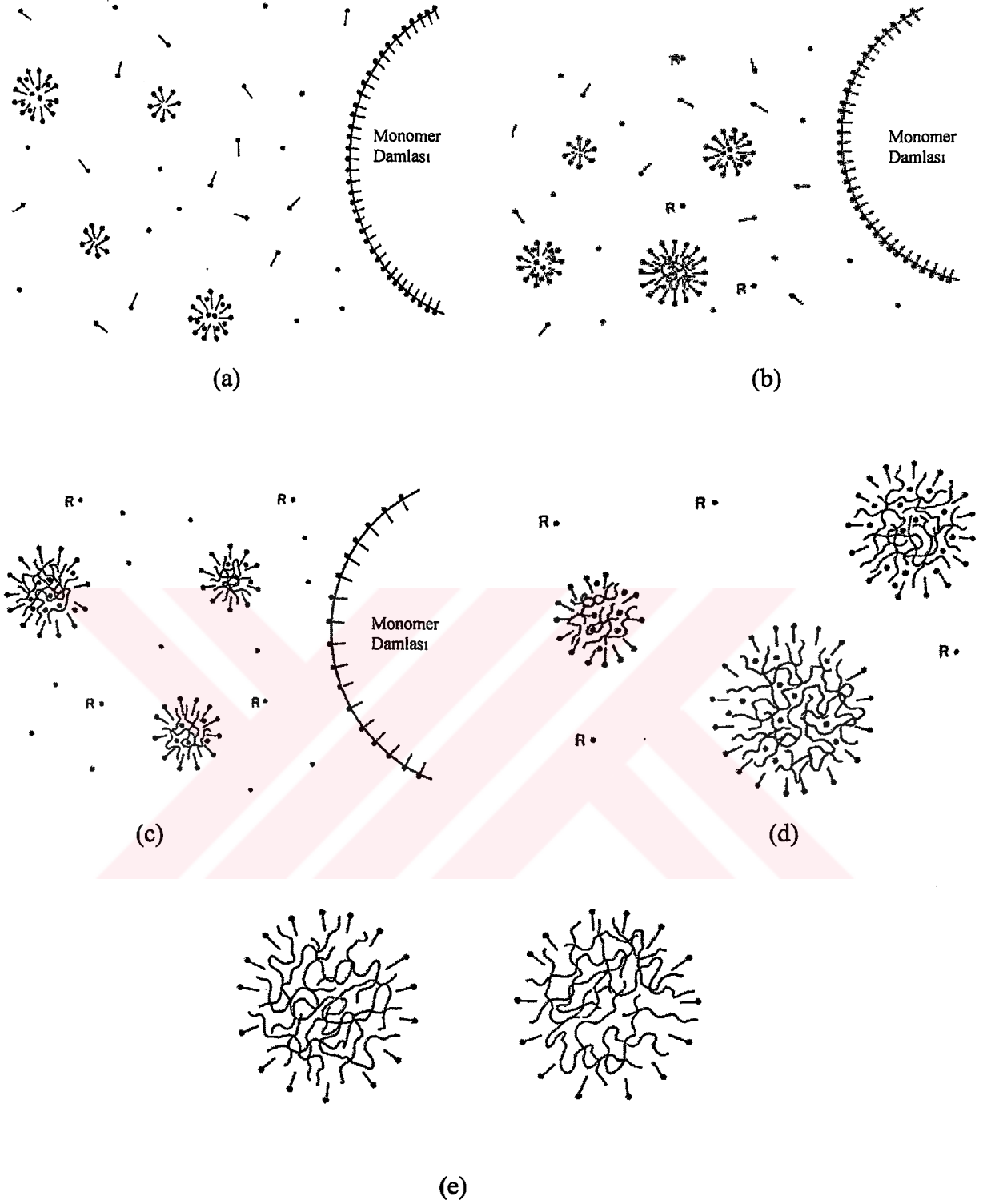
içindeki zincir reaksiyonları sona erer, genellikle monomerlerin tümü zincir reaksiyonlarına katıldığından polimerizasyon sonunda % 100 dönüşüme erişebilmek mümkündür. Polimerizasyon sonunda, emülgatör molekülleriyle kararlılığı sağlanmış 500-2000 Å⁰ çapındaki küçük polimer taneciklerinin dispersiyonu biçiminde olan bir polimer emülsiyon sistemi elde edilir (Şekil 2.1.e).

2.1.4. Emülsiyon Polimerizasyon Prosesleri

Emülsiyon polimerizasyonlarında uygulanan proses tipi elde edilen lateksin özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Emülsiyon polimerizasyonunda üç tip proses uygulanabilir:

- 1- Bütün maddelerin polimerizasyonun yapıldığı reaktöre eklendiği ve karışımın karıştırılarak polimerizasyon sıcaklığına ısıtıldığı *kesikli proses*,
- 2- Monomer yada monomerlerin (bazen başlatıcı ve emülgatörün) direkt ya da ön emülsiyonu gerçekleştirilmiş olarak sürekli olarak ya da artan bir besleme hızı ile polimerizasyon sıcaklığında reaksiyon karışımına 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 kısmından sürekli olarak alındığı *sürekli proses*.

Uygulanan prosese göre polimerizasyon ; sürekli karıştırmalı tank reaktör (CSTR), loop ve boru reaktör sistemlerinden herhangi birinde ya da bu sistemlerin kombinasyonundan oluşan bir reaktör sisteminde gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.1. Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması.

- polimerizasyon başlamadan önce sistemin başlangıç durumu.
- misellerin ve monomer damlalarının her ikisinde olduğu polimerizasyonun başlama basamağı.
- monomer damlalarının olup, misellerin kaybolduğu aşama.
- monomer damlalarının kaybolduğu aşama.
- polimerizasyonun tamamlandığı durum.

2.2. Mini- ve Mikro- Emülsiyon Polimerizasyonu

Miniemülsiyon polimerizasyonu bazı yönlerden makroemülsiyon polimerizasyonundan oldukça farklıdır. Miniemülsiyon polimerizasyonunda, çok küçük monomer damlalarının oluşumu ve damlaların oldukça büyük yüzey alanları, sistemden misellerin kaybolması ve monomer-su arayüzeyine emülgatör adsorpsiyonuna olanak sağlar. Büyük arayüzey alanı, su bazlı serbest radikallerin yakalanmasına imkan verir. Böylelikle çekirdeklenme baskın olarak monomer damlalarında olur ve ilerleme basamağı için polimerleşmiş taneciklerin içinden monomer sağlar. Polimerizasyon monomer damlaları içinde gerçekleştiğinden, çekirdeklenme basamağı emülsiyon polimerizasyonu kadar karmaşık değildir, iki fazlı (su fazı ve monomer/polimer tanecikleri) polimerizasyon prosesi olarak basitleşir. Bu proses suda oldukça az çözünen (emülsiyon polimerizasyonda sulu faz vasıtasıyla yavaş taşınacak) bileşenleri içeren polimerizasyonlar için oldukça yararlıdır. Tipik tanecik yarıçapı mikroemülsiyonda 10-30 nm, miniemülsiyonlarda 30-100 nm'dir (Wu, 2000; Qui, 2001).

2.3. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu, bir yağ-su (oil-in-water) emülgatör kullanarak sürekli bir su ortamı içinde suda çözünmeyen bir monomerin emülsiyonlaştırılması ile ve suda polimer taneciklerinin kolloidal dağılımını sağlamak için yağda veya suda çözünen bir başlatıcı kullanılarak polimerleştirilmesinden oluşur.

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

2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu polimetilmetakrilat, polivinilklorür, polistiren ve stiren-akrilonitril kopolimerleri ve iyon değiştirme reçineleri gibi ticari polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir heterojen polimerizasyon tekniğidir. Düzgün küresel tanecik oluşturması nedeniyle teknik, "boncuk" yada "inci polimerizasyonu" olarak da adlandırılır (Mark, 1985, Arshady, 1993). Bu teknikte monomer veya monomerler sürekli

karıştırma ile suda asılı damlalar halinde bulunur, böylelikle birbiri ile karışmayan iki ayrı faz oluşur; monomer fazı ve sürekli faz. Sürekli faz olarak genellikle su kullanılır. Ancak suda çözünen monomerler için, monomerin çözünmediği bir organik madde seçilir ve bu durumda teknik, ters faz süspansiyon polimerizasyonu adını alır. Polimerizasyon süresince ortam sürekli karıştırılarak süspansiyonun devamlılığı sağlanır. Ayrıca damlaların kararlılığını korumak için süspansiyon kararlı kılıcılar kullanılır. Sistem parametrelerinin ayarlanması ile 100 – 500 µm tanecik boyutu aralığında mikroküre sentezi mümkün olmaktadır (Grulke, 1989).

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

2.5 Dispersiyon Polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyonu klasik süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen tane boyutu aralığını doldurmak üzere geliştirilen bir tekniktir. 1950'lerde otomotiv endüstrisindeki ihtiyaçtan doğmuştur (Poehlein, 1996). Dispersiyon polimerizasyonunu diğer polimerizasyon tekniklerinden ayıran en önemli fark, organik bir dağıtma ortamında gerçekleşmesidir. Bununla birlikte emülsiyon polimerizasyonuna yapı olarak benzemektedir. Bu polimerizasyon tekniği ile 1-10 µm aralığında monodispers mikroküre sentezi gerçekleştirilmektedir (Arshady, 1993).

Dispersiyon polimerizasyonunda başlangıçta tek faz vardır. Monomerin çözündüğü ancak polimerin çözünmediği bir dağıtma ortamı seçilir, bunun için genellikle alkol karışımları kullanılır. Bu faza belirli oranda su eklenir. Başlatıcı olarak radikalik başlatıcılar, emülgatör olarak da polimerik maddeler tercih edilir. Polimerizasyon başladıktan bir süre sonra belirli

bir molekül ağırlığına ulaşılır ve bu tanecikler dağıtma ortamında çökerler. Bu çökme olayını ve tanecik boyutunu, alkol/su karışımı kontrol eder. Çözünmeyen yapı oluştuktan sonra büyüme (molekül ağırlığında artma) devam eder.



BÖLÜM 3. VINİL ASETAT'ın BÜTİL AKRİLAT ile EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU

3.1. Vinil Asetat Monomeri

Vinil asetat (VAc); $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ yapısında, renksiz, hoş fakat keskin ve tahriş edici kokulu bir sıvıdır. Monomer olarak; poli(vinil asetat) (PVAc) ve VAc kopolimerleri non-woven bağlayıcılar, su bazlı boyalarda ve yapıştırıcılarda kullanılır.

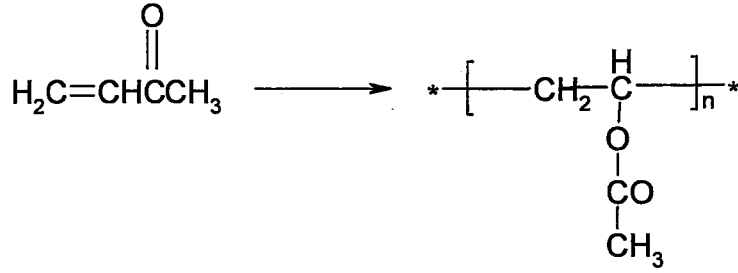
3.1.1. Vinil Asetat'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri, Kullanım Alanları

PVAc'ın yapıştırıcı olarak ana kullanım alanları paketlenme-ambalaj ve ahşap yapıştırımadır. PVAc'ın emülsiyon biçimi, özellikle yapıştırıcılar için uygundur. PVAc ayrıca PVOH ve PVAc reçineleri için öncü olarak katkı sağlar. VAc ayrıca ikincil bileşen olarak vinil klorid ve etilen ile ticari polimer formunda kopolimerleşir. VAc akrilik lif (fiber) yapımı için ise, akrilonitril ile kopolimerleştirilir. VAc'ın birçok fiziksel özelliği belirlenmiştir. Bunlardan en önemli olanları Çizelge 3.1'de verildi.

Çizelge 3.1 VAc'ın fiziksel özellikleri

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

VAc'ın serbest radikal polimerizasyonu aşağıdaki gibidir:



Polimerizasyon; organik-inorganik peroksitler, azo bileşikleri, redoks sistemleri, ışık ve yüksek enerji radyasyonu ile başlatılabilir. VAc kütle (bulk), süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilebilir.

3.2. Bütıl Akrilat Monomeri

Kimyasal formülü $\text{CH}_2\text{CHOCOC}_4\text{H}_9$ olan bütıl akrilat (BuA) berrak, renksiz bir sıvıdır ve meyvamsı bir kokuya sahiptir. Birçok organik çözücüyle karışabilir bir malzemedir.

3.2.1. Bütıl Akrilatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri, Kullanım Alanları

BuA, toksik potansiyele sahiptir. Çalışma odalarının havalandırılması özellikle önem arz eden bir konudur. Sekiz saatlik zamandaki ortalama ağırlığa bağlı olarak önerilen endüstriyel hijyen muamelesi limiti 5 ppm'dir. Çok küçük miktarlarda bütıl akrilatın ağız yoluyla vücuda karışması bile zararlı etkilere neden olur ve bu madde deri üzerinde tahriş edici etkiye sahiptir. Bu yüzden deri ile temas etmesinden kaçınılmalıdır.

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

BuA blok polimerizasyon, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi klasik tekniklerle polimerleşebilir. Kural olarak, polimerizasyondan önce inhibitörün uzaklaştırılması gerekli değildir. Eğer gerekirse, fazla miktarda katalizör kullanılarak inhibitörün etkisi giderilebilir. Ön polimerizasyonu önlemek için, BuA inhibitör varlığında saklanmalıdır. Eğer, güneş ışığından uygun bir şekilde korunursa oda sıcaklığında yaklaşık

1 yıl saklanması mümkündür. Paslanmaz çelik, alüminyum ve cam borulu tanklar BuA'nın saklanması için en uygun olanlardır .

BuA akrilik esterler grubunun bir üyesidir. Akrilik esterlerin emülsiyon homopolimerleri iç ve dış kaplamalarda, derilerin, kağıt ve tekstil ürünlerinin bağlanması, PVC plastikleştirici, yer cilası ve yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır.

Akrilik monomerler çok geniş oranda vinil asetat ve stiren ile kopolimer verebilirler ve son özellikleri bu değere bağlı olarak değişir. Bu özellikler arasında camsı geçiş sıcaklığı(T_g), minimum film oluşum sıcaklığı, çözünürlük ve biçim (morfolojik) özellikleri sayılabilir. BuA'nın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.2'de verildi.

Çizelge 3.2 BuA'nın fiziksel özellikleri.

Özellik	Lovell – Aasser *	BASF
Kaynama Noktası (°C)	147.4	148
Donma Noktası (°C)	-	-64
Spesifik Yoğunluk (25 °C de g/cm ³)	0.894	0.898
Kırılma İndisi (n_D)	1.4160	1.4150
Viskozite (cP)	0.81	0.75
Çözünürlük (25°C de, suda, %ağ.)	0.2	0.2
T_g (homopolimer için)	-54	-

* Tüm değerler 25°C için verilmiştir.

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

3.3 Vinil Asetat Ve Butil Akrilat Emülsiyon Kopolimerizasyonu

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

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

Kopolimerlerin bir başka üstünlüğü de kopolimeri oluşturan bileşenlerden birinin miktarını azaltmak veya arttırmak ile istenilen mekanik ve termal özelliğe sahip olan plastiklerin elde edilmesidir (Baysal,1981). Örneğin; etilen-propilen kopolimerinde ikinci bileşenin miktarının değiştirilmesi ile plastik özelliklerden elastomer özelliklerine geçen polimer elde etmek mümkündür.

3.4. Vinil Asetat-Bütıl Akrilat Emülsiyon Kopolimerleri

PVAc latekslerinin özellikleri diğer monomerler ile kopolimerizasyon yoluyla geliştirilmektedir. Endüstriyel öneme sahip pek çok kopolimer olmakla birlikte bunların içinde en önemli olanlarından biri de vinil asetat ve bütıl akrilat kopolimer (VAc-ko-BuA) lateksidir. Bu lateks, mimari kaplama sektöründe oldukça geniş bir şekilde kullanılmaktadır ve bu yüzden latekslerin kütle ve reolojik özellikleri önemlidir.

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

BuA/VAc çiftinin sudaki çözünürlükleri ve kopolimerizasyon reaksiyonundaki reaktiviteleri de farklılık gösterir. Bu monomer çiftinin kopolimerizasyon kinetiği Misra ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Misra, 1979). Misra ve arkadaşları kesikli yöntemle hazırlanan lateksin yarı kesikli yöntemle elde edilen latekse göre daha büyük tanecikli (90 nm) ve daha

dar dağılıma sahip olduğunu bulmuştur. Yarı kesikli teknikle hazırlanan tanecikler daha homojendir. Bu da çekirdek-kabuk modeline göre daha küçük çapa sahip poli(bütülaakrilat) çekirdeğinin kanıtıdır ($d=24$ nm). Bütülaakrilat bakımından zengin çekirdekli taneciklerin oluşumu sadece BuA'nın reaktiflik oranına değil, polimer tanecikleri yada miseller içerisindeki BuA'nın miktarına da bağlıdır. Reaksiyon ilerledikçe taneciklerdeki BuA tükenir, VAc ise artar. Yüksek dönüşümlerde çok az miktarda BuA kalır (Barton ve Capek, 1994).

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

Makgawinata VAc-co-BuA kopolimer latekslerinin hazırlanışını incelemiştir. En önemli bulgusu, monomer karışımının besleme hızının oranının lateksin son özelliklerin üzerinde bir etkisi olduğudur. VAc'nin reaktiflik oranı 0.04 ve BuA'nın reaktiflik oranı 5.50 olması dolayısıyla bu durum beklenmektedir. Lateksin heterojenliği yarı-kesikli polimerizasyonda, kesikli polimerizasyondan daha iyi bir şekilde kontrol edilmektedir. Tanecik boyutu ve dağılımı, komonomer bileşimi ve besleme metoduyla çeşitlenmektedir, BuA'ya zengin kopolimerlerde en küçük tanecik boyutu elde edilmektedir. Yarı kesikli polimerizasyon sisteminde kesikli polimerizasyon sisteminden daha küçük tanecik boyutuna ulaşılmıştır (Makgawinata, 1981). Donescu ve Fusulan yarı kesikli sistem kullanarak dibütil maleat ile VAc'ı kopolimerleştirmiştir. Bu çalışmada komonomerin arttırılması ile tanecik boyutunda azalma olduğu da belirtilmiştir. Hem Makgawinata hem de Donescu daha fazla hidrofobik olan komonomerin tanecik boyutunda azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir. BuA kullanılmasıyla lateksin tanecik boyutunun düşmesi beklenmektedir. Yüzey aktif maddenin yüzey üzerinde daha kolay adsorplanması nedeniyle daha güçlü kararlılık için hidrofobikliğin artması istenebilir (Donescu, 1985).

VAc ve BuA kopolimerlerinde BuA hidrofobik grupları, VAc ise hidrofilik grupları oluşturmaktadır. Reaktiflik oranları karşılaştırıldığında ilk önce BuA polimerleşir ve BuA üzerine VAc polimerleşerek son ürün oluşur. Böylece hidrofobik bir merkez ve hidrofilik bir kabuktan meydana gelen "**Çekirdek kabuk modeli**" oluşur. Özellikle reaktiflikleri birbirinden çok farklı olan VAc-BuA gibi monomerlerin emülsiyon kopolimerizasyonu için oldukça önemlidir. Sert çekirdek-yumuşak kabuk ve yumuşak çekirdek-sert kabuk olmak üzere iki tip çekirdek kabuk kopolimeri mevcuttur (Vanderhoff, 1985).

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

VAc ve BuA kopolimerizasyonu sırasında kullanılacak suyun büyük önemi vardır. Doğal suyun içindeki polivalent katyonlar (özellikle kalsiyum ve magnezyum) polimerizasyonu engelleyici bir etki yapabilir yada son üründe istenmeyen özelliklere yol açabilir. Bu nedenle VAc ve BuA kopolimerizasyonunda deiyonize su kullanılmalıdır (Erbil, 2000).

Daha önce de belirtildiği gibi kopolimerin homojenliği besleme metoduna önemli oranda bağlıdır. Bunun yanında Mısra, El-Aasser, Makgawinata, ve Pichot VAc-co-BuA'nın kesikli polimerizasyonlarında molekül ağırlığı dağılımının BuA içeriğinden fazla etkilenmediğini belirtmişlerdir (Mısra, 1983).

Lateks tanecik yüzeyindeki fonksiyonlu gruplar; (i) sülfat ve hidroksil grupları olarak başlatıcı parçaları, (ii) PVAc zincirinin verdiği hidroksil grupları, (iii) BuA zincirinin verdiği karboksilik asit grupları'dır. Yarı kesikli yöntemle elde edilen latekslerin karboksilik ve sülfat asitli gruplarının toplam yüzey konsantrasyonları kesikli sistemlerle sentezlenenden daha fazladır ve kopolimer bileşimine daha bağlıdır.

VAc'ın emülsiyon kopolimerizasyonunun çok kompleks bir proses olduğu uzun süredir bilinmektedir (Furuta, 1974; El-Aasser, 1981; Chern, 1987).

VAc ve BuA emülsiyon kopolimerizasyonunda suda veya yağda çözünebilen başlatıcıların kullanılması mümkündür. Suda çözünen başlatıcılardan daha çok amonyum persülfat (APS) seçilir (Lazaridis, 2001). Bunun nedeni emülsiyonu kararlı kılıcı etkisidir. Potasyum persülfat (PPS) ve APS endüstriyel ve akademik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

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

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

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

Kopolimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları ($\bar{M}_v$) 25 °C' de viskozimetrik yöntemle aseton kullanılarak, Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülür. Genel yöntemler olarak ozmometre ($\bar{M}_n$) ve ışık saçılması ($\bar{M}_w$) da kullanılabilir (Erbil, 2000). Ultrasantrifüj ve ışık saçılması yöntemleri ile ($\bar{M}_z$) ve GPC ile $\bar{M}_n$ ve $\bar{M}_w$ HI bulunabilmektedir. GPC ile THF çözücüsü ve polistiren standardı kullanılarak molekül ağırlıkları ve dağılımları hesaplanmaktadır (Erbil, 2000).

Molekül ağırlığı, reaksiyon süresi gibi kullanılan emülgatör miktarında bağlıdır (Bataille, 1990). Yüksek emülgatör konsantrasyonlarında yüksek $\bar{M}_w$ elde edilir, fakat düşük $\bar{M}_n$ gözlenir (Dittman ve McBain, 1989). Ayrıca monomer konsantrasyonunun azalmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır ve molekül ağırlığı dağılımı genişler (Netschey, 1973).

Kopolimer lateksleri için tane boyutu ve tane boyut dağılımı elektron mikroskobu, ışık saçılması, sabun titrasyonu, bulanıklık ve SEC (size exclusion chromatography) yöntemleriyle belirlenebilmektedir (Erbil, 2000).

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan vinil asetat (VAc) ve bütül akrilat (BuA) monomerleri ve emülsiyon yapıcı non-iyonik yüzey aktif madde, 30 etoksilatlı nonilfenol (NP 30) Elsan Elyaf A.Ş. firmasından temin edildi. Merck firmasının ürünleri olan, polimerizasyon başlatıcısı olarak amonyum persülfat (APS) ve polimerizasyon çözeltisinin pH'ını ayarlamak için sodyum bikarbonat (SBC) kullanıldı. Koruyucu kolloid olarak bu deneyler için yeni sentezlenen AMOL ve Boysan firmasından temin edilen poli(vinil alkol), (PVOH) (% 88 hidroliz derecesine ve 18 cP viskozite değerine sahip olan) kullanıldı. Yapılan tüm deneysel çalışmalar deiyonize su ile gerçekleştirildi. Polimerizasyonda kullanılan emülgatör, koruyucu kolloid, başlatıcı, pH ayarlayıcı madde ve monomerlerin kimyasal yapıları Çizelge 4.1' de verilmektedir. Bu çalışmada kullanılan tüm polimerizasyon bileşenleri, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

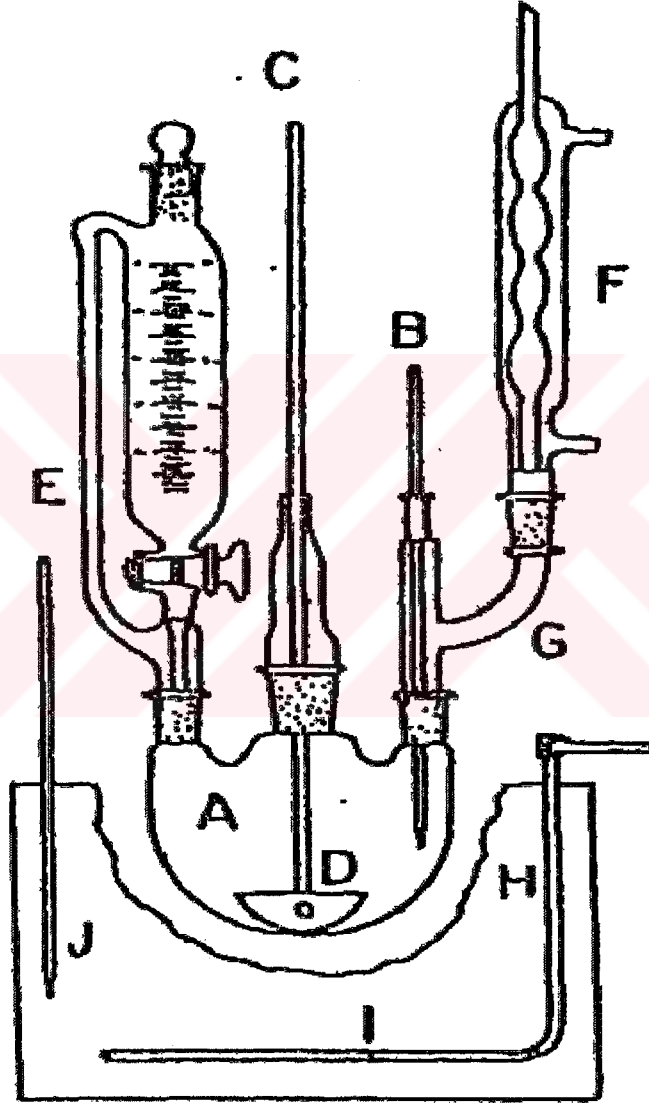
Çizelge 4.1 Kopolimerlerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal Maddenin Adı	Kimyasal Formülü
Vinil asetat (VAc)	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$
Bütül akrilat (BuA)	$\text{CH}_2=\text{CHOCOC}_4\text{H}_9$
30 Etoksilatlı Nonilfenol (NP 30)	$\text{H}_{19}\text{C}_9 - \phi - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{30}\text{OH}$
Amonyum persülfat (APS)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Sodyum bikarbonat (SBC)	NaHCO_3
Poli (vinil alkol) (PVOH)	$-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_n-$

4.2. Deney Düzenegi

Polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesinde, özel olarak yaptırılan, dört girişli kapak ve 1 litre iç hacimli, çift cidarlı, silindirik hazneden oluşan, pyrex camdan yapılmış reaktör kullanıldı. Reaktör merkezindeki giriş kısmına IKA WERK marka RW 20 model bir mekanik karıştırıcı, girişlerden birine reaksiyon sıcaklığını ölçebilmek için 0.1°C hassasiyetli termometre, diğerine reaksiyon ortamından monomer ve suyun buharlaşmasını önlemek ve geri kazanılmasını sağlamak için geri soğutucu, girişlerden sonuncusuna ise monomer ve

başlatıcı ilavesi yapılan, damlatma hunisi yerleştirilmiştir. Isıtma ve aşırı ısınma sonrası soğuk su girişiyle reaktörün soğutulması, hassasiyeti $\pm 1^\circ\text{C}$ olan MLW U2 C marka termostatlı ve sirkülatörlü su banyosu ile reaktöre sıcak-soğuk su giriş-çıkışı yapılarak sağlandı. Karıştırma işlemi, mekanik karıştırıcıya monte edilmiş olan yarım ay şeklinde teflon kaplı uca sahip bir cam karıştırıcı ile gerçekleştirildi. Kullanılan düzenek Şekil 4.1' de gösterildi.



- | | | | |
|---|--------------------------|---|---------------------|
| A | 3- Girişli Reaktör | F | Geri Soğutucu |
| B | Termometre | G | Adaptör |
| C | Mekanik Karıştırıcı Mili | H | Termostatlı Isıtıcı |
| D | Teflon Karıştırıcı | I | Daldırma Isıtıcı |
| E | Damlatma Hunisi | J | Banyo Termometresi |

Şekil 4.1. Deney Düzenegi.

4.3. Deneysel Yöntem

4.3.1. Amol' ün Sentezi

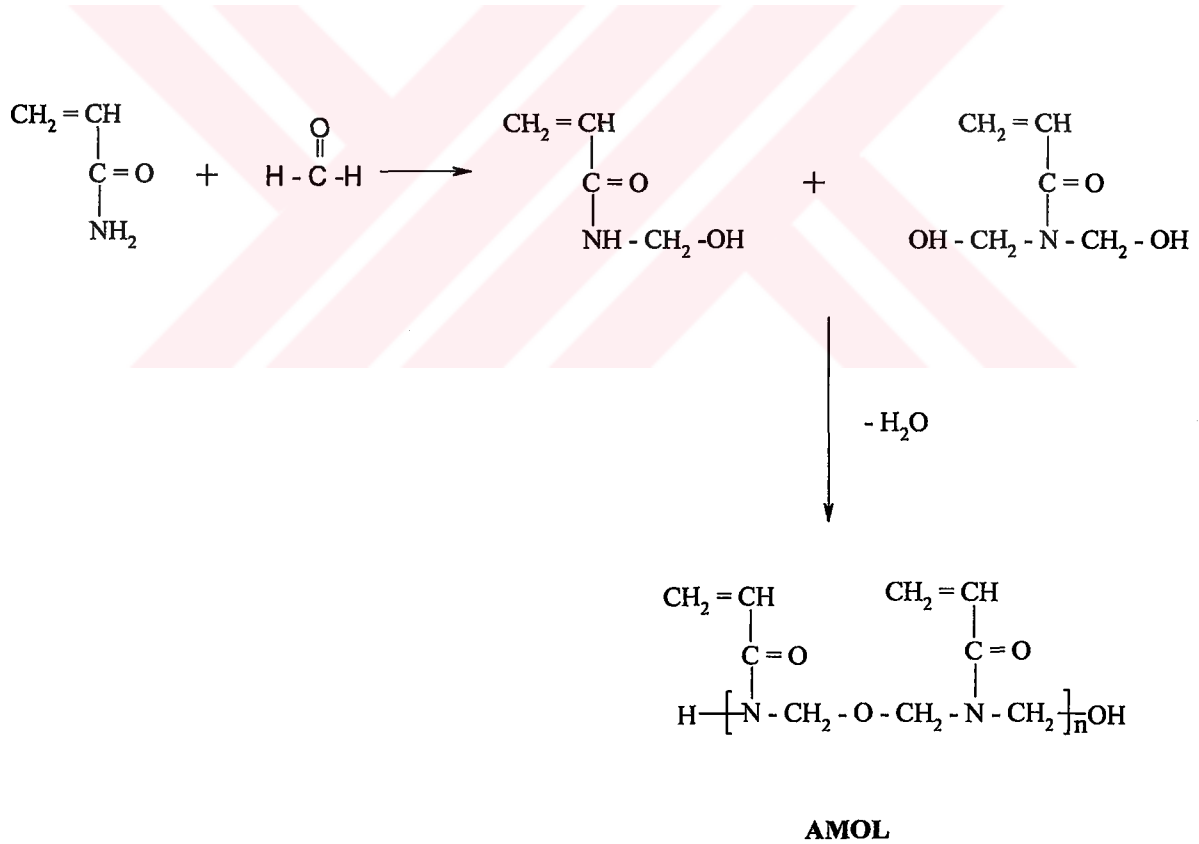
Kopolimerizasyonlarda koruyucu kolloid olarak kullanılan AMOL bu tez çalışmasında emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak elde edilecek VAc-BuA kopolimerlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek ve polimerizasyon kararlılığını sağlamak amacıyla sentezlendi. AMOL'ün hazırlanması için kullanılan bileşenler, bu bileşenlerin kütlece bileşimi ve hazırlanması için izlenen yöntem aşağıda verildi.

AMOL Bileşimi (kütlece) :

Su	30.60
4- Metoksi fenol (1)	0.02
Akrilamid	41.76
Formaldehit	24.49
NaOH	1.56
H ₂ SO ₄	1.46
4- Metoksi fenol (2)	0.11
	100.00 g

- ✓ Kullanılan su miktarının tamamının içerisine 4- Metoksi fenol (1) ilave edilerek 60 °C'ye kadar ısıtılır.
- ✓ Bu karışıma akrilamid (AAm) eklenerek çözünmesi sağlanır. Çözünme tamamlanıp çözelti 20-30°C'ye kadar soğutulduktan sonra, bu çözeltiye formaldehit eklenir.
- ✓ Bu işlemlerden sonra okunan pH değeri 2.5-3.5'dir ve 20-30 °C'de NaOH çözeltisinin %95'i ilave edilerek pH'ın 10.5 olması sağlanır. Bu işlemler sırasında sıcaklık 35-40 °C'ye kendiliğinden yükselir. pH < 10.5 ise NaOH çözeltisinin geri kalanı ilave edilir.
- ✓ Elde edilen çözelti 1 saat karıştırıldıktan sonra H₂SO₄ ilave edilerek karışımın pH değerinin 5.5-6 olması sağlanır. Karıştırma işlemi 15 dakika daha sürdürüldükten sonra 4- Metoksi fenol (2) ilave edilerek, 10 dakika karıştırılır.
- ✓ Elde edilen ürünün pH değerinin 5.5-6 olmasına dikkat edilir.

Yukarıda anlatılan yöntem uygulanarak, akrilamidin (AAm) formaldehit ile metilolleşme reaksiyonları sonucunda AMOL elde edilir. Reaksiyon ortamına katılan 4- Metoksi fenol akrilamidin vinil grupları üzerinden polimerleşmesini engelleyici olarak görev yapar. Akrilamid ve formaldehit arasında gerçekleşen metilolleşme reaksiyonları sonucunda N- metilol akrilamid ve N,N- dimetilol akrilamid oluşur. Daha sonra, bu moleküllerin fonksiyonlu grupları üzerinden kondenzasyon reaksiyonları meydana gelir. Bu reaksiyonlar sonunda molekül ağırlığı 1800-1900 olan oligomerik bir yapı oluşur. Akrilamid'in metilolleşmesiyle başlayan reaksiyonlar oligomerik yapıda AMOL'ün oluşmasıyla son bulur. AMOL'ün oluşum reaksiyonları aşağıda verildiği gibi gerçekleşir.



4.3.2. Poli (vinil asetat-*ko*-bütül akrilat) Latekslerinin Sentezlenmesi

Poli (vinil asetat-*ko*-bütül akrilat) latekslerinin sentezlenmesi için kullanılan emülsiyon kopolimerizasyonu reçetesine bir örnek Çizelge 4.2' de verildi.

Çizelge 4.2. VAc ve BuA'ın emülsiyon kopolimerizasyonu için reçete.

Polimerizasyon Bileşeni	% Ağırlık
Toplam monomer	43.71
Emülgatör	3.60
Koruyucu Kolloid	1.88
Başlatıcı	0.24
NaHCO ₃	0.12
Deiyonize su	50.45
Toplam	100.00 g

Vinil asetat ve bütül akrilat monomerlerinin emülsiyon kopolimerizasyonunda aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulandı.

1. Kopolimerizasyon başlatılmadan önce VAc, BuA, AMOL, toplam emülgatör miktarının 2/3'ü ve toplam su miktarının bir kısmı (117 g) bir beherde ön emülsiyon oluşturmak için mekanik karıştırıcı kullanılarak 200 devir/dakika (rpm) sabit karıştırma hızında 30-40 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon öncesi yapılan bu işlemde amaç, hem emülgatörün tamamının çözünmesi hem de reaksiyona girecek olan monomerlerin kararlı bir şekilde emülsiyon oluşturmasını sağlamaktır. Hazırlanan bu karışım damlatma hunisine aktarılıp, damlatma hunisi reaktöre yerleştirildi.
2. Emülgatörün geri kalan kısmı (1/3), 117 g su ve NaHCO₃ reaktöre konulup, 70 °C 'de 200 rpm sabit karıştırma hızında homojen bir dağıtma ortamı elde edilene kadar karıştırıldı.
3. Reaktör ceketinin dışı, çevreye olan ısı transferini minimum seviyeye indirmek için yalıtıldı.
4. 0.12 g amonyum persülfat (APS), 2.5 g su içinde çözülerek, 70 °C 'de ve 200 rpm karıştırma hızıyla karıştırılan reaktörün içine ilave edildi.

5. İlk başlatıcının ilavesinden sonra, toplam monomer kütlesinin %10 'u 30 dakika içerisinde tükenecek şekilde reaktöre damla damla verildi.
6. Geri kalan başlatıcı miktarının 0.8 g'ı, her 30 dakikalık periyodun sonunda 3 g suda 0.2 g çözülerek hazırlanan çözeltiler halinde reaktöre ilave edildi. Bu sürenin sonunda (2 saat) damlatma hunisindeki emülsiyonun tamamı reaktöre aktarıldı.
7. Emülsiyon ilavesi tamamen bittiğinde, geriye kalan 0.28 g başlatıcı 3.75 g su içinde çözülerek polimerizasyon ortamına eklendi. Bu işlemden sonra, polimerizasyon karışımı 70 °C' de 200 rpm karıştırma hızında 30 dakika daha karıştırılarak polimerizasyonun tamamlanması sağlandı.
8. Poli(VAc-*ko*-BuA) latekslerinin elde edilmesinde endüstriyel proseslerde uygulandığı gibi; polimerizasyon bileşenleri saflaştırılmadan kullanılıp polimerizasyon 200 rpm sabit karıştırma hızında, 70 °C sıcaklıkta ve atmosfer basıncında (inert atmosfer, azot gazı, v.b. kullanılmaksızın) toplam 3 saat sürede gerçekleştirildi.
9. Reaksiyon hızının artarak, ekzotermik reaksiyonlar sonucu reaktör içindeki sıcaklığın artmaya başladığı durumlarda, ($t \geq 72^{\circ}\text{C}$), reaktör ceketinden kontrollü olarak soğuk su geçirilerek sıcaklığın aynı değerde, ($70.0 \pm 1.0^{\circ}\text{C}$) kalması sağlandı.
10. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra, reaktörün içindeki sıcaklık 30 °C oluncaya kadar soğutma yapıldı. Soğutma sırasında, reaktör ceketine 5 dakika ara ile soğuk su verilip latekslerin kontrollü olarak yavaş yavaş soğutulması sağlanmış ve böylece lateks içinde istenmeyen kaymak oluşumu önlenmiştir.
11. Polimerizasyon sonunda elde edilen süt görünümlü lateks, reaksiyonun bitiminde derhal cam şişeye boşaltılarak buharlaşmadan kaynaklanabilecek katı madde miktarındaki değişim engellendi.

Bu tez çalışmasının birinci serisinde koruyucu kolloid olarak kullanılan AMOL yerine ikinci seri kopolimerizasyonlarda (PVOH) kullanılarak aynı işlemler takip edildi.

4.3.3. VAc-BuA Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen VAc-BuA kopolimer lateksleri gravimetrik analiz, viskometrik analiz, tane boyutu analizi ve yüzey gerilim analizi ile karakterize edildi. Bu kopolimer latekslerinin cam levhalar üzerine oda sıcaklığında hazırlanan filmlerinin özellikleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edildi.

4.3.3.1. Gravimetrik Analiz

Katı madde miktarlarının belirlenmesi

Latekslerin katı madde miktarlarının belirlenmesinde gravimetrik analiz yöntemi kullanıldı. Tüm tartımlar Sauter (elektronik) ve Mettler (dijital göstergeli) marka terazilerde 0.1 mg hassasiyette yapıldı. Latekslerin katı madde miktarlarının tayini için gerekli olan kurutma işlemlerinde 20-250°C (± 2 °C) aralığında çalışan Heraeus marka etüv kullanıldı.

Emülsiyon kopolimerizasyonu sonucu elde edilen latekslerin deneysel katı madde miktarlarının belirlenebilmesi için darası alınan, alüminyum folyodan yapılmış küçük kaplar içerisine yaklaşık 1.5 g lateks buharlaşma olmamasına dikkat edilerek tartıldı (m_1). İçine lateks konulan kaplar, (105 ± 2)°C de etüvde 2 saat tutularak lateksteki suyun tamamının buharlaşması sağlandı. Alüminyum kaplardaki suyu uzaklaştırılmış lateksler desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tekrar tartıldı (m_2). Herbir lateksin katı madde miktarı 3 örnek ile yapıp, bulunan değerlerin ortalaması alındı. Tartım sonuçlarına göre herbir lateksin deneysel katı madde miktarı (%) Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Katı Madde (KM)} = [(m_1) - (m_2) / (m_1)] 100 \quad (4.1)$$

Emülsiyon polimerizasyon bileşiminde yer alan bileşenlerin ağırlıkça % oranları kullanılarak elde edilen latekslerin teorik katı madde miktarları Eşitlik 4.2'den yararlanılarak hesaplandı:

$$\% \text{ Teorik Katı Madde (TKM)} = (\% \text{VAc+BuA}) + (\% \text{Koruyucu kolloid}) + (\% \text{Emülgatör}) + (\% \text{APS}) + (\% \text{NaHCO}_3) \quad (4.2)$$

Dönüşümün Belirlenmesi

Lateksler için hesaplanan deneysel ve teorik katı madde % oranlarından polimerlerin % dönüşüm miktarları bulundu. % Dönüşümlerin hesaplanması için Eşitlik 4.3 kullanıldı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\text{KM} / \text{TKM}) \times 100 \quad (4.3)$$

4.3.3.2. Tane Boyutu Analizi

Sentezlenen latekslerin tane boyutu ve tane boyu dağılımlarının belirlenmesinde 0.1-10.000 nm tane boyu aralığında ölçüm yapan Zetasizer Nano ZS model tane ölçüm cihazı kullanıldı. Bu cihaz, 632.8 nm dalgaboylu HeNe ışık kaynağı varlığında dinamik ışık saçılması yöntemi ile analiz yapmaktadır. Sonuçlar kümülatif metodu analizi ile; ortalama tane boyutu, Z-ortalama boyut ve tane boyu dağılımı, polidispersite indeks olarak verilmektedir.

4.3.3.3. Viskozimetrik Analiz

Elde edilen latekslerin orjinal viskozitelerinin belirlenmesinde ölçümler, 4 numaralı spindl takılı programlanabilir DV-II model Brookfield viskozimetresi ile 100 rpm karıştırma hızında AMOL içeren lateksler için 20 ± 0.1 °C’de, PVOH içeren lateksler için ise 25 ± 0.1 °C’de yapıldı.

4.3.3.4. Yüzey Gerilimi Analizi

Latekslerin yüzey gerilimlerini tayin etmek için halka kopması yöntemi uygulandı. Hacimce %50 oranında seyreltilen latekslerin yüzey gerilim ölçümleri 20 °C’de, platin halka kullanılarak du Nouy halka tensiyometresi ile gerçekleştirildi. Her lateks için 3 ölçüm yapıldı.

4.3.3.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Film haline getirilen kopolimer latekslerin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının ($\overline{M}_n$ $\overline{M}_w$) ve heterojenlik indislerinin (HI) belirlenebilmesinde polistiren ile kalibre edilmiş Waters silikajel kolondan (HR 4, HR 3 ve HR 2) oluşan Agilent model 1100 tip GPC kullanıldı. Kolonlardan 30 °C’de 0.3 mL/dak akış hızında THF geçirildi.

4.3.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) tayini Mettler Toledo DSC 822 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile yapıldı. Film halindeki örnekler, yaklaşık 3-4 mg olacak şekilde 0.0001 mg hassasiyetle örnek kabına konuldu, örnek kabı alüminyum kapakla kapatılıp, sıkıştırılarak kapsül haline getirildi. Bu deneysel çalışma, 10 °C/dak ısıtma hızında, 10 ml/dak azot akışında sürdürüldü.

4.3.3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elde edilen homo ve kopolimerlerin yüzey morfolojileri Jeol JMS 5410 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu ile yapıldı. Lateksler 1x1 cm boyutunda cam levhalar üzerine çekilip film haline getirildi ve üzerlerine altın kaplandı.



BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Poli (Vinil Asetat-*ko*-Bütıl Akrilat) Latekslerinin Sentezi

Bu çalışmada, yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu yöntemi (Bölüm 4.3.2) ile gerçekleştirilen poli(vinil asetat-*ko*-bütıl akrilat) latekslerinin sentezi iki bölümden oluşmaktadır. Polimerizasyon başlatıcısı olarak amonyum persülfat (APS)' ın ve koruyucu kolloid olarak AMOL' ün kullanıldığı polimerizasyonlarda toplam monomer miktarı değiştirilmeden, bu miktarda farklı VAc/BuA oranlarında (VAc/BuA:100 → 0) bir seri çalışma gerçekleştirildi. Daha önce literatürde yer almayan ve yalnız bu çalışmada vinil asetat-bütıl akrilat kopolimer latekslerinin özelliklerini iyileştirme amacıyla kullanılan kararlı kılıcı AMOL'ün özelliklerinin ve değişik oranlara sahip bu kopolimerler üzerindeki fiziksel ve kimyasal etkilerinin karşılaştırılabilmesi için ikinci bir seri çalışma yapıldı. Bu ikinci seri çalışma; değişik VAc/BuA oranlarında ve özellikle bu iki monomerin emülsiyon polimerizasyonunda çok yaygın olarak kullanılan, bir polimerizasyon kararlı kılıcısı olan PVOH varlığında gerçekleştirildi.

Elde edilecek latekslerin kullanım yeri ve amacı bakımından sahip olması istenen özellikler ve polimerizasyon bileşenlerinin polimerizasyon reaksiyonlarına katılabilmesi için gereken şartlar gözönünde bulundurularak yapılan literatür çalışmaları sonucunda; tüm polimerizasyonlarda aynı olmak üzere karıştırma hızı 200 rpm, polimerizasyon sıcaklığı 70 °C (kullanılan başlatıcının parçalandığı sıcaklığa uygun olarak seçilen) ve katı madde miktarı % 49.6 olarak belirlendi. Bu parametrelerin ideal bir kinetik mekanizma için sabit tutulmaları gerekmektedir. Değişen şartlar polimerizasyon hızını etkileyerek, elde edilen ürünlerin moleküler ve kolloidal özelliklerinde farklılıklar meydana getirmektedir (Erbil,2000).

Emülsiyon polimerizasyonunda proses tipinin (kesikli, yarı kesikli, sürekli) seçimi (Bölüm 2.1.3), özellikle farklı reaktiflik oranına ve farklı suda çözünürlüğe sahip monomerlerin oluşturduğu kopolimer kompozisyonunun homojenliğini, kopolimerin moleküler, yüzey ve kolloidal özelliklerini ve buna bağlı olarak fiziksel ve mekanik davranışlarını belirler. VAc kopolimer latekslerinin sentezinde, kopolimerin homojenliğini arttırmak için yaygın olarak yarı-kesikli yöntem kullanılır. Farklı reaktiflik oranı ve farklı suda çözünürlüğe sahip VAc ve BuA'ın sabit (ağırlıkça VAc/BuA: 70/30) ve farklı monomer oranları ile yapılan emülsiyon polimerizasyonlarında, monomerin kopolimerizasyon ortamına katılma yönteminin kopolimer kompozisyonu üzerine etkileri incelenmiş,

monomer karışımının tamamının polimerizasyonun başlangıcında eklendiği kesikli prosesteki kopolimer heterojenliğinin yarı-kesikli proses uygulananlara göre çok daha fazla olduğu ve artan BuA oranıyla da arttığı belirlenmiştir. Monomer karışımının reaksiyon ortamına verilme hızının azalması ile kopolimer kompozisyonunun monomer karışımının kompozisyonuna daha fazla yaklaştığı görülmüştür (Chujo,1969; El-Aasser,1981). Bu tez çalışmasında, yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi uygulanarak ve monomer karışımı reaksiyon ortamına damla damla eklenerek yüksek homojenlikte, tek tip kopolimer bileşimi içeren latekslerin elde edilmesi amaçlandı.

VAc monomeri asidik veya bazik polimerizasyonlarında kolayca hidroliz olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda, VAc'ın sulu reaksiyon ortamında ve 4.44 pH değerinde hidroliz olma hızının en düşük olduğu bulunmuştur (Sharma,1970). Bu çalışmada, VAc-BuA emülsiyon kopolimerizasyonu süresince reaksiyon ortamının pH'ı yeterli miktarda NaHCO_3 'ün ilavesiyle 4.50' de tutuldu.

Polimerizasyon başlatıcısı olarak suda çözünen, termal olarak parçalandığında radikal oluşturabilen ve VAc monomeri içinde çözünmeyen amonyum persülfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanıldı. Emülsiyon polimerizasyonlarında amonyum persülfat gibi iyonik başlatıcılar kullanıldığında, bu başlatıcıların reaksiyon ortamındaki konsantrasyonunun değişmesi polimerizasyon hızını, sulu ortamın iyonik şiddeti ve bunlara bağlı olarak latekslerin özelliklerini etkileyeceğinden tüm polimerizasyonlar sabit başlatıcı konsantrasyonunda gerçekleştirildi.

Polimerizasyonlarda; suda çözünebilen, iyonik olmayan (non-iyonik) bir emülsiyon yapıcı madde (emülgatör), 30 etoksilatlı nonil fenol (NP 30), $\text{H}_{19}\text{C}_9 - \phi - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{30}\text{OH}$, kullanıldı. Non-iyonik emülgatörlerin moleküler yapısının (etilen oksit biriminin uzunluğu) ve konsantrasyonunun değişmesi, emülgatörün hidrofil-lipofil değerini (HLB) ve kritik misel konsantrasyonunu (CMC) etkileyeceğinden, latekslerin fiziksel özelliklerinde farklılık meydana getirmektedir. Latekslerin kolloidal kararlılığı, suya karşı gösterdiği direnç, polimerizasyon hızı, tane boyutu, viskozite ve donma-erime kararlılığı emülgatörün etilen oksit (EO) birimlerinin oluşturduğu zincir uzunluğunun ve emülgatör konsantrasyonunun birer fonksiyonu olduğundan, polimerizasyonların tümü EO (birim) sayısı ve emülgatör konsantrasyonu sabit tutularak gerçekleştirildi. VAc ve akrilatların emülsiyon polimerizasyonlarında 20 mol'den 100 mol'e kadar değişen EO birimine sahip non-iyonik emülgatörler kullanılmaktadır. Düşük EO birim sayısında emülgatörlerin hidrofilikliği

düşüktür. Artan EO birim sayısı ile hidrofiliklik artar ve lateks viskozitesinde artış gözlenir (Erbil,2000; Lazaridis,1999). Bu çalışmada, suda iyi çözünürlük ve düşük lateks viskozitesi sağlayabilen NP 30 kullanılarak emülsiyon kopolimerizasyonlarında kolloidal kararlılığın sağlanması amaçlandı.

Emülsiyon polimerizasyonu ile VAc esaslı latekslerin sentezinde en önemli unsurlardan biri de uygun kararlı kılıcının (koruyucu kolloid) seçimidir. Bu çalışmada iki farklı koruyucu kolloid AMOL ve PVOH kullanıldı. Emülsiyon polimerizasyonlarında kullanılan PVOH'ün hidroliz derecesi ve viskozite değeri lateks kararlılığını, tane boyutunu, film özelliklerini, filmlerin su ve çözücülere karşı gösterdikleri direnci belirleyen önemli faktörlerdendir. VAc'ın emülsiyon polimerizasyonlarında orta viskozitede kısmen hidroliz olmuş PVOH'ün kullanılması iyi bir kararlılık oluşturmaktadır (Finch,1973). Kopolimerizasyonların bir serisinde suda çözünebilen % 88 hidroliz derecesinde orta viskozitede (18 cP) PVOH kullanıldı. Kısmen hidroliz olmuş PVOH kullanılarak küçük tanecikli ve tiksotropik akışkanlıkta elde edilen poli(vinil asetat) (PVAc) latekslerin düşük sıcaklıkta yüksek viskozite kararlılığı gösterdiği, ancak bu latekslerden oluşan filmlerin suya karşı gösterdiği direncin düşük olduğu görülmüştür (Nakamae,1999). Kopolimerizasyonlarda; uzun lineer zincirlerden oluşan hidrofilik PVOH yerine kısa zincir yapısında ve daha düşük molekül ağırlığında olan AMOL kullanılarak, polimerizasyon kararlılığı sağlanması, latekslerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmesi ve bu latekslerle daha yüksek su ve çözücü direnci olan filmlerin elde edilmesi amaçlandı. Değişen koruyucu kolloid konsantrasyonu lateks özelliklerini ve buna bağlı olarak film özelliklerini de etkileyeceğinden her iki seride de polimerizasyonlarda kullanılan koruyucu kolloid miktarları sabit tutuldu. Bundan sonraki bölümlerde, sentezler sonunda elde edilen kopolimerin özellikleri üzerine bu iki farklı koruyucu kolloidin etkileri ayrıntılı olarak incelendi.

Yarı-kesikli emülsiyon proseslerinde farklı suda çözünürlüğe ve farklı reaktivite derecesine sahip monomerler kullanıldığında tanecik çekirdeklenmesinin baskın olarak sulu fazda gerçekleştiği kabul edilmektedir. Taneciğin büyümesi çoğunlukla küçük boyutlu taneciklerin veya büyük tanecik boyutunda düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin birleşmesiyle gerçekleşirken monomerin tanecik içine difüzyonu ve tanecik içindeki polimerizasyon çok küçük derecededir. Polimerizasyonun monomerden yoksun olarak gerçekleşmesi, tanecik içindeki kopolimer bileşimini homojen yapmaktadır. Bu polimerizasyon mekanizmasındaki farklılığa bağlı olarak, lateks özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir (El-Aasser,1981; Erbil,1996). Bu çalışmada, suda farklı çözünürlüğe (VAc: ≈ 2.5 %, BuA: 0.2 %) ve farklı

reaktiflik oranına (r_{VAc} : 0.04 ; r_{BuA} : 5.5) sahip VAc ve BuA monomerlerinin emülsiyon kopolimerizasyonu farklı monomer oranlarında gerçekleştirildi. Farklı iki koruyucu kolloid kullanılarak, değişen monomer oranlarında gerçekleştirilen kopolimerizasyonlar sonunda elde edilen latekslerin ve bu latekslerin film özelliklerinin değişimi bundan sonraki bölümlerde verildi.

5.2. VAc-BuA Kopolimer Latekslerinin Katı Madde Miktarları ve % Dönüşüm

Amonyum persülfat (APS) başlatıcısı kullanılarak, birinci seri çalışmada AMOL ve ikinci seri çalışmada PVOH ile elde edilen vinil asetat-bütül akrilat kopolimer latekslerinin teorik katı madde miktarı % 49.55 'dir. Yapılan deneyler sonunda elde edilen ürünlerin deneysel katı madde miktarları, kopolimer bileşimindeki BuA oranına bağlı olarak Çizelge 5.1'de verildi.

Çizelge 5.1. Kopolimerlerin deneysel katı madde miktarlarının % BuA ve koruyucu kolloid cinsine göre değişimi.

% BuA	Deneysel Katı Madde Miktarı (%)	
	AMOL	PVOH
0	46.06	49.54
10	45.43	46.90
25	47.16	47.55
40	47.13	47.10
50	46.14	48.30
60	47.77	44.50
75	44.85	46.50
90	45.84	46.75
100	47.86	46.40

Çizelge 5.1'de yer alan deneysel katı madde miktarları, her iki koruyucu kolloid ve farklı monomer oranları için % 46-48 arasında değişmektedir. Bu sonuçlara göre PVOH içeren örneklerin deneysel katı madde miktarları AMOL içeren örneklere göre kısmen daha fazladır. Polimer taneciklerini çevreleyen PVOH, hidrofilik -OH gruplarına sahip olduğundan lateks içindeki suyu uzaklaştırmak çok güçtür. PVOH kararlı kılıcısı kullanılarak gerçekleştirilen VAc'ın yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonlarında, özellikle hidrofilik karakterin yüksek olduğu VAc'ça zengin bileşimlerde, tanecik yüzeyine yerleşen PVOH'ün su tutma kapasitesi çok fazladır.

VAc ve BuA monomerleri depolama şartları ve süresine bağlı olarak 3 ppm'den 300 ppm'e kadar değişebilen miktarlarda inhibitör içermektedirler. Polimerizasyona başlamadan önce

bu inhibitörler çeşitli saflaştırma yöntemleriyle monomerlerden uzaklaştırılabilmektedirler (Erbil,2000). Reaksiyon ortamında, polimerizasyonu engelleyici bu maddelerin yanı sıra persülfat başlatıcısının asidik ortamdaki davranışının da dönüşümü etkilediği bilinmektedir. Persülfat başlatıcıların parçalanması asidik ortamlarda hızlanır ve bu ivlenme polimerizasyon sistemindeki serbest radikallerin sayısında azalmaya neden olur, bunun sonucunda da dönüşüm azalmaktadır (Lock,1990). APS başlatıcısı varlığında ve asidik ortamda, değişen monomer oranlarında koruyucu kolloid olarak AMOL ve PVOH kullanılarak gerçekleştirilen kopolimerizasyonlarda, teorik katı madde miktarı ve elde edilen deneysel katı madde miktarlarından hesaplanan % dönüşüm değerlerinin, genel olarak, % 92-98 arasında değiştiği görülmektedir. Persülfat başlatıcısının dönüşümü azaltıcı etkide bulunabileceği ve monomerlerin herhangi bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden kullanılması % 100 bir dönüşümün gerçekleşmemesine neden olmaktadır.

5.3. VAc-BuA Kopolimer Latekslerinin Tane Boyutları

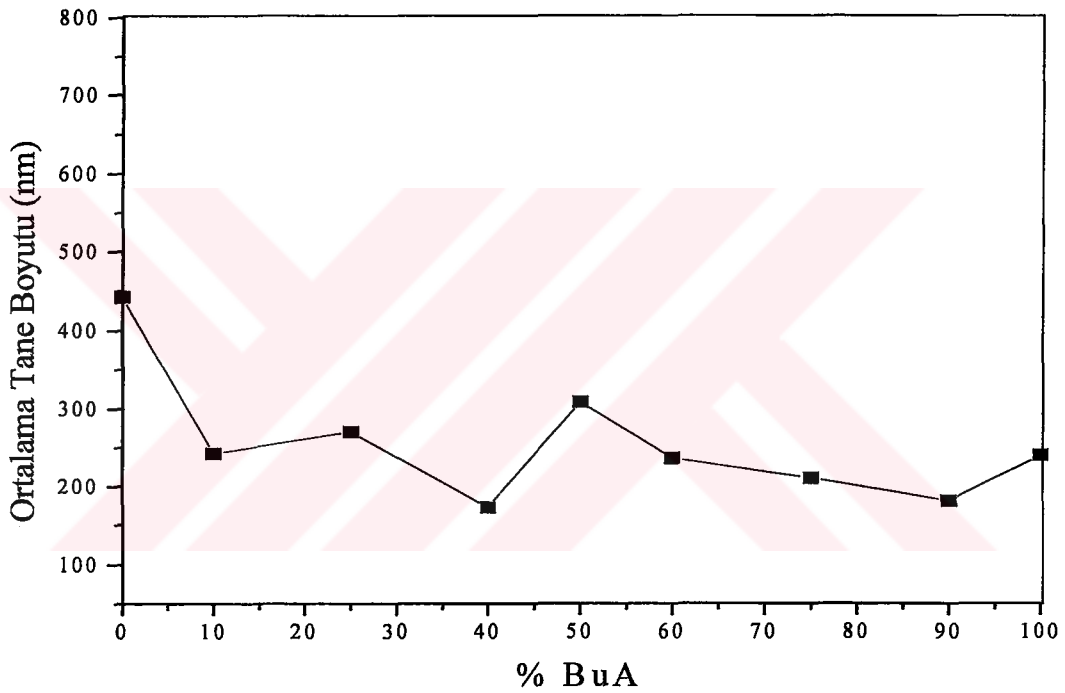
Latekslerin kolloidal bakımdan en önemli özellikleri tane boyutu ve tane boyu dağılımları'dır. Emülsiyon polimerizasyonlarında polimer tanecikleri ≈ 2 nm - 1μ boyutunda olup tane boyu dağılımı emülsiyonun son ürün özellikleriyle (reolojik, optik, elektrik, film oluşturma ve yapışma özellikleri, kararlılık) doğrudan ilişkilidir (Bovey,1965; Immanuel,2002). Farklı iki koruyucu kolloid (PVOH ve AMOL) kullanılarak ve farklı monomer oranlarında sentezlenen VAc-BuA latekslerinin monomer karışımındaki % BuA miktarına bağlı olarak değişen ortalama tane boyutları Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de verildi.

Yarı-kesikli emülsiyon prosesi uygulanarak elde edilen kopolimer latekslerinde her iki koruyucu kolloid varlığında da bütül akrilat içeriğinin artması ile ortalama tane boyutunun azaldığı görüldü.

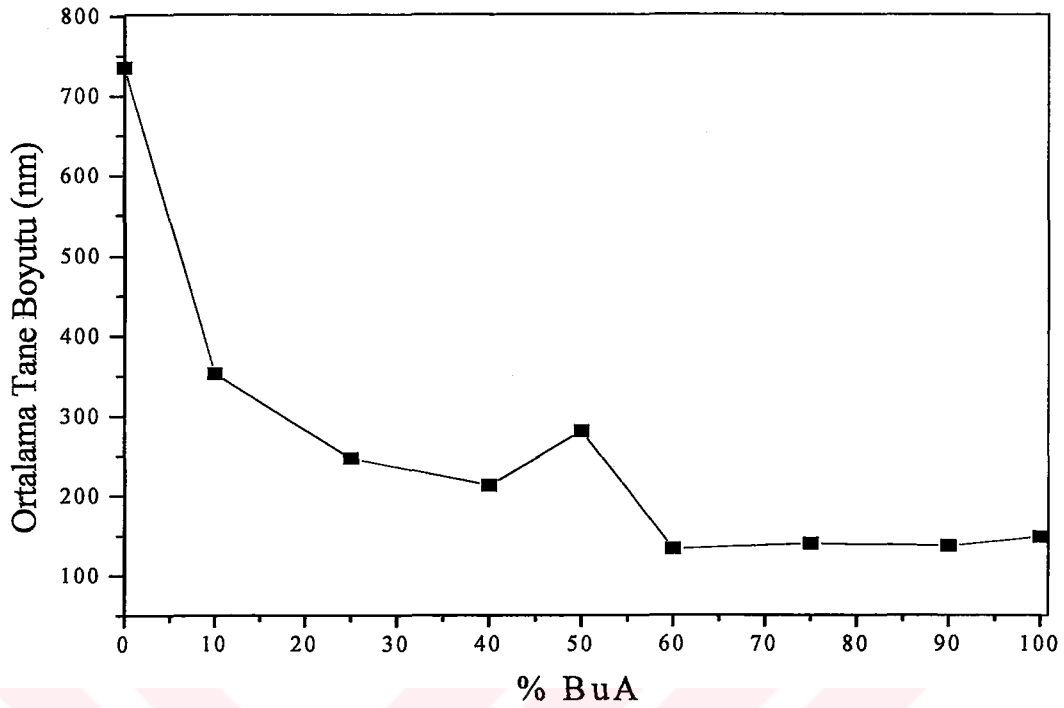
El-Aasser yaptığı çalışmada bu etkiyi açıklamaktadır. Monomer karışımının hidrofobik bütül akrilat monomerince zengin olduğu koşullarda, tanecik yüzeyinde emülgatör adsorpsiyonu fazla olmaktadır. Bu da; yeni oluşan küçük boyulu lateks taneciklerinin kolloidal kararlılığını arttırmaktadır. Monomer karışımı içindeki bütül akrilat içeriği azaltılarak yeni oluşmakta olan tanecikler hidrofilik vinil asetat monomerince zengin duruma geldiğinde tanecik yüzeyindeki emülgatör adsorpsiyonu daha az olmaktadır. Bu etki taneciklerin kararlılığını azaltır ve tanecikler arasında birleşmeler meydana gelir. Küçük boyutlu taneciklerin birbirleriyle

birleşimi veya büyük boyutlu taneciklerin varlığı, kopolimer lateks içindeki VAc içeriğinin artışıyla ortalama tane boyutunda artmaya sebep olmaktadır (El-Aasser, 1983).

Elde edilen latekslerin tane boyutlarının kullanılan koruyucu kolloidin türüne bağlı olarak da farklılık gösterdiği görüldü. En büyük tane boyutu PVOH koruyucu kolloidi varlığında sentezlenen homo-VAc polimerinde görülmektedir. AMOL içeren latekslerin tane boyutları PVOH içeren latekslerin tane boyutlarıyla karşılaştırıldığında; AMOL varlığında sentezlenen VAc içeriği yüksek olan latekslerde tane boyutunun daha küçük, BuA bakımından zengin olan latekslerde tane boyutunun daha büyük olduğu belirlendi (Şekil 5.1, Şekil 5.2).



Şekil 5.1. Koruyucu kolloid AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA latekslerin ortalama tane boyutlarının % BuA miktarıyla değişimi.



Şekil 5.2. Koruyucu kolloid PVOH kullanılarak sentezlenen VAc-BuA latekslerin ortalama tane boyutlarının % BuA miktarıyla değişimi.

Suda çözünürlüğü yüksek olan VAc monomerinin yarı-kesikli emülsiyon kopolimerizasyonunda, polimer taneciklerinin çekirdeklenme reaksiyonları sulu fazda gerçekleşir. Yarı-kesikli proseslerde, VAc monomeri, suda çözünmüş % 88 hidroliz derecesindeki PVOH ile yüksek graftlaşma eğilimi gösterir ve graftlaşma reaksiyonları sulu fazda, çekirdeklenme mekanizması sırasında meydana gelir. Sulu ortamda başlatıcı radikalleri PVOH'e saldırarak makroradikalleri oluşturur. Bu radikaller, sulu ortamdaki VAc monomeri veya oligomerik VAc zincirleriyle graftlaşma reaksiyonları (zincir transfer reaksiyonları) verirler. Non-iyonik emülgatörler varlığında gerçekleştirilen yarı kesikli proseslerde; reaksiyon ortamına monomer aktarımının kontrollü oluşu (diğer proseslere göre reaksiyon ortamında aşırı monomer bulunmayışı) ve yüksek sıcaklığın etkisi ile VAc ve PVOH arasında yüksek graftlaşma meydana getirmektedir. Aşırı graftlaşma ise PVOH'ün hidrofilik özelliğini kaybetmesine, viskozite ve kararsızlığın artmasına neden olur. Ayrıca, bu yüksek zincir transfer reaksiyonları, VAc polimerizasyon derecesinde azalmaya yol açar ve kısa dallanmış yapılar oluşur. Graftlaşmanın artışı ile meydana gelen bu dallanmış yapılar, polimer taneciklerinin hidratlanmış kabuklarının boyutlarında artışa sebep olur (Warson,1981,1983; Gilmore,1993a,1993b; Okaya,1993; Budhlall,2001). PVOH'ün % 88 hidroliz derecesinde olması % 12 oranında hidrofobik artık asetat grupları (hidrolizlenmemiş) içerdiği anlamına

gelir. Bu asetat grupları su fazında gelişigüzel dağılmak yerine kısa bloklar halinde bulunur. Asetat blokları kendisi gibi hidrofob polimer taneciklerinin üzerine adsorplanırlar. Bu adsorpsiyon hidrofobik taneciklerin tane boyutunda azalmaya neden olur (Warson,1981; Budhlall,2001).

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi, deneysel sonuçlar yukarıda verilen bilgileri desteklemektedir. PVOH koruyucu kolloidi kullanılarak elde edilen VAc oranı yüksek latekslerde (VAc/BuA:100 → 60), yüksek derecede graflaşmanın meydana gelmesi kararlılığı azalttığından, çekirdeklenme basamağında oluşmuş küçük taneciklerin birleşerek daha büyük boyutta tanecikler meydana getirdiği görülmektedir. Ayrıca, graflaşma reaksiyonları sonucunda meydana gelen dallanmış yapılar, taneciklerin yüzeyinde geniş hidrofilik kabuklar oluşturup, tane boyutunda genişlemeye sebep olmaktadır. En büyük tane boyutu, graflaşmanın en yüksek olabileceği homo-VAc lateksinde görüldü. VAc oranı yüksek diğer latekslerde, bu oran azaldıkça graflaşma derecesinin düşmesi ve tanecik içinde hidrofob karakterin artarak hidrofob asetat bloklarını kısmen yüzeyine adsorplaması meydana geleceğinden; VAc/BuA:100’den 60’a doğru gidildiğinde tane boyutunun azaldığı belirlendi. BuA içeriği zengin (VAc/BuA:40 → 0) hidrofobik polimer taneciklerinin yüzeyine emülgatör adsorpsiyonunun yanı sıra PVOH içeriğinde bulunan bloklaşmış hidrofob asetat gruplarının da yüksek derecede adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Bu adsorpsiyonun, BuA oranı yüksek latekslerin tane boyutlarını küçülttüğü belirlendi.

VAc esaslı emülsiyon polimerizasyonlarında yaygın olarak kullanılan PVOH yerine koruyucu kolloid olarak AMOL kullanıldığında; özellikle VAc içeriği yüksek olan latekslerde kolloidal kararlılığın sağlandığı görüldü. AMOL varlığında sentezlenen VAc içeriği yüksek olan latekslerin tane boyutlarının PVOH içeren latekslerin tane boyutlarından daha küçük, BuA bakımından zengin olan latekslerde ise tane boyutunun daha büyük olduğu saptandı. AMOL hidrofilik gruplar içeren oligomerik bir yapıdır (Bölüm 4.3.1). Hidrofilik AMOL’ün kendisi gibi hidrofilik VAc içeriği yüksek tanecik yüzeylerine adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi tanecik kararlılığını artırır. BuA içeriği yüksek olan taneciklerin hidrofobik karakteri fazla olduğundan hidrofilik AMOL’ün bu taneciklerin üzerine adsorpsiyonu çok azdır. Bu etki kararlılığı azaltır, kolloidal kararlılığı sağlanmış diğer latekslere (PVOH içeren BuA’ça zengin olanlara) oranla tane boyutunda artma görülür (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2).

VAc/BuA: 50 monomer oranında taneciklerin yüzeylerinde her iki monomerin homojen dağılımından oluşan ve eşit miktarda farklı iki monomeri içeren bir kabuk vardır (Mısra1979; Pichot,1981). Hem hidrofilik karakterli VAc'ı hemde hidrofobik karakterli BuA'ı homojen olarak içeren bu taneciklerin kararlılığı düşüktür. Emülsiyon ortamında bulunan diğer hidrofilik yada hidrofobik yapıların bu tanecikler üzerindeki adsorpsiyon kararlılığını sağlaması güçleşir. Oluşmakta olan tanecikler birbirleriyle birleşerek daha büyük, heterojenliği yüksek, hidrofob yada hidrofilik karakterinin baskınlığına göre kararlılığı sağlanan tanecikler oluştururlar. Bu durum, her iki koruyucu kolloid varlığında sentezlenen VAc/BuA: 50 olduğu latekslerin tane boyutlarındaki, Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de görülen belirgin artışı açıklamaktadır.

Her iki koruyucu kolloid ile dar tane boyu dağılımlı lateksler elde edildi. En geniş tane boyu dağılımı, her iki koruyucu kolloid için de; VAc/BuA: 50 olan latekslerde görüldü.

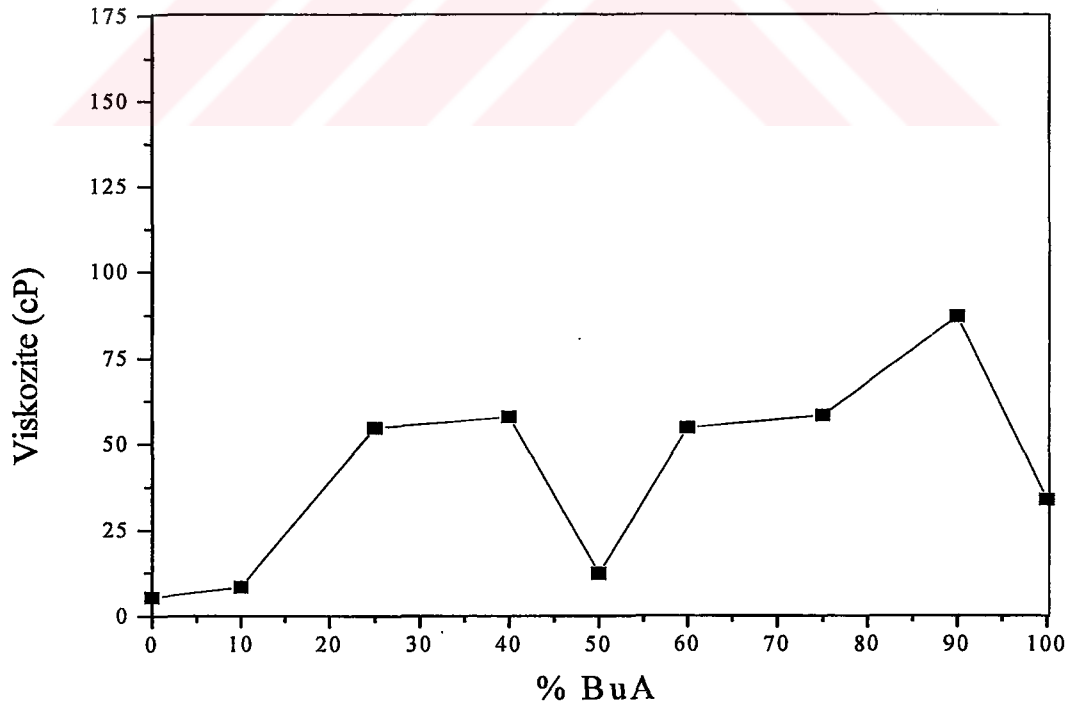
5.4. VAc-BuA Kopolimer Latekslerinin Viskoziteleri

Viskozite ölçümleri, latekslerin reolojik ve akışkan özelliklerini belirleyerek, latekslerin endüstriyel uygulamalarıyla doğrudan ilişkilidirler. Sentetik latekslerin viskoziteleri çoğunlukla Brookfield viskosimetresi gibi dönen silindir viskosimetreleriyle ölçülür. Brookfield viskosimetresi sınırlı hassasiyete sahip olup; sıcaklık değişimi veya sıcaklık değişimine bağlı olarak non-Newtonian akışkanın (lateks) davranışında meydana gelen değişiklik viskozite ölçümlerinde sürekli olarak farklılık meydana getirmektedir. Ölçümler, aynı sipindl ile sabit sıcaklık ve sabit dönme hızında yapılmalıdır (Bovey,1965; Erbil 2000). APS termal başlatıcısı, AMOL ve PVOH koruyucu kolloidleri kullanılarak sentezlenen farklı VAc/BuA içeriğine sahip kopolimer latekslerinin viskoziteleri, 100 rpm sabit dönme hızında ve 4 numaralı sipindl ile Brookfield viskometresi kullanılarak AMOL için 20 °C ve PVOH için 25 °C' da ölçüldü. Latekslerin viskozite değerleri (cP) kopolimerin değişen % BuA içeriğine bağlı olarak Şekil 5.3 ve Şekil 5.4' de verildi.

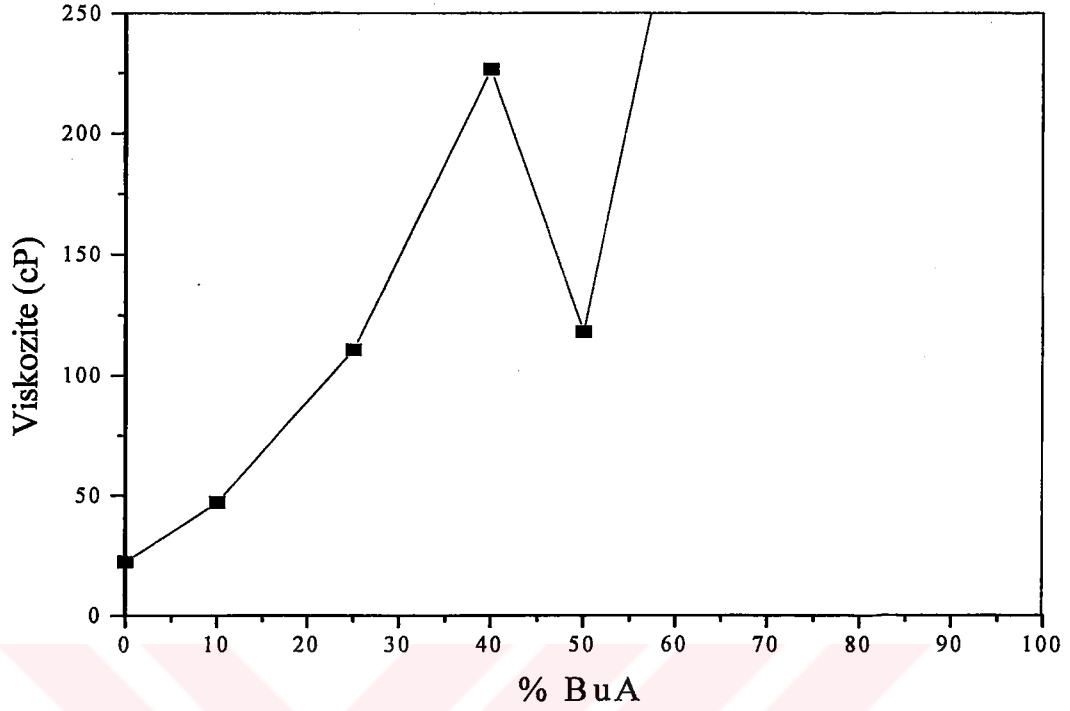
French, Brookfield viskometresi ile yaptığı çalışmalar doğrultusunda sabit katı madde miktarına sahip latekslerin viskozitelerinin tane boyutuyla değiştiğini; azalan ortalama tane boyutunun viskoziteyi arttırdığını ortaya koymuştur. Sabit polimer miktarına sahip lateksler için ortalama tane boyutu azaldığında, polimer taneciklerinin toplam yüzey alanı artar. Latekslerin viskozitesindeki artış da, toplam yüzey alanındaki bu artıştan kaynaklanmaktadır (French, 1958). Genellikle sabit katı madde miktarına sahip latekslerin viskozitelerindeki

azalma, tane boyutundaki artış ve tane boyu dağılımında genişleme ile açıklanmaktadır. Dar tane boyu dağılımına sahip latekslerde tanecik boyutu arttığında, komşu taneciklerin yüzeyleri arasındaki ortalama uzaklık artar. Böylece, polimer taneciklerinin diğer taneciklerle etkileşimi azalır ve buna bağlı olarak lateksin viskozitesi azalır. Tane boyu dağılımındaki genişleme ise, büyük tanecikler arasındaki boşluklara küçük taneciklerin yerleşmesinden ileri gelen “paketleme” etkisi ile açıklanır ve bu etki lateksin akışkanlığını artırır, viskozitesini düşürür (Erbil,2000).

Sentezlenen VAc-BuA kopolimer latekslerinin, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’ de görülen Brookfield viskozite değerlerinin latekslerin tanecik boyutu ve tane boyu dağılımı analizleri sonucunda elde edilen değerleri doğruladığı görüldü. Latekslerin viskozite değerleri kopolimer bileşimindeki artan % BuA içeriği ile artmaktadır. Koruyucu kolloidin viskoziteye etkisinin büyüklüğü, iki koruyucu kolloidin yapılarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Yüksek molekül ağırlığında, uzun zincirlerden oluşan PVOH; düşük molekül ağırlığında, kısa zincirlerden oluşan AMOL’e göre sulu fazın viskozitesini çok fazla arttırdı, AMOL ise düşük sıcaklıklarda daha iyi viskozite kararlılığı sağladı. Bu sonuç, emülsiyon polimerizasyonuna PVOH etkisinin incelendiği çalışmaları (Dunn,1981; Nakamae,1999) destekleyici niteliktedir.



Şekil 5.3. Koruyucu kolloid AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA latekslerin viskozitelerinin % BuA miktarıyla değişimi (20 °C, 100 rpm).



Şekil 5.4. Koruyucu kolloid PVOH kullanılarak sentezlenen VAc-ko-BuA latekslerinin viskozitelerinin % BuA miktarıyla değişimi (25 °C, 100 rpm).

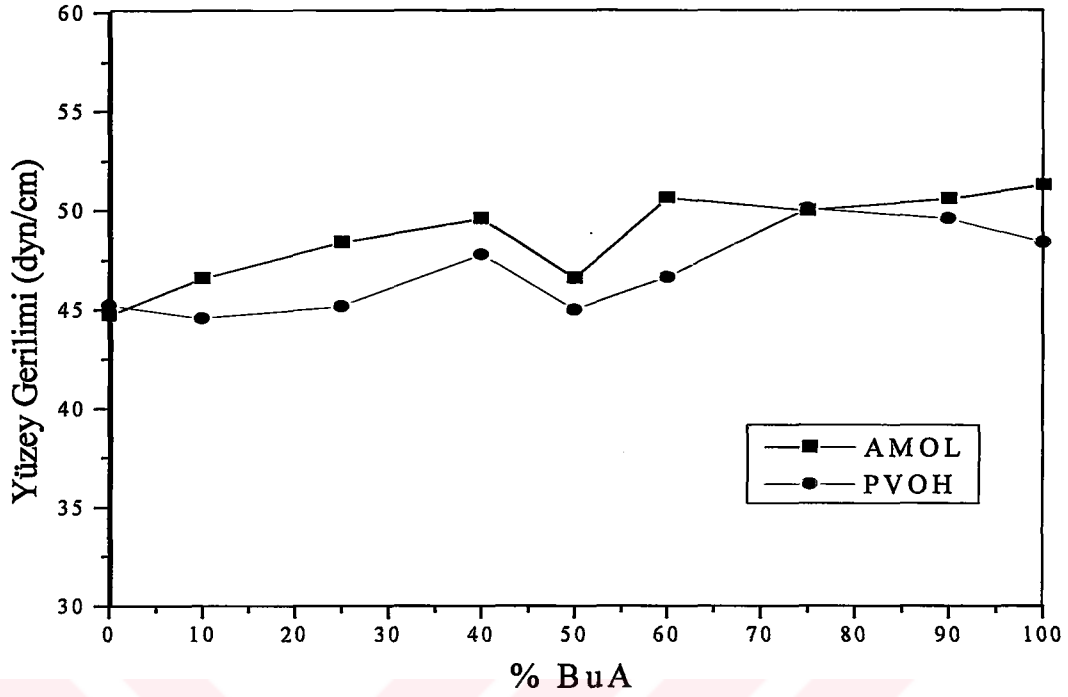
5.5. VAc-BuA Kopolimer Latekslerinin Yüzey Gerilimleri

Bir lateksin yüzey gerilimi (serbest yüzey enerjisi), tanecik yüzeyleri ve bu taneciklerin çevresindeki sulu faz arasındaki etkileşimlerin büyüklüğünü (derecesini) termodinamik denge prensipleri ile açıklar. Lateksin sulu fazındaki moleküllerin yüzey gerilimi genellikle halka kopması yöntemiyle belirlenmektedir. Her iki koruyucu kolloid (AMOL, PVOH) ve farklı monomer oranları (VAc/BuA: 100 → 0) kullanılarak sentezlenen kopolimer latekslerinin yüzey gerilim değerleri kopolimer bileşiminde değişen % BuA miktarlarına bağlı olarak Şekil 5.5' de verildi.

Her iki koruyucu kolloid kullanılarak elde edilen latekslerin yüzey gerilim değerlerinde saf suyun yüzey gerilim değerine göre (72.8 dyn/cm) farklılık görülmektedir. Literatür bilgilerine göre; emülsiyon polimerizasyon ürünlerinde su ortamının yüzey gerilimini düşüren faktörün emülgatör olduğu bilinmektedir. Yüzey gerilimi lateks içindeki serbest emülgatör miktarına bağlıdır ve bu miktardaki artış lateksin yüzey gerilimini azaltacak yönde etki eder. Ancak, polimer tanecikleri üzerine emülgatör adsorbsiyonu lateks içindeki serbest emülgatör miktarını düşüreceğinden, adsorbsiyonun artması ile yüzey geriliminde de artış meydana gelir. Lateksdeki su ve organik fazın yüzeyleri arasındaki bu emülgatör aktivitesi, emülgatör

molekölünün yapısı, polarite ve organik fazın diğerk molekül etkileşimleri ile belirlenir. Yüzeyler arası serbest enerjiyi (yüzey gerilimi) belirleyen su ve polimer tanecikleri arasındaki polarite farkı, adsorbsiyonun büyüklüğünü etkileyen başlıca faktördür (Bovey,1965; Erbil 2000).

Şekil 5.5’de verilen sonuçların yukarıdaki açıklamayı destekler nitelikte olduğu görüldü. VAc-BuA kopolimer latekslerinin bileşimindeki % BuA miktarının artması ile yüzey gerilim değerleri artmaktadır. Suda hemen hemen hiç çözünmeyen ve su ile arasında yüksek polarite farklılığı olan hidrofobik BuA’nın emülgatör adsorbsiyonu, suda çözünürlüğü yüksek olan daha hidrofilik VAc’a göre çok daha fazladır (Bölüm 5.3). Kopolimer bileşimindeki hidrofobik karakterin artması ile (BuA/VAc: 0→100) polimer tanecikleri üzerinde artan emülgatör adsorbsiyonu, su fazındaki serbest emülgatör miktarını düşürür. Bu etki yüzey gerilimin artmasına neden olur. Koruyucu kolloid görevi gören AMOL ve PVOH’ün polimer tanecikleri ile etkileşimlerdeki farklılık latekslerin yüzey gerilimlerini değiştirmektedir. PVOH ile sentezlenen latekslerin yüzey gerilimleri AMOL ile sentezlenen latekslerin yüzey gerilimlerinden kısmen daha düşüktür. PVOH’ün VAc ile graftlaşma reaksiyonları hem polimer tanecikleri üzerine emülgatör adsorbsiyonunu kısmen engeller hem de graftlaşma sonunda polimer tanecikleri üzerinde dallanmış PVOH zincirleri, su ve polimer tanecikleri arasındaki polarite farkını düşürür. Emülgatör adsorbsiyonunun engellenerek su fazındaki serbest emülgatör miktarının artması ve arayüzeyler arasındaki polarite farkının azalması, özellikle VAc’ça zengin latekslerin yüzey gerilimlerinin düşmesine neden olur.



Şekil 5.5. Latekslerin yüzey gerilimlerinin (dyn/cm) % BuA miktarı ve koruyucu kolloid cinsine göre değişimi.

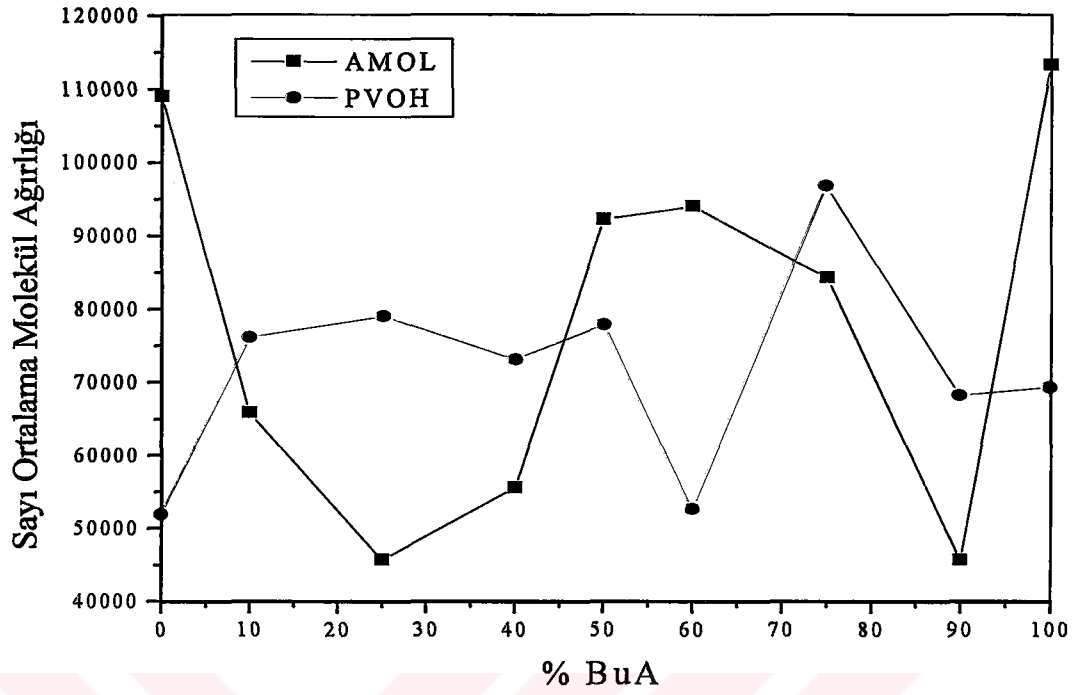
5.6. VAc-BuA Kopolimerlerinin Moleküler Özellikleri; Sayı Ortalama ve Ağırlık Ortalama Molekül Ağırlıkları, $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ ve Heterojenlik İndisleri, HI

VAc-BuA homo ve kopolimerinin ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Farklı iki koruyucu kolloid ve farklı monomer oranları kullanılarak elde edilen VAc-BuA kopolimerlerinin GPC ile belirlenen $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ ve HI değerleri Çizelge 5.2, Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve bu değerlere ait kromatogramlar Şekil 5.8' de verildi.

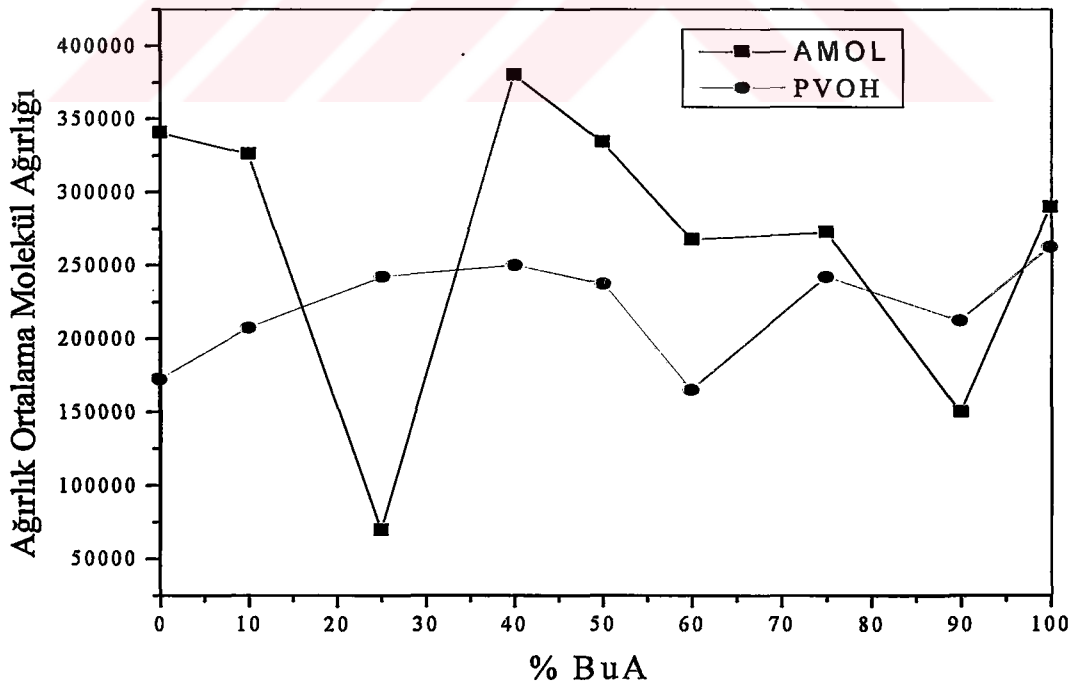
AMOL kullanılarak elde edilen poli(vinil asetat) ve poli(bütül akrilat) homopolimerlerinin GPC kromatogramlarında bimodal dağılım görülmektedir. Bu kromatogramların düşük molekül ağırlığı bölgesindeki geniş pik polimerin kısa zincirlerden (oligomer) meydana geldiği, yüksek molekül ağırlığı bölgesindeki dar pik polimerin dallanmış uzun zincirleri olduğu anlamına gelir. Düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin varlığı, polimerizasyon ortamındaki düşük monomer konsantrasyonundan ve başlama basamağının baskın olarak su fazında gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Uzun dallanmış gruplar ise; tanecik yüzeyindeki monomer konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda, taneciğin yüksek

oluşmaktadır. PBuA kromatogramında bu pikin daha şiddetli olması bu tür reaksiyonların daha baskın olmasından kaynaklanır. AMOL içeren farklı BuA oranlarındaki diğer kopolimerlerin kromatogramlarında yüksek molekül ağırlığı bölgesindeki pikin şiddetinin kopolimer kompozisyonuna bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Ağırlıkça % 25 BuA içeren kopolimer örneğinin bimodal davranış göstermeyip düşük molekül ağırlığı bölgesinde dar bir dağılım (HI: 1.523) gösterdiği belirlendi. Bu bölümde elde edilen sonuçların, El-Aasser ve arkadaşlarının, BuA içeriği farklı olan çeşitli VAc-BuA kopolimerleri için, GPC analizlerinde elde etikleri sonuçlar ile uyumluluk gösterdiği bulundu (El-Aasser,1981; 1983).

PVOH kullanılarak sentezlenen homo ve kopolimerler için ise, düşük molekül ağırlığı bölgesinde geniş dağılım gösteren monomodal kromatogramlar elde edildi. İki homopolimerin $\overline{M}_n$ ve $\overline{M}_w$ 'ları her iki koruyucu kolloid varlığına göre incelendiğinde; AMOL içeren homopolimerlerin her iki molekül ağırlığının da, PVOH içeren homopolimerlerin molekül ağırlıklarından daha büyük olduğu belirlendi. Polimerizasyon ortamında bulunan PVOH'ün zincir transfer ajanı olarak davranması ve graftlaşma reaksiyonları sonunda dallanmış kısa zincirlerin oluşması bu homopolimerlerde $\overline{M}_n$ değerini oldukça düşürür. AMOL varlığında meydana gelen dallanmış uzun zincirler kadar olmasa da, PVOH varlığında meydana gelen dallanmış kısa zincirli kopolimerlerin $\overline{M}_w$ 'nın yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, PVOH içeren kopolimerlerin $\overline{M}_n$ ve $\overline{M}_w$ değerlerinin, kopolimer bileşimindeki farklı BuA miktarı ile değişen değerler aldığı belirlendi.



Şekil 5.6. Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimerlerinin sayı ortalama molekül ağırlıklarının, $\bar{M}_n$ % BuA miktarı ile değişimi.



Şekil 5.7. Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimerlerinin ağırlık ortalama molekül ağırlıklarının, $\bar{M}_w$ % BuA miktarı ile değişimi.

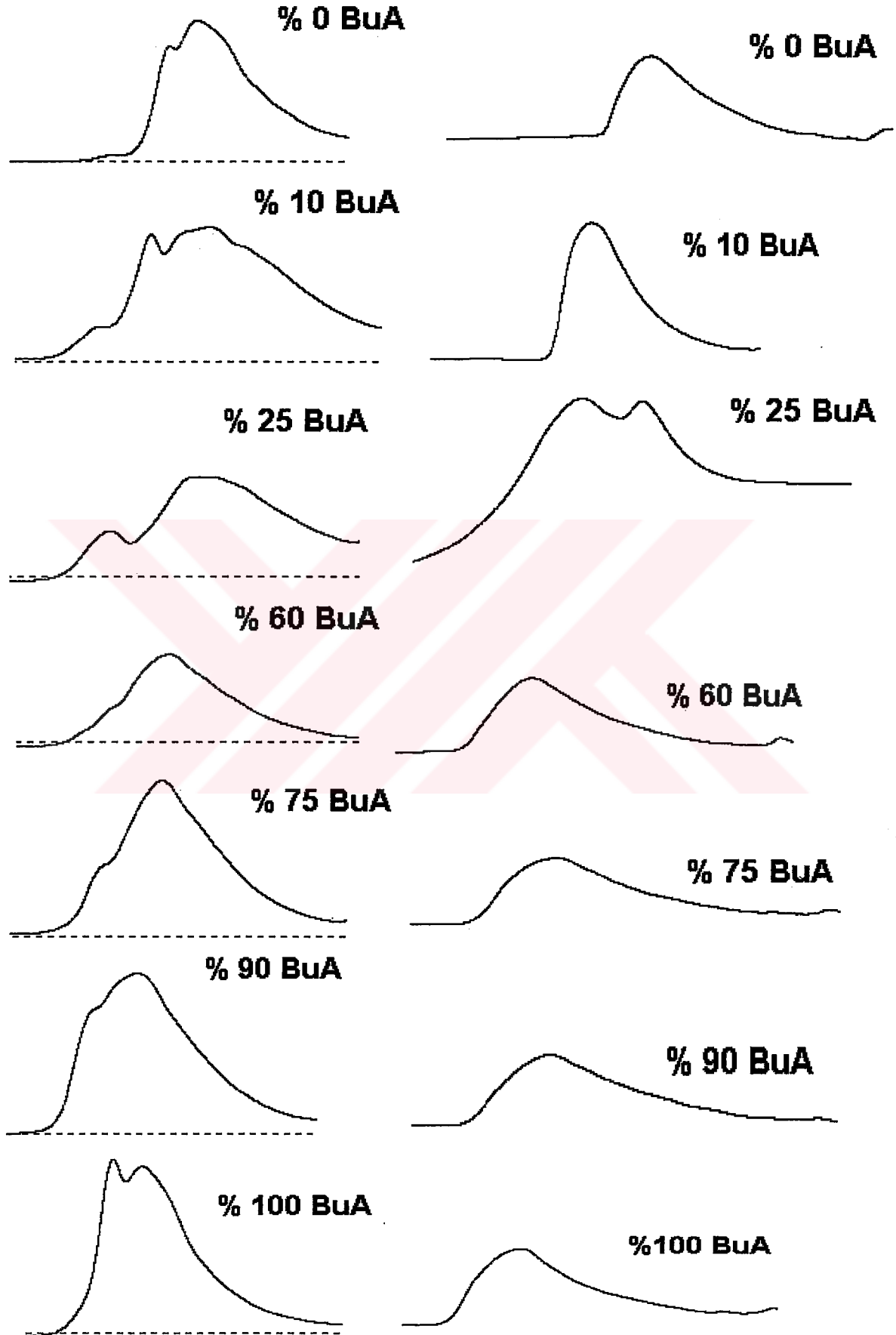
Çizelge 5.2’de verildiği gibi; AMOL ve PVOH koruyucu kolloidleri ile dar molekül ağırlığı dağılımında kopolimerler elde edildi. Heterojenlik indislerinin kopolimer kompozisyonuna göre değiştiği ancak sonuçlar arasında büyük farklılıkların meydana gelmediği belirlendi.

Çizelge 5.2. Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimerlerinin heterojenlik indislerinin, HI % BuA miktarı ile değişimi.

% BuA	$HI : \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ AMOL	$HI : \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ PVOH
0	3.13	3.32
10	4.96	2.72
25	1.52	3.07
40	6.84	3.42
50	3.62	3.05
60	2.85	3.13
75	3.24	2.50
90	3.28	3.11
100	2.56	3.78

AMOL

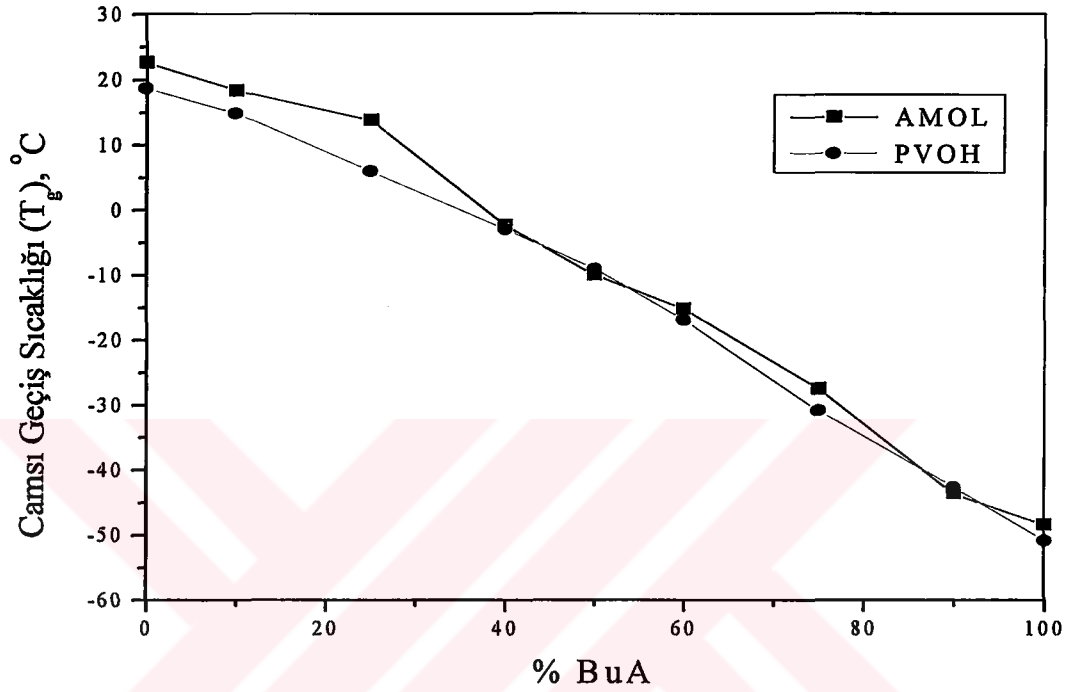
PVOH



Şekil 5.8. Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimer kromatogramlarının % BuA miktarı ile değişimi.

5.7. VAc-BuA Kopolimer Lateks Filmlerin Isısal Özellikleri

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristalin erime sıcaklığı (T_m), polimerleri ve kopolimerleri ısısal olarak karakterize eden iki önemli özelliktir. VAc ve BuA homo- ve ko-polimerlerine ait camsı geçiş sıcaklıkları, kopolimer bileşimindeki değişen BuA oranına ve koruyucu kolloid cinsine bağlı olarak Şekil 5.9'da ve bu kopolimerlerin termogramları Şekil 5.10'da verildi.



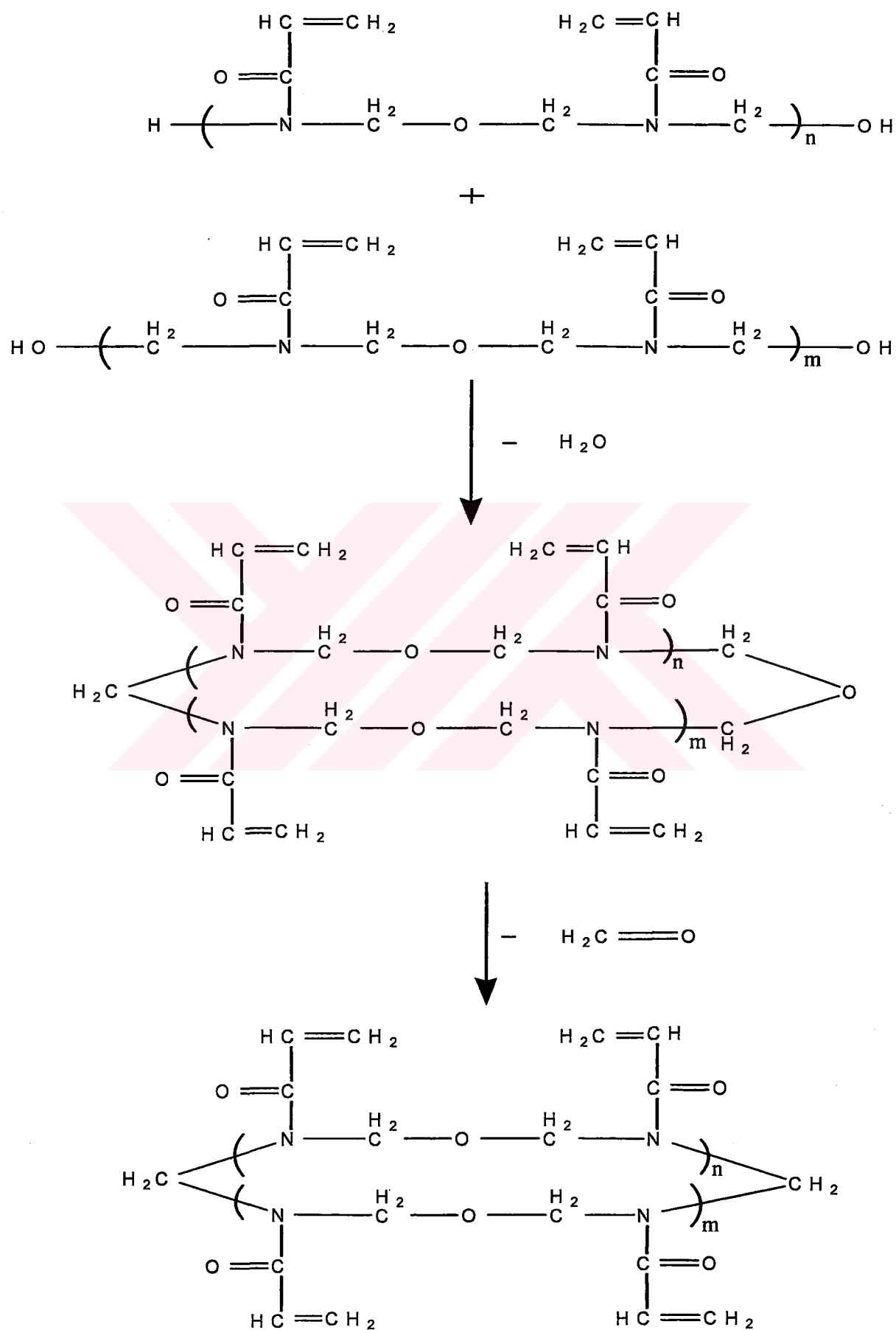
Şekil 5.9. Lateks filmlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının, T_g (°C) % BuA miktarı ve koruyucu kolloid cinsine göre değişimi.

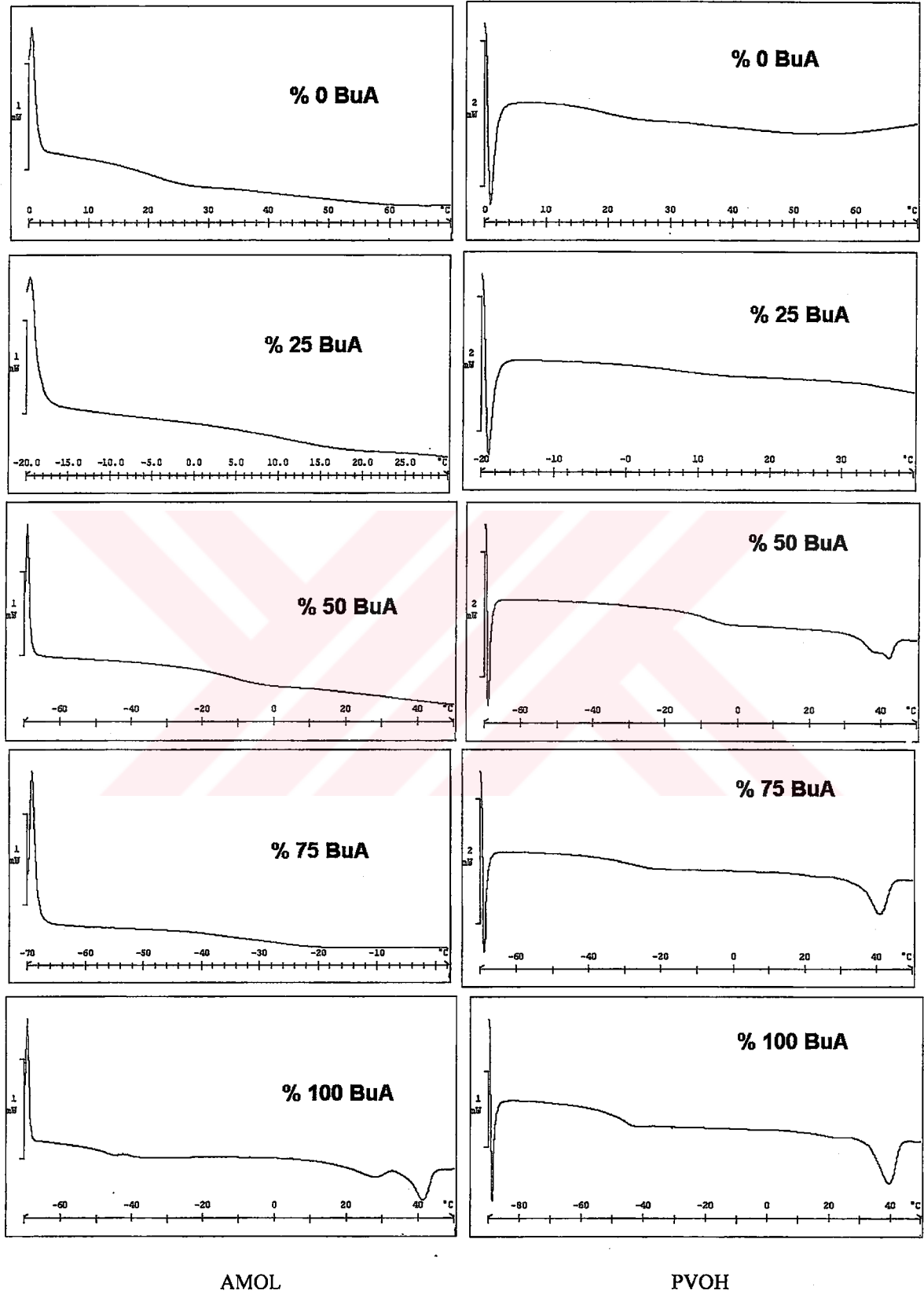
Literatürde verilen camsı geçiş sıcaklıkları poli(vinil asetat) için +32 °C, poli(bütül akrilat) için -54 °C'dır (Brandrup ve Immergut, 1989). Farklı koruyucu kolloid içeren lateks filmleri ile yapılan analizler sonucunda, homo-VAc ve homo-BuA polimerleri için camsı geçiş sıcaklıkları sırası ile; +(18.5 - 22.5) °C ve -(48 - 51) °C bulundu. Şekil 5.9'da da görüldüğü gibi, her iki koruyucu kolloid varlığında kopolimer bileşimindeki artan BuA miktarı ile kopolimerlerin T_g 'ları homo-BuA'nın T_g 'na doğru kaymaktadır. Kopolimerlerin artan BuA içeriği ile meydana gelen camsı geçiş sıcaklıklarındaki lineer düşüş, elde edilen örneklerin kopolimerler olduğu, VAc ve BuA homopolimerlerinin birbiriyle uyumluluk gösteren karışımlarının (blend) olmadığı anlamına gelmektedir. Erbil'in, VAc-BuA kopolimerleri ile ilgili bir çalışmasının bu sonuçları destekler yönde olduğu görülmektedir (Erbil, 1996).

Ayrıca, BuA oranı yüksek olan latekslerin termogramlarında 40 °C'de bir erime piki görülmekte ve kopolimer bileşimindeki BuA oranı azaldıkça bu erime pikinin şiddetinin azaldığı, % 50 oranından sonra kaybolduğu görüldü. Kaynaklarda verilen homo-BuA polimerinin erime sıcaklığı 47 °C'dır (Brandrup ve Immergut,1989).

PVOH içeren kopolimerlerin, özellikle VAc içeriği yüksek olanların, T_g 'ları AMOL içeren kopolimerlere göre daha düşüktür. Donescu yaptığı çalışmada, VAc ve PVOH'ün graftlaşma reaksiyonları sonucunda polimer tanecikleri üzerinde oluşan hidrat kabuğun (hidration shell) ve dallanmış yapıların camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğünü ortaya koymuştur (Donescu,1993).

Düşük molekül ağırlıklı AMOL içeren kopolimerin hemen hemen tamamının T_g değerleri, yüksek molekül ağırlıklı PVOH içeren kopolimerlerin T_g değerlerinden daha yüksektir. AMOL içeren latekslerin film oluşturması sırasında çapraz bağlanma meydana gelmektedir. Çapraz bağlanmayı meydana getiren kısa AMOL zincirlerinin uç gruplarındaki fonksiyonlu gruplardır. Bu çapraz bağlı yapılar kopolimerlerin T_g 'larını arttırmaktadır. Pichot'un bir çalışmasında, N- metilol akrilamid molekülü için film oluşumu sırasında meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonları aşağıdaki gibi verilmektedir (Pichot,1989). AMOL için de yazılabilen bu reaksiyonlar, AMOL'ün kendi molekülleri arasında meydana gelen çaprazbağlanma reaksiyonlarıdır. Ayrıca, çaprazbağlanma reaksiyonları AMOL ve PVAc zincirleri arasında da meydana gelir. Bu reaksiyonlar sonunda AMOL hidrofilik gruplarını kaybeder, su ve mekanik direnci yüksek (PVOH'a göre) örgü yapılı filmler elde edilir.





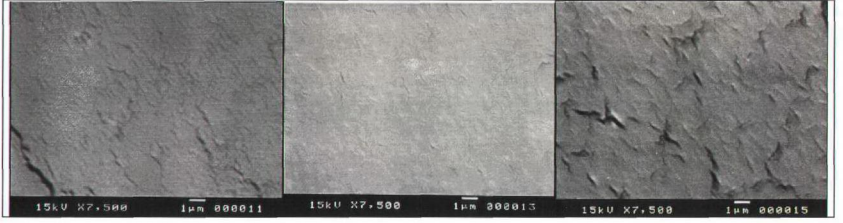
Şekil 5.10. Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimer termogramlarının % BuA miktarı ile değişimi.

5.8. VAc-BuA Kopolimer Lateks Filmlerin Yüzey Morfolojileri

VAc-BuA kopolimer lateks filmlerinin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Latekslerin yüzey morfolojileri üzerine koruyucu kolloid cinsinin ve % BuA miktarının etkileri Şekil 5.11’de verildi.

VAc-BuA kopolimer latekslerinin film oluşturma prosesleri süresince, koruyucu kolloidlerin tanecik yüzeyleri ile uyumsuzluğu, tanecik yüzeyi ile koruyucu kolloid arasında faz ayrılmasına sebep olur ve iki faz oluşur. Bu faz ayrılması, kopolimer lateks filmlerin yüzeylerinin elektron mikrografiklerinde çatlaklar şeklinde görülmektedir (Şekil 5.11). Bu çatlakların büyüklüğü kopolimer bileşimindeki % BuA miktarı ile artmaktadır. Hidrofilik AMOL ve PVOH koruyucu kolloidleri VAc içeriği bakımından zengin, polaritesi yüksek kopolimer tanecikleri ile uyumluluk gösterir. Bu uyumluluk, koruyucu kolloidin tanecik yüzeyine adsorbsiyonu ile doğru orantılıdır. Uyumluluğun yani adsorbsiyonun fazla olduğu bu bölgede tanecik yüzeyinde bir faz ayrımı söz konusu değildir. Bu sonuç, VAc içeriği yüksek kopolimerlerin elektron mikrografiklerinde tanecik yüzeyindeki çatlakların görünmemesi sonucunu doğurur ki bu durum literatürlede uyumludur (Mısra, 1983). Kopolimer bileşimindeki BuA oranının artması kopolimerlerin hidrofobik karakterini artırır ve bu etki kopolimer yüzeyine hidrofilik koruyucu kolloid adsorbsiyonunu azaltır. Koruyucu kolloid ve tanecik yüzeyi arasındaki faz ayrımının büyüklüğü, BuA içeriği yüksek kopolimerlerin elektron mikrografiklerinde tanecik yüzeyinde derin çatlakların oluşumu şeklinde görülür.

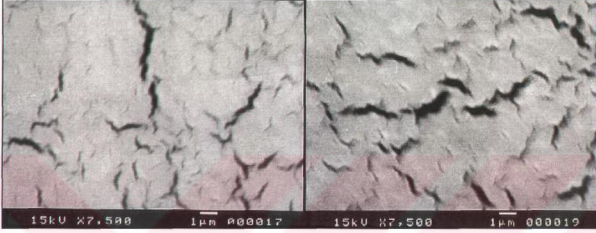
AMOL ve PVOH’ün kopolimer lateks filmlerin yüzey morfolojileri üzerine etkileri farklıdır. Düşük molekül ağırlıklı, kısa zincir yapılı AMOL içeren kopolimer lateks filmlerin yüzeylerinin yüksek molekül ağırlıklı, uzun zincir yapılı PVOH içeren kopolimer lateks filmlerin yüzeylerinden daha pürüzsüz olduğu görüldü. Ayrıca VAc içeriği yüksek kopolimer filmlerinin tanecik yüzeylerinde PVOH ve VAc arasında meydana gelen graftlaşma reaksiyonları nedeniyle tanecik yüzeylerinde dallanmış kısa zincirler oluşur. Bu dallanmış yapılar, elektron mikrografiklerinde tanecik yüzeyinde meydana gelen çatlakların artması ve derinleşmesi şeklinde görülür.



a1. %0 BuA.

a2. %25 BuA.

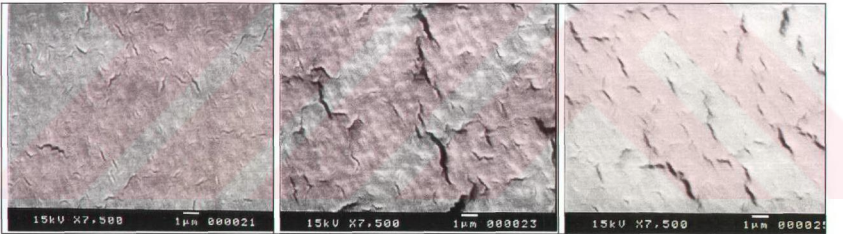
a3. %50 BuA.



a4. %75 BuA.

a5. %100 BuA.

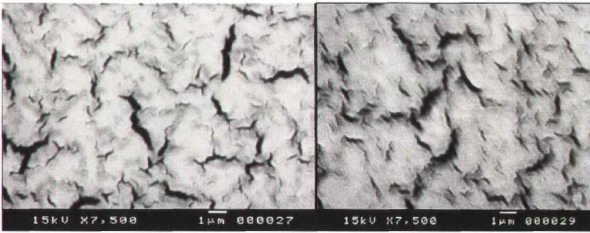
(a) Amol



b1. %0 BuA.

b2. %25 BuA.

b3. %50 BuA.



b4. %75 BuA.

b5. %100 BuA.

(b) PVOH

Şekil 5.11 Koruyucu kolloid PVOH ve AMOL kullanılarak sentezlenen VAc-BuA kopolimerlerin SEM mikrografiklerinin % BuA miktarı ile değişimi.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

- ★ Poli(vinil asetat-*ko*-bütül akrilat) lateksleri yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi uygulanarak sentezlendi.
- ★ Tüm sentezler, sabit katı madde miktarı % 49.6 olacak şekilde, APS başlatıcısı, NP 30 emülgatörü kullanılarak 70 °C'da ve 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi.
- ★ Kopolimerizasyonlar, toplam monomer miktarı değiştirilmeden, bu miktar içinde değişen VAc/BuA oranlarında (VAc/BuA:100 → 0) ve iki farklı koruyucu kolloid, AMOL ve PVOH kullanılarak gerçekleştirildi.
- ★ Polimerizasyonların % 92-98 dönüşüm ile gerçekleştiği belirlendi.
- ★ Kopolimer latekslerin tane boyutu analizleri sonucunda, her iki koruyucu kolloid AMOL ve PVOH varlığında tane boyutunun kopolimer bileşimindeki artan % BuA miktarı ile azaldığı ve VAc'ça zengin latekslerde, AMOL'ün koloidal kararlılığı daha iyi sağladığı görüldü.
- ★ Kopolimer latekslerin viskozite değerlerinin, tane boyutu analizi sonuçlarını desteklediği ve PVOH içeren latekslerin AMOL içerenlere göre viskozitelerinin daha fazla olduğu belirlendi.
- ★ Her iki koruyucu kolloid varlığında da kopolimer latekslerin yüzey gerilimlerinin belirgin bir değişiklik göstermediği saptandı.
- ★ AMOL varlığında sentezlenen kopolimerlerin molekül ağırlıklarının PVOH içerenlere göre kısmen daha yüksek olduğu belirlendi.
- ★ AMOL varlığında sentezlenen kopolimerlerin T_g 'nin PVOH içerenlere göre daha yüksek olduğu belirlendi. Ayrıca kopolimer bileşimindeki artan % BuA miktarıyla her iki koruyucu kolloid içinde T_g 'da azalma meydana geldiği görüldü.
- ★ Kopolimer latekslerin SEM sonuçlarında, kopolimer bileşimindeki % BuA'nın artması ile tanecik yüzeylerinde koruyucu kolloid adsorbsiyonunun azaldığı ve bu mikrografiklerde yarıklar olarak gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- Allcock, H.R. ve Lampe, F.W., (1990), *Contemporary Polymer Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Arshady, R. ve George, M.H., (1993), *Polymer Engineering and Science*, 33, 14: 865-876.
- Barton, J. ve Capek, I., (1994), *Radical Polymerization in Disperse Systems*, Ellis Horwood Ltd. Chichester, and Publishing House of Slovak Academy of Sciences, Slovakia.
- Bataille, P., Dalpe, J.F., Dubuc, F. ve Lamoureux, L. (1990), "The Effect of Agitation on the Conversion of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*.
- Baysal, B. (1981), *Polimer Kimyası*, ODTÜ Yayınları, 2.Baskı, Ankara.
- Billmeyer, F.W., (1962), *Textbook of Polymer Science*, Interscience Publishers, New York.
- Blackley, D.C., (1975), *Emulsion Polymerization*, Applied Science Publishers, London.
- Bovey, F.A., Kolthoff, I.M., Medalia, A.I. ve Meehan, E.J., (1965), *Emulsion Polymerization*, Interscience Publishers Inc., New York.
- Brandrup, J. ve Immergut, E.H., (1989), *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York.
- Budhlall, B.M., Sudol, E.D., Dimonie, V.L., Klein, A. ve El-Aasser, M.S., (2001), "Role of Grafting in the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Poly(vinyl alcohol) as an Emulsifier. 1. Effect of the Degree of Blockiness on the Kinetics and Mechanism of Grafting", *Journal of Polymer Science: Part A*, 39: 3633-3654.
- Chujo, K., Harada, Y., Tokuhara, S. ve Tanaka, K., (1969), "The Effects of Various Monomer Addition Methods on the Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate", *Journal of Polymer Science: Part C*, 27: 321-332.
- Chern, C.S. ve Poehlin, G.W., (1987), *Journal of Applied Polymer Science*, 33: 2117.
- Dittman-McBain, C.B. ve Piirma, I., (1989), "Influence of Length in Electrosteric Surfactants on Emulsion Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 37(5): 1415-1422.
- Donescu, D., Gosa, K., Languri, J., ve Ciupituiu, A., (1985b), "Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part II. Copolymerization with Dibutyl Maleate", *Journal of Macromolecular Science and Chemistry*, A 22 (5-7): 941-954.
- Donescu, D., Ciupituiu, A., Gosa, K. ve Languri, I., (1993), *Revue Roumaine de Chimie*, 38: 1441.
- Dube, M.A. ve Pendilis, A., (1995), "A Systematic Approach to the Study of multicomponent Polymerization Kinetics: Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate/Vinyl Acetate III. Emulsion Homopolymerization and Copolymerization in a Pilot Plant Reactor", *Polym. Int.*, 37: 235-248.

Dunn, A.S., (1981), Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, El-Aasser, M.S. ve VanderHoff, J.W., Applied Science Publishers, London and New Jersey.

El-Aasser, M.S., Makgawinata, T., Misra, S. ve VanderHoff, J.W., (1981), Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, El-Aasser, M.S. ve VanderHoff, J.W., Applied Science Publishers, London and New Jersey.

El-Aasser, M.S., Makgawinata, T., ve VanderHoff, J.W., (1983), "Batch and Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate-Butyl Acrylate. 1. Bulk, Surface and Colloidal Properties of Copolymer Latexes", Journal of Polymer Science, 21: 2363-2382.

Elias, (1977), Macromolecules, John Wiley& Sons, New York.

Eliseeva V.I, Ivanchev S.S., Kuchanov S.I ve Lebedev A.V., (1981), Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, Plenum Publishing Corporation, New York.

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (1986), 2. Edition, 6: 1-51.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, (1966), 5: 801-859.

Erbil H.Y., (1996), "Surface Energetics of Films of Poly(vinyl acetate-butyl acrylate) Emulsion Copolymers", Polymer, 37, 24: 5483-5491.

Erbil, H.Y., (2000), Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Press Inc., USA.

Finch, C.A., (1973), Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications, John Wiley & Sons, London.

French, D.M., (1958), Journal of Polymer Science, 32: 395.

Friis, N., Goosney, D., Wright, J.D. ve Hamielec, A.E., (1974), "Molecular Weight and Branching Development in Vinyl Acetate Emulsion polymerization", Journal of Applied Polymer Science, 18: 1247- 1259.

Furuta, M., (1974), "Microstructure of Emulsion Particle of Poly(Vinyl Acetate) by Electron Microscopy", Polym. Lett. Ed., 12, 459-466.

Gilmore, C.M., Poehlin, G.W. ve Schork, F.J., (1993a), Journal of Applied Polymer Science, 48: 1449.

Gilmore, C.M., Poehlin, G.W. ve Schork, F.J., (1993b), Journal of Applied Polymer Science, 48: 1461.

Gulke, E., (1989), Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ed. Mark, H. F., John Wiley& Sons, New York, 443.

Harkins, W.D., (1945), "A General Theory of Reaction Loci in Emulsion Polymerization", The Journal of Chemical Physics, 14: 47-48.

Harkins, W.D., (1946), "A General Theory of Reaction Loci in Emulsion Polymerization II", The Journal of Chemical Physics, 13:381-382.

Hayashi, S. ve Hojo, N., (1976), "Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate", Macromolecular Chemistry, 177: 1215-1219.

Immanuel, C.D., Cordeiro, C.F., Sundaram, S.S., Meadows, E.S., Crowley, T.J. ve Doyle, F.J., (2002), "Modeling of Particle Size Distribution in Emulsion Co-Polymerization: Comparison with Experimental Data and Parametric Sensitivity Studies", Computers and Chemical Engineering, 26: 1133-1152.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (1970), 2.Edition, Vol.21.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (1969), 2.Edition, Vol.19.

Lazaridis, N., Alexopoulos, A.H., Chatzi, E.G. ve Kiparissides, C., (1999), "Steric Stabilization in Emulsion Polymerization Using Oligomeric Nonionic Surfactants", Chemical Engineering Science, 54: 3251-3261.

Lazaridis, N., Alexopoulos, A.H., Chatzi, E.G. ve Kiparissides, C., (2001), "Semi-batch Emulsion Kopolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using Oligomeric Nonionic Surfactants", Macromolecular Chemistry and Physics, 202: 2614-2622.

Lissant, K.J., (1974), Emulsions and Emulsion Technology, Marcel Dekker, Inc., New York.
Lock, M., El-Aasser, M.S., Klein, A. ve VanderHoff, J.W., (1990), Journal of Applied Polymer Science, 39: 2129.

Makgavinata, T., (1981), Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, El-Aasser, M.S. ve VanderHoff, J.W., Applied Science Publishers, London and New Jersey.

Mark, H.F. ve Gaylord, N.G., (1985), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Ed.Mac GrawHill, John Wiley & Son, New York.

Misra, S.C., Pichot, C., El-Aasser, M.S., VanderHoff, J.W., (1979), "Effect of Emulsion Polymerization Process on The Morphology of Vinyl Acetate-Butyl Acrylate Copolymer Latexes Films", Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 17: 567-572.

Misra, S., Pichot, C., El-Aasser, M.S., ve VanderHoff, J.W. (1983), "Batch and Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate-Butyl Acrylate II. Morphological and Mechanical Properties of Copolymer Latexes", Journal of Polymer Science, 21: 2383-2386.

Nakamae, M., Yuki, K., Sato, T. ve Maruyama, H., (1999), "Preparation of Polymer Emulsions Using a Poly(vinyl alcohol) as Protective Colloid", Colloids and Surfaces: Part A, 153: 367-372.

Netschey, A., Napper, D.H. ve Alexander, A.E., (1969), "Ppolymerization of Vinyl Acetate in Seeded System", Polym. Lett., 7: 829-834.

Netschey, A., Napper, D.H. ve Alexander, A.E., (1973), Polym. Lett., 11: 115-120.

Okaya, T., Tanaka, T. ve Yuki, K., (1993), Journal of Applied Polymer Science, 50: 745.

Pichot, C., Llaure, M.F. ve Pham, Q.T., (1981), "Microstructure of Vinyl Acetate-Butyl Acrylate Copolymers Studied by ^{13}C -NMR Spectroscopy: Influence of Emulsion Polymerization Process", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19: 2619-2633.

Pichot, C., Guyot, A., Bonardi, C., Christou, L., Guillot, J. ve Llaure-Darricades, M.F., (1989), "Characterization of Acrylic Latexes Functionalized by N-Methylol Acrylamide", *Polymer Latex III*, International Conference, 27-29 June.1989, London.

Piirma, I., (1982), *Emulsion Polymerization*, Academic Press, Inc., New York.

Poehlein, G.W., (1996), *Polymeric Materials Encyclopedia*, Ed. Solomon, J.C., CRC Press.

Qiu, J., Charleus, B. ve Matyjaszewski, K., (2001), "Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Media: Homogeneous and Heterogeneous Systems", *Progress in Polymer Science*, 26: 2083-2134.

Saunders, K.J., 1977, *Organic Polymer Chemistry*, Chapman and Hall, London.

Sharma, R.C. ve Sharma, M.M., (1970), *Bulletin Chem. Society, Japan*, 43: 642.

Smith, W.V. ve Ewart, R.H., (1948), *The Journal of Chemical Physics*, 16: 592.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1993).

Urquiola, M.B., Dimonie, V.L., Sudol, E.D. ve El-Aasser, (1992a), "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant I. Kinetic Studies", *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 30: 2619-2629.

Urquiola, M.B., Dimonie, V.L., Sudol, E.D. ve El-Aasser, (1992b), "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant II. Polymerization Mechanism", *Journal of*

Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 30: 2631-2644.

VanderHoff J.W. (1985), "Mechanism of Emulsion Polymerization", *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, 72: 161-198.

Warson, H., (1981), *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, El-Aasser, M.S. ve VanderHoff, J.W., Applied Science Publishers, London and New Jersey.

Warson, H. (1983), "Grafting and Morphological Problems in the Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", *Chemistry and Industry*, 220.

Wu, X.Q. ve Schork, J., (2000), "Batch and Semibatch Mini/Macroemulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Comonomers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39: 2855-2865.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	02.09.1978	
Doğum Yeri	Bursa	
Lise	1991 – 1995	Bursa Kız Lisesi
Lisans	1996 – 2001	Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü.
Yüksek Lisans	2001 – 2003	Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Anabilim Dalı, (Ders Dönemi).
Yüksek Lisans	2001 – 2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı.
Çalıştığı Kurumlar	2004 -	Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Görevlisi.