

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

**POLİ(VİNİL ASETAT-KO-DİOKTİL MALEAT)
KOMPOZİT LATEKSLERİNİN HAZIRLANMASI,
YAPIŞMA VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

BUŞRA TÜRKOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HÜSEYİN YILDIRIM**

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(VİNİL ASETAT-KO-DİOKTİL MALEAT) KOMPOZİT LATEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI, YAPIŞMA VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Buşra TÜRKOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 15.07.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Sinan ŞEN
Yalova Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yoğun çalışma temposuna rağmen beni öğrencisi olarak kabul eden, vakit ayırarak kendisiyle çalışma şerefini sunan, çalışmam boyunca derin bilgi birikimi ve deneyimleriyle yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım'a,

Tez sürecimin her adımında yanımda olup, en zorlandığım anlarımda sabrı ve güler yüzüyle sorunlarıma çözüm üreten, edindiğim bilgi ve tecrübelerin kaynağı, idolüm, ne yapsam hakkını ödeyemeyeceğim güzel insan, sevgili hocam Arş.Gör. Yasemin Tamer'e, Yaptığı çalışmalarla tezime ışık tutan, desteklerini esirgemeyen, ihtiyaç duyduğumda yanımda olan değerli hocam Dr. Hale Berber Yamak'a

Laboratuvar imkanlarını benimle paylaşan ve almış olduğum yüksek lisans dersleriyle çalışmalarına kolaylık sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Ayfer Saraç, Doç. Dr. Tarık Eren, Prof. Dr. Özlem Cankurtaran, Prof. Dr. Nergis Arsu ve tezimi değerlendiren sayın jüri üyesi Doç. Dr. Sinan Şen'e

Eğitim hayatımdaki en büyük destekçim, her zaman yanımda olup başarıma isteğimi kamçılayan, beni hep daha iyiye yönlendiren babam Nedim Türkoğlu, bana rahatça çalışabilmem için ortam hazırlayan, hayatımı kolaylaştıran canım annem Emine Türkoğlu ve benimle üzümlü benimle sevinen güzel kardeşim Hayriye Türkoğlu'na,

Çalışmalarım boyunca bana desteğini esirgemeyen, elinden gelenin çok daha fazlasını yapmaya çalışan, sabırla bekleyen, sevgili eşim Ertuğrul Gülmüş'e,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2013

Buşra TÜRKOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
TEORİK BÖLÜM	5
2.1 Yapıştırıcılar.....	5
2.1.1 Yapıştırıcı Formülasyonları	9
2.1.2 Yapıştırıcılarda Kullanılan Polimerik Maddeler	11
2.1.2.1 Doğal Maddeden Yapılan Yapıştırıcılar	11
2.1.2.2 Termoplastikler	12
2.1.2.3 Termosetler	12
2.1.2.4 Elastomerler	13
2.1.2.5 Polimer Karışımları	13
2.1.3 Yapıştırıcı Çeşitleri	13
2.1.3.1 Hot Melt Yapıştırıcılar	14
2.1.3.2 Kontak Türü Yapıştırıcılar	16
2.1.3.3 Reaktif Yapıştırıcılar.....	17
2.1.3.4 Basınca Duyarlı Yapıştırıcılar	17
2.1.4 Yapıştırıcıların Özellikleri	21
2.1.4.1 Viskozite	21

2.1.4.2	Yoğunluk.....	22
2.1.4.3	Depolama Zamanı	22
2.1.4.4	Açık Zaman	22
2.1.4.5	Yapışma	23
2.1.4.6	Kuruma.....	23
2.1.5	Yapıştırıcının Performansı ile ilgili Özellikler.....	23
2.1.6	Yapıştırıcılar İçin Tack (Ani Yapışma)	25
2.1.6.1	Rolling Ball Testi	25
2.1.6.2	Loop Tack Testi.....	26
2.1.6.3	Prob Tack Testi	28
2.1.6.4	Soyulma Testi (Quick Stick Testi)	29
2.1.7	PVAc Yapıştırıcıları	29
2.2	Emülsiyon Polimerizasyonu	31
2.2.1	Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri.....	36
2.2.1.1	Monomer	36
2.2.1.2	Dağıtma Ortamı (Sürekli Faz)	37
2.2.1.3	Emülsiyon Yapıcı Maddeler (Emülgatörler)	38
2.2.1.4	Başlatıcılar	41
2.2.2	Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması	43
2.2.3	Emülsiyon Polimerizasyonunun Kinetiği	45
2.2.3.1	Başlama	45
2.2.3.2	Çoğalma.....	46
2.2.3.3	Sonlanma.....	47
2.2.4	Emülsiyon Polimerizasyonunun Proses Türleri	48
2.2.4.1	Kesikli (Batch) Proses	48
2.2.4.2	Yarı kesikli (Semi-Batch) veya Yarı Sürekli (Semi-Continuous) Proses	49
2.2.4.3	Sürekli (Continuous) Proses	50
2.2.5	Emülsiyon Polimerizasyon Sistemlerinin Sınıflandırılması	51
2.2.5.1	Klasik (makro) Emülsiyon polimerizasyonu	51
2.2.5.2	Mikro-emülsiyon polimerizasyonu	51
2.2.5.3	Mini-emülsiyon polimerizasyonu.....	51
2.2.5.4	Ters Emülsiyon polimerizasyonu.....	52
2.2.5.5	Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu	52
2.2.6	VAc Emülsiyon Homopolimerleri ve Kopolimerleri	52
2.2.6.1	VAc Monomeri	53
2.2.6.2	VAc Homopolimer Lateksleri	54
2.2.6.3	VAc Kopolimer Lateksleri	55
2.2.6.4	Maleik Asit Diesterleri-VAc (VAc/DOM) Kopolimerleri.....	56
2.3	Anorganik Nano Tanecik Katkılı Polimer Esaslı Kompozit Lateksler	57
2.3.1	Anorganik Nanotanecikler	58
2.3.1.1	Silika	59
2.3.2	Nano Kompozitlerin Hazırlanma Yöntemleri.....	62
2.3.2.1	Fiziksel Karıştırma (Blending)	62
2.3.2.2	In Situ Sol-Jel Proses.....	62
2.3.2.3	In Situ Polimerizasyonu	62

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEMLER	63
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	63
3.2 Polimerizasyon Düzenegi	63
3.3 Vinil Asetat-Dioktil Maleat Kopolimer Latekslerinin Sentezi.....	65
3.3.1 Monomer Oranı Değiştirilerek Poli (Vinil Asetat-Ko-Dioktil Maleat Latekslerinin Sentezlenmesi	66
3.3.1.1 Kopolimer Bileşiminde VAc'nin DOM'a Ağırlıkça Oranı (VAc/DOM) Değiştirilerek Poli (Vinil Asetat-Ko-Dioktil Maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi	68
3.3.1.2 Poli (Vinil Asetat-Ko-Dioktil Maleat)/SiO ₂ Kompozit Latekslerinin ve Filmlerinin Hazırlanması	68
3.4 Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri, Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler.....	69
3.4.1 Kopolimer Latekslerin Karakterizasyonu	69
3.4.1.1 Polimerizasyon Veriminin Belirlenmesi	69
3.4.1.2 Tane Boyutu ve Tane Boyut Dağılımı	70
3.4.1.3 Brookfield Viskozitesi	70
3.4.1.4 Yüzey Gerilimi.....	70
3.4.1.5 Zeta Potansiyeli	70
3.4.2 Kopolimer Filmlerin Karakterizasyonu	71
3.4.2.1 Kopolimer Filmlerin Hazırlanması	71
3.4.2.2 Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR-ATR).....	71
3.4.2.3 Camsı Geçiş Sıcaklığı.....	71
3.4.2.4 Temas Açısı.....	71
3.4.3 Kopolimer Filmlerin Yapışma Özellikleri.....	72
3.4.3.1 180° Soyulma Testi.....	72
3.4.3.2 Loop Tack Testi.....	72

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER	73
4.1 Polimerizasyon Verimindeki Değişim	74
4.2 Kopolimer ve Kompozit Latekslere Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri	75
4.2.1 Brookfield Viskozitesi	75
4.2.2 Tanecik Boyutu ve Tane Boyut Dağılımı	78
4.2.3 Zeta Potansiyeli	87
4.2.4 Yüzey Gerilimi	90
4.3 Kopolimer ve Kompozit Filmlere Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri	92
4.3.1 Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR-ATR)	92
4.3.2 Camsı Geçiş Sıcaklığı	95
4.3.3 Temas Açısı	101
4.4 Kopolimer ve Kompozit Filmlerin Yapışma Özellikleri	103

4.4.1	180° Soyulma Testi.....	103
4.4.2	Loop Tack Testi.....	106
KAYNAKLAR.....		109
ÖZGEÇMİŞ.....		113

SİMGE LİSTESİ

ξ	Zeta potansiyeli
θ	Temas açısı
f	Başlatıcının etkinlik sabiti
$[I]$	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu
k_d	Başlatıcının parçalanma hız sabiti
k_p	Çoğalma hız sabiti
k_t	Sonlanma hız sabiti
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
$[M.]$	Aktif zincir konsantrasyonu
$[M]$	Monomer konsantrasyonu
R_i	Serbest radikalik polimerizasyonun başlama hızı
R_p	Serbest radikalik polimerizasyonun çoğalma hızı
R_t	Serbest radikalik polimerizasyonun sonlanma hızı
$R\cdot$	Başlatıcı radikalleri
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril/Bütadien/Stiren
AA	Akrilik asit
BuA	Bütil akrilat
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
DLS	Dinamik ışık saçılması
DBM	Dibütil maleat
DOM	Dioktil maleat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
EVA	Etilen-Vinil asetat
FTIR-ATR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HEC	Hidroksietil selüloz
HI	Heterojenlik indeksi
HLB	Hidrofil-lipofil dengesi
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
K ₂ S ₂ O ₈	Potasyum persülfat
MFFT	Minimum film oluşum sıcaklığı
MMA	Metil metakrilat
NP 10	10 mol etoksilatlı nonilfenol
NP 30	30 mol etoksilatlı nonilfenol
o-NMA	Oligomerik N-metilol akrilamit
PSD	Tanecik boyut dağılımı
PVAc	Poli(vinil asetat)
PVOH	Poli(vinil alkol)
St	Stiren
TKM	Teorik katı madde miktarı
VAc	Vinil asetat

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Yapıştırıcının yüzeye yayılması ve yüzeyi ıslatması 9
Şekil 2.2	Tek taraflı kaplama 19
Şekil 2.3	İki taraflı yapıştırıcı kağıdı 19
Şekil 2.4	Transfer kağıdındaki yapıştırıcı 19
Şekil 2.5	Rolling ball test 26
Şekil 2.6	Loop tack testi döngüleri 27
Şekil 2.7	Probe tack test 28
Şekil 2.8	Latekslerden film eldesi 35
Şekil 2.9	Emülgatör molekülü 38
Şekil 2.10	Misel Yapısı 39
Şekil 2.11	Polimerizasyon başlamadan önce sistemin başlangıç durumu 43
Şekil 2.12	Misellerin ve monomer damlalarının bulunduğu polimerizasyonun başlama basamağı 43
Şekil 2.13	Monomer damlalarının var olup misellerin kaybolduğu aşama 44
Şekil 2.14	Monomer damlalarının kaybolduğu aşama 44
Şekil 2.15	Polimerizasyonun tamamlandığı durum 45
Şekil 2.16	Kesikli reaktör 49
Şekil 2.17	Yarı-kesikli reaktör 50
Şekil 2.18	Sürekli reaktör 50
Şekil 3.1	Polimerizasyon düzeneği 65
Şekil 4.1	Farklı monomer oranlarındaki kopolimer ve kompozit latekslerin viskoziteleri 76
Şekil 4.2	A2 Kompozit latekslerinin viskozitesinin SiO ₂ miktarı ile değişimi 77
Şekil 4.3	A4 Kompozit latekslerin viskozitelerinin SiO ₂ miktarı ile değişimi 77
Şekil 4.4	a) A1 (20/80), b) A2 (40/60), c) A3 (50/50), d) A4 (60/40), e) A5(80/20) kopolimer latekslerinin tanecik boyut dağılımı 79
Şekil 4.5	a) A1 (20/80), b) A2 (40/60), c) A3 (50/50), d) A4 (60/40), e) A5(80/20) kompozit kopolimer latekslerinin tanecik boyut dağılımı 80
Şekil 4.6	Farklı orandaki VAc/DOM kopolimer lateks ve kompozit latekslerinin tanecik boyutları 81
Şekil 4.7	a) % 0.1, b) % 0.2, c) % 0.3, d) % 0.4, e) % 0.5 silika içeren A2 (40/60)kompozit lateksinin tanecik boyut dağılımı 82
Şekil 4.8	A2 kompozit lateksinin tanecik boyutunun SiO ₂ miktarı ile değişimi 83

Şekil 4.9	a) % 0.1, b) % 0.2, c) % 0.3, d) % 0.4, e) % 0.5 silika içeren A4 (60/40)kompozit lateksinin tanecik boyut dağılımı 84
Şekil 4.10	A4 kompozit lateksinin tanecik boyutunun SiO ₂ miktarı ile değişimi..... 85
Şekil 4.11	Farklı monomer oranlarındaki lateks ve kompozit latekslerin zeta potansiyelleri 88
Şekil 4.12	A2 kompozit lateksinin zeta potansiyeli..... 89
Şekil 4.13	A4 kompozit lateksinin zeta potansiyeli 89
Şekil 4.14	Farklı monomer oranlarındaki kopolimer lateks ve kompozit latekslerin yüzey gerilimleri 90
Şekil 4.15	A2 kompozit lateksinin yüzey gerilimi..... 91
Şekil 4.16	A4 kompozit lateksinin yüzey gerilimi..... 92
Şekil 4.17	VAc, DOM ve VAc-DOM kopolimer lateksin FTIR-ATR spekturumu 94
Şekil 4.18	Silika, VAc-DOM kopolimer lateksi ve silika katılmış VAc-DOM kompozit lateksin FTIR-ATR spekturumu 95
Şekil 4.19	a) A2 (40/60) kopolimer lateksinin, b) % 0.1, c) % 0.2, d) % 0.3, e) % 0.4, f) 0.5 silika içeren A2 kompozit lateksinin DSC termogramları 97
Şekil 4.20	a) A4 (40/60) kopolimer lateksinin, b) % 0.1, c) % 0.2, d) % 0.3, e) % 0.4, f) 0.5 silika içeren A4 kompozit lateksinin DSC termogramları..... 99
Şekil 4.21	Yüzeyi (a)ıslatan ve (b)ıslatmayan damlalar..... 101
Şekil 4.22	Suyun A2(40/60) kompozit kopolimer filmleri ile yaptığı değme açılarının kompozit filmlerde farklı oranlardaki silika miktarı ile değişimi 102
Şekil 4.23	Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kopolimer kompozit latekslerinin test kağıtlarında hazırlanmış filmlerinin 180° soyulma testi 104
Şekil 4.24	Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kopolimer kompozit latekslerinin polipropilen matriks üzerinde oluşturulmuş filmlerinin 180° soyulma testi 105
Şekil 4.25	Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kompozit lateksinin test kağıtları ve polipropilen matrikslerde hazırlanmış filmlerinin 180° soyulma testi.....106
Şekil 4.26	Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kompozit lateksinin test kağıtları ve polipropilen matrikslerde hazırlanmış filmlerinin loop tack test..... 107
Şekil 4.27	Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kopolimer kompozit latekslerinin test kağıtlarında hazırlanmış filmlerinin loop tack testi ... 108
Şekil 4.28	Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kopolimer kompozit latekslerinin polipropilen matriks üzerinde oluşturulmuş filmlerinin loop tack testi 108

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Yapışmayı etkileyen faktörler 10
Çizelge 2.2	Hot melt yapıştırıcıların avantaj ve dezavantajları 16
Çizelge 2.3	Radikal polimerizasyon başlatıcıları 41
Çizelge 2.4	Monomerlere göre tercih edilen çeşitli monomerlerin polimerizasyonunda kullanılan emülgatör ve başlatıcı sistemleri 42
Çizelge 2.5	Nanokompozitlerle standart polimer kompozitler arasındaki farklar58
Çizelge 2.6	Silikanın özellikleri 59
Çizelge 3.1	Polimerizasyon bileşenleri..... 64
Çizelge 3.2	Örnek polimerizasyon reçetesi 66
Çizelge 4.1	Latekslere verilen isimler..... 73
Çizelge 4.2	VAc/DOM kopolimer latekslerinin deneysel katı madde miktarları ve % dönüşüm değerleri..... 74
Çizelge 4.3	Farklı monomer oranlarındaki VAc/DOM kopolimer ve kompozit latekslerinin viskozite ölçümleri 75
Çizelge 4.4	Farklı monomer oranlarındaki lateks ve kompozit latekslerin polidispersite değerleri..... 86
Çizelge 4.5	A2 ve A4 kompozit latekslerinin SiO ₂ oranı ile polidispersite değişimi 87
Çizelge 4.6	Farklı Oranlarda Silika Katılmış VAc -DOM Kompozit Lateksinin Test Kağıtları ve PP Matrikslerde Hazırlanmış Filmlerinin 180° Soyulma Testi Tablosu..... 104
Çizelge 4.7	Farklı Oranlarda Silika Katılmış VAc-DOM Kompozit Lateksinin Test Kağıtları ve Polipropilen Matrikslerde Hazırlanmış Filmlerinin Loop Tack Testi Tablosu. 107

**POLİ(VİNİL ASETAT-KO-DİOKTİL MALEAT KOMPOZİT LATEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI, YAPIŞMA VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Buşra TÜRKOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

Basınca duyarlı yapıştırıcı olarak kullanımlarının araştırılması için su bazlı poli(vinil asetat-ko-dioktil maleat) (VAc-ko-DOM) lateksleri yarı kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi ile beş farklı monomer oranında sentezlendi. Monomer oranının, elde edilen kopolimer latekslere ve bunların filmleri üzerine yarattığı etkiyi ortaya koyabilmek için farklı karakterizasyon yöntemleri uygulandı. VAc-ko-DOM latekslerinin fiziksel ve yapışma özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla, silika tanecikleri kopolimer latekslere 5 farklı oranda direkt karıştırma yöntemi ile ilave edildi. Silika içeriğinin, tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı ile viskozite, zeta potansiyel ve yüzey gerilim üzerine etkileri incelendi. Kompozit latekslerin filmleri FTIR, DSC ve goniometre cihazları kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyon sonuçları farklı silika oranlarında anorganik tanecik içeren kompozitlerde homojen yapının sağlandığını gösterdi. Kompozit latekslerin yapışma özelliklerini belirlemek amacıyla 180° soyulma ve loop tack testleri uygulandı. Elde edilen test sonuçlarına göre silikanın kompozit yapıdaki oranının artmasının latekslerin yapışma özelliklerini iyileştirdiği ve yapışma mukavemetini arttırdığı saptandı.

Anahtar Kelimeler: Basınca duyarlı yapıştırıcı, yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu, kompozit, vinil asetat, silika

**PREPARATION OF POLI(VINYL ACETATE-CO-DIOCTYL MALEATE)
COMPOSITE LATEXES, INVESTIGATION OF THEIR ADHESIVE AND
PHYSICAL PROPERTIES**

Buşra TÜRKOĞLU

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

Water-based poly (vinyl acetate-co-dioctyl maleate) (VAc-co-DOM) latexes were synthesized by semi-batch emulsion polymerization process in five different monomer ratios to investigate for using as pressure-sensitive adhesive. To determine the effect of different monomer ratio on the resulting copolymer latexes and their films different characterization methods were applied. Silica particles were added in VAc-co-DOM latexes in five different ratios with direct mixing method to improve physical and adhesive properties of these latexes. The effect of silica filler content on the particle size and particle size distribution, viscosity, zeta potential and surface tension was investigated. Composite latex films were characterized by using FTIR, DSC and goniometer. The results of characterization showed that composites which contain different ratios of inorganic particle, silica, are homogeneous structure. In order to determine the adhesive properties of the composite latexes, 180 °peel test and loop tack test were applied. It was determined that increasing silica content in composite latexes improve the adhesive properties and increase the adhesion strength of these latexes.

Keywords: Pressure-sensitive adhesive, semi-batch emulsion polymerization, composite, vinyl acetate, silica.

1.1 Literatür Özeti

Emülsiyon polimerizasyonu genel olarak, çeşitli koloidal ve fizikokimyasal özelliklere sahip su bazlı lateks eldesinde kullanılan kimyasal bir prosestir. Bu heterojen serbest radikal polimerizasyon işlemi; suda veya yağda çözünebilen nispeten hidrofobik monomerlerin, suda ya da yağda çözünen bir başlatıcı tarafından başlatılan polimerizasyonunu ve su içinde-yag emülsiyon edicileri ile emülsiyonlaştırılmasını içermektedir [1]. Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerler; başta sentetik kauçuklar olmak üzere plastikler, boyalar, yapıştırıcılar, zemin cilaları, dolgular, çimento, konsantre katkı maddeleri ve hatta kontrollü ilaç salım sistemlerini kapsayan çok geniş bir ürün aralığında uygulama alanına sahip hammaddelerdir [2],[3].

Poli(vinil asetat) (PVAc) emülsiyonları; genel olarak su, emülgatör, başlatıcı, koruyucu koloid ve diğer katkı maddelerinden oluşan, % 40–55 katı polimer içeren ve su fazında dağılmış küçük polimer taneciklerinden oluşan süt görünümlü akışkanlar “sentetik lateksler” veya yalnız “lateksler” olarak bilinirler [4].

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi; polimerizasyonun su ortamında gerçekleşmesi, ekonomik ve güvenilir olması, doğrudan kullanılacak yüksek molekül ağırlıklı mükemmel ürünlerin hızlı ve kolay kontrol edilebilen polimerizasyon reaksiyonlarıyla üretimini sağlar. Bu polimerler kullanım alanlarının çeşitliliği, düşük maliyetli olmaları, kolay temin edilebilmeleri ve su bazlı olmaları nedeniyle organik esaslı emülsiyon polimerlerinin zehirli, yanıcı ve pahalı olma özelliklerini ortadan kaldırmaktadırlar. Ayrıca bu emülsiyonlar, yüksek katı madde oranında bile akışkanlıklarını

koruyabildiklerinden ve kurutulduklarında sürekli film oluşturabilmelerinden dolayı pek çok uygulama alanında avantaj sağlarlar [5],[6].

Sentetik emülsiyon polimerizasyonunun temel ögeleri 1910 yılından beri bilinmekte ise de endüstriyel ölçekteki ilk üretimi 1925–1930 yılları arasında gerçekleşmiştir. Latekslerin ilk endüstriyel üretimi, sentetik kauçuk olarak Amerika’da poli(bütadien-ko-stiren) ve yapıştırıcı olarak Almanya’da poli(vinil asetat) ile gerçekleştirildi. Bu ilk üretimlerden sonra, çeşitli uygulamalar için çok farklı polimer grupları geliştirildi ve geliştirilmeye devam etmektedir [6].

İç ve dış cephe boyaları, halı tabanı yapıştırıcıları, kağıt kaplama yapıştırıcıları ve diğer birçok endüstriyel uygulamada en yaygın olarak kullanılan reçine poli(vinil asetat), çeşitli homopolimer ve kopolimerleridir. Poli(vinil asetat) homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 30°C ve minimum film oluşum sıcaklığı yaklaşık 20°C’dir. Bu değerler birçok uygulama için uygun değildir. Bunun yanı sıra, suya karşı direncinin az ve kolayca hidrolize uğraması PVAc’in diğer istenmeyen özellikleridir. Poli(vinil asetat) emülsiyon polimerinin istenmeyen bu özellikleri, diğer monomerlerle kopolimerizasyonu sonucu değiştirilebilir. Vinil asetat (VAc)’ın ticari olarak kopolimerleştirildiği diğer monomere vinil klorür, vinil propionat, vinil versat, akrilatlar, metakrilatlar, maleatlar, fumaratlar, etilen ve akrilonitril örnek verilebilir. Ayrıca, vinil asetatın terpolimerleri de yaygın olarak üretilmektedir [5],[6]. Herhangi bir uygulama için üretilecek latekste kullanılacak komonomerin seçimi, öncelikli olarak komonomerin fonksiyonel uygunluğuna ve maliyetine bağlıdır. Seçilen komonomerin moleküler yapısına ve kopolimer bileşimine göre çok geniş bir aralıkta molekül ağı ve tanecik morfolojisine sahip latekslerin üretimi mümkün olabilmektedir [7].

VAc polimerini bağlayıcı ve yapıştırıcı amaçlı kullanımlarında daha elverişli hale getirebilmek için T_g değerinin *plastikleştirme* ile düşürülmesi gerekmektedir. T_g değerini düşürmek için iç plastikleştirici olarak nitelendirilen monomerler VAc ile kopolimerleştirilir [1]. Dioktil maleat (DOM) da bu amaçla kullanılan ve filme esneklik ve elastikiyet sağlayan bir iç plastikleştiricidir. Bir iç plastikleştirici kullanılarak elde edilen kopolimer film, konveksiyonel plastikleştirici kullanımında rastlanan buharlaşmanın neden olduğu plastikleştirici kaybı nedeniyle kırılgan değildir [8].

Sentetik latekslerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kompozitleri hazırlanabilir. Bu amaçla silika, kil, karbon nanotüp ve nanoselüloz lifli gibi malzemeler kullanılabilir. Özellikle silika, sıvı sistemlerinin viskozitelerinin ayarlanmasında, katı sistemlerde sertleşmenin sağlanmasında ve esnek maddelerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi gibi birçok değişik alanda kullanılmaktadır. Silika ve türevleri; başka maddelerle birleştirilerek daha çok araba sanayi, ilaç sanayi, kâğıt-mürekkep sanayii, ve uçak sanayiinde kullanılmaktadır [4]. VAc-DOM kopolimer lateksine silika ilavesi lateksin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirir ve bu kompozit haliyle yapıştırıcı olarak kullanılmasında da avantajlar yaratır.

1.2 Tezin Amacı

VAc monomerinin dioktil maleat monomeri ile kopolimerleştirilmesi, elde edilen kopolimer lateksin, silika ilavesiyle kompozit haline getirilerek basınca duyarlı yapıştırıcı olarak kullanılması amaçlanmıştır. Poli (vinil asetat) homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 30°C olduğundan oda sıcaklığının altındaki birçok uygulama için uygun değildir. Tek başına yapıştırıcı veya bağlayıcı olarak kullanılabilmesi için camsı geçiş sıcaklığının düşürülmesi gerekir. Bu amaçla vinil asetat monomeri maleik asit diesteri ile kopolimerleştirilebilir. Bu komonomerler ile vinil asetat lateks filmlerinin dayanıklılık, esneklik, su ve çözücüye karşı dirençleri gibi birçok özelliklerinde iyileşme sağlanabilmektedir [6],[8].

Kopolimer latekslerin özellikleri öncelikli olarak, komonomer türü ve kopolimer bileşimine bağlıdır. Komonomer oranına bağlı olarak kopolimer lateksin moleküler ve morfolojik özellikleri lateksin uygulamasını zorlaştıracak şekilde olumsuz yönde etkilenebilir. Buna ek olarak, seçilen emülsiyon polimerizasyonu prosesi (kesikli, yarı-kesikli, sürekli), kullanılan stabilizasyon sistemi ve miktarı, polimerizasyon bileşenlerinin yapısı ve reaksiyon ortamına eklenme şekli ve diğer polimerizasyon koşulları (sıcaklık, süre, karıştırma hızı) son lateks özelliklerini etkileyen çok önemli parametrelerdir. Uygun kopolimerizasyon koşullarının seçimi ile monomer çiftinin farklı özelliklerinden kaynaklanan problemlerin önüne geçilebilir [7],[9],[10],[11] .

Bu çalışmanın ilk amacı, VAc ve DOM monomerlerinin oranlarını değiştirerek yüksek dönüşümde ve homojen tanecik yapısında latekslerin elde edilmesi ve bu kopolimer

latekslerin fiziksel ve film özelliklerinin geliştirilmesidir. Daha sonra elde edilen kopolimer latekslere farklı oranlarda silika katılarak VAc-ko-DOM latekslerinin yapışma özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada basınca duyarlı yapıştırıcı olarak kullanılmak üzere vinil asetat-dioktil maleat kopolimerinin emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen latekslerine silika katılması ile elde edilen kompozitler ve filmleri karakterize edildi. Vinil asetat-dioktil maleat kopolimer lateksleri yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi kullanılarak sentezlendi. Kopolimerizasyonlarda; termal başlatıcı potasyum persülfat, noniyonik emülgatörler (10 mol etoksilatlı nonilfenol ve 30 mol etoksilatlı nonilfenol) ve reaktif surfaktan oligomerik N-metilol akrilamit kullanıldı. Vinil asetat-dioktil maleat monomer çiftinin yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu sisteminde monomer bileşimindeki dioktil maleat oranı değiştirilerek beş seri deney gerçekleştirildi. Yüksek verimde ve kararlı latekslerin elde edildiği kopolimerizasyonlar üzerinden devam edilerek anorganik bir tanecik olan silikanın farklı oranları kullanılarak elde edilen kompozitler ve bu kompozitlerin filmlerinin fiziksel özellikleri incelendi. Beş deney serisinden oluşan kopolimerizasyonlar sonucu elde edilen kopolimer ve kompozit latekslere, polimerizasyon verimi, ortalama tanecik boyutu ve boyut dağılımı, viskozite, yüzey gerilim, zeta potansiyel analizleri uygulandı. Sentezlenen kopolimer lateksler ve kompozit latekslerden elde edilen filmlerin özelliklerini ortaya çıkarmak amacı ile de çeşitli karakterizasyonlar gerçekleştirildi. Kopolimer filmlerin yapı analizi FTIR ile camsı geçiş sıcaklığı ise DSC ile belirlendi. Elde edilen kopolimer ve kompozit filmlerin yapışma özelliklerinin belirlenmesi amacıyla bu filmlere “180° soyulma” ve “loop tack” testleri uygulandı. Uygulanan analizler sonucunda, vinil asetat emülsiyon polimerinin zayıf lateks ve film özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunacak maleik asit diesteri oranı ortaya çıkarıldı. Ayrıca sentezlenen VAc-ko-DOM kompozit latekslerinin basınca duyarlı yapıştırıcılara alternatif olarak kullanılabilmesi için ihtiva etmesi gereken silika miktarı belirlendi.

2.1 Yapıştırıcılar

Malzemeleri birbirlerine eklemek, birleştirmek ve onları bir bütün olarak tüm kullanım süreleri içerisinde bir arada tutmak maksadıyla birçok malzeme (cıvata, perçin, çivi, vb.) ve teknik (kaynak, lehim vb.) kullanılmaktadır. Ancak bu malzeme ve yöntemlerden daha ucuz, pratik ve kullanımı daha basit olan başka malzeme ve sistemler bulunmaktadır. “Yapıştırıcı” veya “tutkal” olarak adlandırılan bu malzemeler, plastiklerden, kauçuk ve benzeri maddelerden yapılmaktadır. Plastik ve kauçuk türlerinin çokluğu değişik tür ve özelliğe sahip olmaları otomobil, mobilya, gemi, ayakkabı, ambalaj, kağıt, inşaat, seramik, metal ve uçak yapımında olmak üzere değişik maksatlarla kullanılabilen yapıştırıcıların elde edilmesini sağlamaktadır [12].

Kırılan ve kopan malzemeleri yeniden kullanılır hale getirmek, mekanik olarak birleştirmek her zaman için mümkündür. Ancak mekanik tekniklere göre yapılan işlemler yapıştırıcılarla daha kolaylıkla yapılabilmekte ve malzemelerin kullanım süresi uzatılmaktadır. Kopan veya kırılan parçaları yapıştırıcı ile eski haline getirmekle, eski sağlamlığı yüzde yüz oranında elde edilemese bile, yinede çok sağlam ve kuvvetli, uzun süre kullanılabilir bir malzeme elde edilmektedir. Yapıştırıcılarla sadece kırılan, kopan malzemeleri değil, endüstride kullanılan birçok malzemeyi ve parçayı daha kolay ve daha kısa sürede birleştirmek ve birbirine eklemek mümkündür.

Yapıştırıcıları kullanarak sadece aynı malzemeleri değil, birbirine benzemeyen malzemeleride kolaylıkla birleştirmek ve aralarında güçlü bir bağ oluşturmak mümkündür.

Yapışma, iki yüzey arasında oluşan bağlardan dolayı malzemelerin birbirlerini çekmesi ve birbirlerini tutması olarak tarif edilir. Burada yapıştırıcı ile malzemelerin temas eden yüzeyleri arasında bir güç oluşmaktadır. Bu güçleri kimyasal veya fiziksel bağlar şeklinde açıklamak mümkündür. Kimyasal bağlanma, yapıştırıcı molekülleri ile yapıştırılacak malzemenin molekülleri arasındaki bağlardan oluşur. Kimyasal bağlar birincil ve ikincil bağlar olarak ikiye ayrılır. Birincil bağlar güçlü olan iyonik ve kovalent bağlar, ikincil bağlar ise birincil bağlara göre zayıf olan Van der Waals bağlarıdır. Van der Waals bağları iki yüzeyin birbirine yapışmasını sağlayan dipol-dipol kuvvetleri, london kuvvetleri ve hidrojen bağlarıdır.

Yapıştırıcı ve malzeme arasında meydana gelen bağ yapışmadan kaynaklanmaktadır ve **“adhezyon”** olarak tanımlanmaktadır. Yapıştırıcı molekülleri ve yapıştırılacak malzemenin moleküllerinin birbirlerini çekmesi sonucu oluşan güç, yapıştırıcı ile yapıştırılacak malzemeyi bir arada tutar, onların birbirlerinden ayrılmamalarını sağlar.

İki yüzeyi birleştiren yapıştırıcıların kendi molekülleri arasında da bir çekme gücü bulunmaktadır. Yapıştırıcı moleküllerini, dışardan uygulanan kuvvetler karşısında kopmadan bir arada tutan ve iki parçayı veya yüzeyi yapıştırarak bir arada kalmalarını sağlayan yapıştırıcının molekülleri arasındaki güç ise **“kohezyon”** olarak tanımlanmaktadır.

Yapışma, mekanik bağlanma yerine kullanılan bir ifadedir. Farklı veya aynı malzemedan yapılmış iki malzemeyi birleştiren yapıştırıcı fiziksel olarak da iki levhayı birleştirir. Şöyle ki, yapıştırılacak olan levhanın veya malzemenin üzerine sürülen yapıştırıcı, levha üzerindeki gözeneklere akarak boşlukları doldurur ve katılaştır. Yapıştırıcıların mekaniksel bağlanma fonksiyonları, yüzeyleri pürüzlü olan kağıt, odun, kumaş ve deri gibi malzemelerde daha etkindir ve daha mükemmel yapışma sağlar. Metal ve plastik gibi malzemelerin yüzeyleri pürüzlü hale getirilerek sağlam ve kuvvetli bir yapışma sağlanabilir. Ancak cam gibi çok pürüzsüz yüzeylerde ve metal ve seramik yüzeyleri gibi

yoğunluğu yüksek olan malzemelerde yapıştırıcının malzemenin yüzeyine nüfus etmesi zordur [12].

Yapıştırılan yüzeyler, yapıştırıcının yapıldığı maddeler ve onların özellikleri yapışmada büyük önem taşımaktadır. İdeal bir yapışma için gerekli olan bu özelliklerin bazıları aşağıda verilmiştir.

- Yapıştırılan yüzeyin gözenekli olup olmadığı veya düzgünlüğü
- Yapıştırıcının özellikleri
- Yapıştırılan yüzeyin ve yapıştırıcının yapısı
- Yapıştırıcının molekül ağırlığı ve yapısı
- Yapıştırıcının kuruması, sertleşmesi ve yapışmanın oluşmasını sağlayan kimyasal reaksiyonlar

Yapışmanın kalitesi sadece yapıştırıcıyı oluşturan malzemenin yapısına değil aynı zamanda yapıştırılan yüzeyin yapısına da bağlıdır. Seramik, kağıt, deri ve ağaç gibi malzemelerin yüzeyleri pürüzlüdür ve küçük kılcal deliklere ve boşluklara sahiptirler. Pürüzlü olan yüzeyleri üst üste koyup bastırmakla, yüzeylerin birbirlerine iyi temas etmedikleri görülür. Pürüzlerden dolayı birbirleri ile iyi temas etmeyen yüzeyler arasında kalan hava boşlukları yapışmayı engellemektedir. Ancak bazı durumlarda suntada ve kontroplakta olduğu gibi yüzeyin pürüzlü olmasının yapışmayı kolaylaştırdığı bilinmektedir[12].

Sağlam ve kuvvetli bir yapışma için yapıştırıcılardan bir takım özellikler beklenmektedir:

- Doğru viskozitede olması
- Tüm yüzeye yayılmayı sağlayacak yüzey gerilimine sahip olması
- Yapışmanın geç veya erken olmaması
- Büzülmenin az olması veya hiç olmaması
- Yapıştırılan parça veya yüzey ile kimyasal reaksiyona girmemesi
- Yapışmanın kuvvetli olması. (Aksi halde yapışan malzeme kopabilir.)

- Yüzeyden almak veya yapıştırılan parçayı ayırmak gerektiğinde yüzeyde iz bırakmaması ve yüzeye zarar vermeden ayrılması
- Atmosferik şartlara dayanıklı olması ve zamanla renginin solmaması

Yapıştırıcı ile yapıştırılmak istenen yüzey arasında kuvvetli bir bağ oluşturmak, yapışmanın performansı bakımından önemlidir. Yapışmanın sağlam olması, yapıştırıcının, yapıştırılacak malzemenin yüzeyini ıslatması ve yüzeyde homojen yayılması ve yayılmayı sağlayacak akışkanlıkta olması gerekir. Bir sıvının bir yüzeyde yayılması o sıvının akışkanlığına bağlıdır ve sıvıların bu özelliği viskozite ile belirtilir. Yapıştırıcının, yapıştırma anında maksimum akışkanlıkta, ve yayılmayı sağlayacak bir viskozitede olması gerekir. Yapıştırıcılardan düşük viskozitede olmaları beklenmektedir. Ancak her yapıştırıcıdan aynı şeyi beklemek mümkün değildir. Viskozitesi yüksek olan sıvıların yüzeyde akarak yayılmaları zor olmaktadır. Bu sebeple yapıştırıcının viskozitesini düşürmek ve yapıştırıcının solüsyon veya akıcı bir sıvı haline getirilmesi gerekmektedir [12].

Mükemmel bir dağılma ve yüzeyin yapıştırıcı ile kaplanması için kolay akan ve yayılabilen düşük viskoziteli yapıştırıcılar tercih edilmesine rağmen düşük viskoziteye sahip her yapıştırıcıdan mükemmel bir yapışma beklemek zordur. Viskozitenin düşük olması, yapıştırıcıyı meydana getiren polimerin molekül ağırlığının veya molekül ağırlığı dağılımının düşük olmasını gerektirir. Yapıştırıcının viskozitesi, yapışmada rolü üstlenen polimerik maddenin molekül ağırlığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Yüksek viskoziteli yapıştırıcılarla daha mükemmel ve sağlam yapışma elde edilmektedir. Molekül ağırlığı yüksek olan yapıştırıcıların viskozitesi ve yapıştırıcı molekülleri arasındaki kohezyon gücü de yüksektir. Bu sebeple, yapışmayla elde edilen sonuç oldukça kuvvetlidir. Molekül ağırlığının yüksek olması kohezyon gücünün de kuvvetli olmasını gerektirir. Ancak molekül ağırlığı yüksek olan her polimer ile kuvvetli bir yapıştırıcı elde edileceğini söylemek mümkün değildir. Bazı polimerler düşük molekül ağırlığına, bazıları normal ve bazılarıda yüksek molekül ağırlığına sahiptirler ve tüm bu polimerlerle yapılan yapıştırıcılarla yapışma sağlanmaktadır. Ancak yapıştırıcıdan kuvvetli kohezyon ve adhezyon gücü istenmektedir [12].

Yapışma, yapıştırıcı ile yüzey arasındaki temasla olmaktadır ve temasın derecesine göre yapışma gerçekleşmektedir. Bir yapıştırıcı damlası ancak temas ettiği noktada ıslatır ve o noktada yapışma sağlar, yüzeye temas etmediği yerlerde yapışmadan söz etmek mümkün değildir. Bu sebeple, yapışma için yapıştırıcıdan beklenen en önemli husus şekil 2.1’de görüldüğü gibi tüm yüzeye homojen bir şekilde yayılarak yüzeyin her noktasıyla temas etmesidir. Viskozitesi ve yüzey gerilimi düşük olan yapıştırıcılar bu işlevi yerine getirirler [12].



Şekil 2. 1 Yapıştırıcının yüzeye yayılması ve yüzeyi ıslatması

2.1.1 Yapıştırıcı Formülasyonları

Yapıştırıcılar, organik polimerik maddeler ve anorganik esaslı maddelerin karışımından meydana gelmektedir. Ancak yapışmadan organik polimerik maddeler sorumludur. Aşağıda, bir yapıştırıcı formülasyonunda bulunan maddeler görülmektedir. Bu maddelerin hepsinin mutlaka formülasyonda yer alması şart değildir. Yapıştırıcıdan istenen özelliklere bağlı olarak formülasyonda gerekli maddelere yer verilmektedir [12].

- Polimerik madde
- Katalist, sertleştirici, kuring ajanı
- Yapışmayı arttırıcı madde
- Çözücü, seyreltici
- Reaksiyonu hızlandıran, yavaşlatan, geciktiren maddeler
- Modifiye eden maddeler- Dolgu maddeleri plastifianlar, antioksidant

Polimerler arasında çok az sayıda polimer yalnız başına yapıştırıcı formülasyonunda yer almaktadır. İstenilen özellikte yapışma sağlamak üzere, ana polimerin eksik taraflarını

tamamlayacak polimerik maddeler formülasyona katılmaktadır. Ayrıca, yapışmayı arttıran, ana polimerin yapışkanlığını takviye eden ve geliştiren maddelere de formülasyonda yer verilmektedir. Yapışma veya yapışkanlık bir yapıştırıcıdan istenen tek özellik değildir. Asıl amaç bu olmakla beraber, yapıştırıcıların atmosferik şartlara, yüke, düşük ve yüksek sıcaklıklara dayanması ve tatbik edildiği malzemenin kullanım süresi boyunca kullanılması ve bahsedilen şartlara dayanması gerekmektedir. Bu özellikleri tek bir polimerin meydana getirmesi her zaman mümkün değildir.

Yapıştırıcı formülasyonunda yer alan yapıştırmadan sorumlu polimerik maddeler, bazı fiziksel ve kimyasal faktörlerin etkisiyle yapışma sağlamaktadır. Aşağıda yapışmayı etkileyen faktörlerin en önemlileri yer almaktadır. Yapışmanın gerçekleşmesinde faktörlerden biri veya birden fazlası etkili olabilmektedir. Bir yapıştırıcı için etkili olan faktör diğeri için geçerli olmayabilir. Bu sebeple, yapıştırıcıların yapıştırma fonksiyonlarını yerine getirmesinde yapışmayı sağlayan polimerik madde kadar yapışmadan sorumlu olan fiziksel ve kimyasal faktörlerde önemlidir [12].

Çizelge 2. 1 Yapışmayı etkileyen faktörler

Sıcaklık	Yapıştırıcıların çoğu oda sıcaklığında etkili olurlar. Ancak yüksek sıcaklıkla yapıştırıcı daha etkili olur ve yapışma süresi kısalır. Birçok kimyasal reaksiyonda olduğu gibi sıcaklıkla reaksiyon hızında bir artış olur. Ancak sıcaklığın kontrolü yapılmalıdır. Aksi halde yapıştırıcıyı oluşturan polimerik maddenin bozunması ihtimaliyle karşılaşılır.
Basınç	Film ve bant halinde olan yapıştırıcılar kullanıldıkları zaman hem bulundukları yerin şeklini almaları hemde yapışmalarını sağlamak amacıyla hafif bir baskı uygulanması etkin olmalarını sağlamaktadır. Basınç uygulaması yapışmanın kısa zamanda olmasını sağlar.
Zaman	Yapıştırıcının kuruyarak, pişerek etkin hale gelmesi için birkaç saniyeden birkaç güne varan bir sürenin geçmesi gerekir. Geçen bu süre yapıştırıcının etkin olma süresidir. Bu süre basınç ve sıcaklıkla düşürülebilir.
Katalizör	Bazı yapıştırıcıların etkin olmaları için katalist ve pişirme ajanı gibi reaksiyonu artırıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı maddelerin formülasyonda olması gerekir. Bu maksatla kullanılan kimyasal maddelerin herbiri değişik sıcaklıkta etkinliklerini göstererek yapışmayı sağlarlar. Termoset ve elastomerik yapıştırıcı türlerinde olduğu gibi tek ve iki komponentli yapıştırıcılarda katalistler ve pişirme ajanları büyük önem taşımaktadır.

Çizelge 2.1 (devam) Yapışmayı etkileyen faktörler

Vulkanizasyon	Bazı elastomerik yapıştırıcılar yapışmayı sağlayabilmeleri için kükürt veya daha başka kimyasal maddelerin yardımıyla vulkanize olarak sertleşirler. İki komponentli yapıştırıcılar ve kullanılan vulkanizasyon ajanları sıcaklıkla aktive olarak etkinliklerini meydana getirirler.
Çözücü	Su ve organik esaslı çözücüler kullanılarak hazırlanan yapıştırıcılar, yapışmayı, ortamdan çözücü maddenin oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıkta buharlaşarak ayrılması sonucu sağlar.
Oksijen	Bazı yapıştırıcılar etkinliklerini ortamda oksijenin olmadığı zaman gösterirler ve oksijensiz ortamlarda yapışırlar. Oksijenin bulunduğu ortamda bozulmadan uzun süre saklanabilirler.
Rutubet ve su	Poliüretan, siyanoakrilat ve silikon türü yapıştırıcılar havada bulunan rutubet veya tatbik edildikleri yerdeki su ve rutubet vasıtasıyla reaksiyona girerler ve yapışmayı sağlarlar.
Ultraviyole ışınları	Son zamanlarda geliştirilen bazı yapıştırıcılar ultraviyole ışınlarından etkilenecek yapışmayı sağlamaktadırlar. Tek komponentli bazı akrilik türü yapıştırıcılar ultraviyole ışınları ile kürleşmektedirler.
Metal yüzeyleri	Demir ve bazı metallerin yüzeyine tatbik edilen yapıştırıcılar metal iyonlarıyla reaksiyona girerek yapışmayı sağlar.

2.1.2 Yapıştırıcılarda Kullanılan Polimerik Maddeler

Yapıştırıcı formülasyonlarında kullanılan organik polimerik maddelerin çeşitliliği, değişik özelliği bulunan yapıştırıcıların yapılmasını sağlamaktadır. Yapıştırıcı tek bir polimerden meydana geldiği gibi birden fazla polimerin karışımıyla da meydana gelmektedir. Aşağıda yapıştırıcı formülasyonlarının temelini teşkil eden organik polimerik maddeler görülmektedir.

2.1.2.1 Doğal Maddeden Yapılan Yapıştırıcılar

Doğal kaynaklı organik maddeler olarak yapıştırıcı formülasyonda kazein, nişasta, dekstrin, balık ve diğer hayvansal maddelerden elde edilen maddeler, rosin, mumlar, çam sakızı gibi maddeler kullanılmaktadır. Bu maddelerin birçoğunun kendiliğinden

yapışkanlık özelliği bulunmaktadır ve çoğu suda çözünmektedir. Solüsyon ve emülsiyon halinde bulundukları gibi pasta, macun ve katı halde de bulunurlar. Bu maddelerden yapılmış yapıştırıcılar suya, rutubete karşı pek dayanıklı değildir. Isıya karşı olan dirençleri ise pek fazla değildir. Ancak kağıt, ambalaj, tekstil, mobilya ve bazı plastiklerin yapıştırılmasında kullanılmaktadırlar. Genel olarak ambalajlama ve çabuk kuruyarak sertleşme gerektiren yerlerde kullanılırlar [12].

2.1.2.2 Termoplastikler

Termoplastikler, normal sıcaklıkta katı halde bulunan, ısıtıldığında yumuşayan ve eriyen ve bu süreç içerisinde herhangi bir kimyasal değişikliğe uğramayan, soğutulduğunda tekrar katı hale gelen ve ilk özelliklerini koruyan plastik maddelerdir.

Yapıştırıcı olarak termoplastikler, solüsyon, dispersiyon, ve katı halde kullanılırlar. Solüsyon ve dispersiyon halindeki termoplastik yapıştırıcılarda sıvı fazın sistemi terketmesi sonucu, termoplastik madde yapıştırıcı film olarak kalır ve yüzeyleri yapıştırır. Katı olanları eritilerek sıvı hale getirilirler, soğumaya bırakılan termoplastik madde yapışmayı sağlamaktadır. Selüloz türevleri, polivinil asetat, polivinil klorür, polietilen, polipropilen, polivinil alkol, poliakrilatlar, polieterler ve birçok termoplastik madde yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple daha çok çözücü bazlı yapıştırıcı olarak kullanılırlar. Ayrıca emülsiyon halinde, film ve katı halde de yapıştırıcı olarak kullanılırlar.

Termoplastik türü yapıştırıcıların birçoğu 100°C gibi yüksek sıcaklığa dayanmaktadır. Pek fazla yük gerektirmeyen ortamlarda metalik olmayan parçaların, plastiklerin, deri, kağıt, kumaş ve benzeri malzemelerin yapıştırılmasında kullanılırlar.

2.1.2.3 Termosetler

Termoset reçineleri termoplastiklere nazaran ısı ile özellikleri değişen plastik maddelerdir. Termosetler, ısıtıldıklarında kimyasal bir değişime uğrarlar ve çözünen, eriyen bir yapıdan sonuçta erimez ve çözünmez bir yapıya kavuşurlar. Epoksi reçineleri, poliesterler, fenolik ve amino reçineleri ile yapılan yapıştırıcılar bu grubun önemli üyeleri arasında bulunmaktadır. Termosetlerle yapılan yapıştırıcılar, 200°C ve üstü gibi

yüksek sıcaklıklarda kullanılmaktadırlar. Sıvı, pasta ve toz halinde bulunan yapıştırıcılarla çok kuvvetli bir yapıştırma elde edilmektedir. Yapıştırıcının çekme gücü kuvvetlidir. Kopma ve kırılmalara karşı direnci fazla olan termoset yapıştırıcıları metallerin, seramik, ahşap, cam ve benzeri yapısal malzemelerin yapıştırılmasında kullanılırlar [12].

2.1.2.4 Elastomerler

Doğal kauçuk, SBR, kloropren, nitril, bütıl, poliisopren, polibüten blok kopolimerlerinden yapılmış olan kauçuk türleri gibi sentetik kauçuklar, poliüretanlar sentetik ve termoplastik elastomerler, silikonlar ve polisülfidlerden yapılmış olan yapıştırıcılar bu grubu oluşturmaktadır. Elastomerlerle yapılan yapıştırıcılar esnek bir yapışma sağlar. Yapıştırıcıların sağladığı yapışmanın çekme gücü pek kuvvetli değildir. Termoplastiklerde olduğu gibi 80-100°C arasındaki sıcaklıklarda başarı ile kullanabilirler. Silikonları bu tanımlamanın dışında tutmak gerekir. Çünkü silikonlar daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler. Elastomerlerle yapılan yapıştırıcıların çoğunun, diğer yapıştırıcılarda olduğu gibi oda sıcaklığında kullanılmaları daha uzun ömürlü olmalarını sağlamaktadır. En çok plastiklerin, kauçuk, deri ve kumaş gibi malzemelerin yapıştırılmasında kullanılmaktadırlar [12].

2.1.2.5 Polimer Karışımları

Bazı elastomerlerin fenolik reçinelerle veya epoksi reçinelerinin fenolik reçineleriyle ve bazı termoplastiklerin epoksi ve elastomerlerle yapmış oldukları karışımdan yapılan yapıştırıcılar bu grubu teşkil etmektedir. Seçilen malzemelerin cinsine bağlı olarak çok iyi yapışma sağlayan, çekme gücü kuvvetli ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen yapıştırıcılar, metallerin, seramiğin, cam ve termosetlerin yapıştırılmasında, ısı, basınç ve suya karşı dayanıklılık isteyen ve kimyasallara karşı direncin gerekli olduğu yerlerde kullanılmaktadır [12].

2.1.3 Yapıştırıcı Çeşitleri

Yapıştırıcı formülasyonlarında kullanılan termoplastik, termoset ve elastomerik maddelerin her birinin değişik özelliklere sahip olması kullanım yerinin gerektirdiği her

türlü şartı karşılayan sayısız ve değişik özellikte yapıştırıcının elde edilmesine imkan sağlamaktadır. Yapıştırıcıları aşağıdaki gruplara ayırabiliriz.

2.1.3.1 Hot Melt Yapıştırıcılar

Yapıştırıcı türlerinin en önemlilerinden biri olan hot melt yapıştırıcıları, normal oda sıcaklığında %100 katı halde bulunan termoplastik maddelerin oluşturduğu yapıştırıcılardır. 150-200°C arasındaki sıcaklıklarda eriyen ve soğutulduğunda tekrar katı hale gelen hot melt yapıştırıcılar erimiş halde kullanılırlar ve çözücülerin oluşturduğu tehlikeleri bertaraf eden özellikleri nedeniyle çözücü bazlı yapıştırıcılara tercih edilmektedirler.

Hot melt yapıştırıcılarda, yapıştırıcının ısıtarak sıvı hale dönüştürülmesi ve sıvı halde iken püskürtülerek veya fırça ile yüzeye sürülerek yüzeyin kaplanması ve tekrar soğutularak katılaşması ile yapışma sağlanır. Bilinen en eski hot melt yapıştırıcılar arasında asfalt, parafin mumu ve bal mumu bulunmaktadır. Polietilen, poliamit ve polipropilen gibi plastik maddeler, ya direkt olarak veya bazı yapışkanlık veren parafin mumu ve mikrokristalize mumu gibi maddelerle karıştırılarak hot melt yapıştırıcı ve laminasyon maddesi olarak kullanılmaktadır. Etil selüloz, selüloz asetat-bütirat gibi selülozik maddeler, bazı plastifiyan ve mumlarla formüle edilerek oldukça etkili hot melt yapıştırıcısı elde edilmesinde kullanılırlar. Poliamitlerle yapılmış olan yapıştırıcılar bilinen en kuvvetli hot melt yapıştırıcıları arasında yer almaktadır.

Hot melt yapıştırıcılarının en önemli komponenti polimerlerdir. Kullanılan termoplastikler arasında etilen-vinil asetat (EVA), poliamitler (Naylon 6, Naylon 6.6) poliesterler ve blok kopolimerizasyonu ile elde edilmiş sentetik elastomerler, stiren-izopren-stiren (SIS) ve stiren-bütadien (SBS), etilen etil akrilat kopolimeri, reaktif poliüretan ve kauçuklar yer almaktadır. Bunlar yapıştırıcının akış özelliklerini değiştiren mumlar, yağlar, terpen reçeteleri, rosin türevleri, fenolik reçineler ve kumaron-indene reçineleridir. İkinci bir komponent ise polimerin yapışma ve mekanik ve fiziki özelliklerini geliştiren katkı maddeleridir. Hot melt yapıştırıcılarıyla çabuk soğuma sonucu hızlı bir yapışma sağlanırken, yapıştırıcının erimesi sırasında boşlukların doldurulması ve yapıştırılmak istenen iki yüzeyin yapıştırıcı soğurken birleştirilmesi, hot melt yapıştırıcılarının en önemli özellikleri arasında bulunmaktadır.

Hot melt yapıştırıcılarında molekül ağırlığı yüksek olan ve yapıştırıcının esasını teşkil eden termoplastiklerin yanı sıra, akışkanlığı sağlamak ve kolaylaştırmak maksadıyla molekül ağırlıkları düşük olan katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu maddeler yapışkanın tatbik edildiği sıcaklıkta yapışkanın akıcılığını arttırmaktadır. Hot melt, sıvı halde iken iki yüzeyin birleşmesi gerekir. Yapıştırıcı soğuyup katı hale gelince iki yüzeyin yapışması zorlaşır.

Ana polimere ilave edilen ve yapıştırıcının özelliklerini etkileyen katkı maddelerinin hot melt yapıştırıcı içerisindeki fonksiyonlarını şu şekilde sıralamak mümkündür.

1. Polimere katılan katkı maddeleri hot melt yapıştırıcının erime halindeyken viskozitesini düşürmek ve yapıştırıcının kolay tatbik edilmesi sağlamaktadır.
2. Yapıştırıcının yüzeye yayılmasını sağlamak ve yapıştırıcının gücünü arttırmak.
3. Yapışmayı arttırmak
4. Yapışmayı üstlenen polimerin yumuşaklığını ve sertliğini etkilemek.

Hot melt yapıştırıcılarının diğer yapıştırıcılara göre bazı özellikleri ve üstünlükleri bulunmaktadır. En önemli olanı, yapışmanın, sıcak ve erimiş karışımın soğumasıyla oluşması herhangi bir çözücünün buharlaşmaması ve bundan dolayı herhangi bir çevresel sorunun oluşmamasıdır. Diğer taraftan soğuma ve dolayısıyla yapışma kısa sürede gerçekleşmektedir. Ancak hot melt yapıştırıcılarda sıcaklık ve viskozite arasındaki bağlantı önemlidir. Hot melt yapıştırıcılar ısıtılarak sıvı hale getirilirler ve sıvı haldeyken yapıştırılacak yüzeye tatbik edilirler. Yapıştırıcının soğuması ve katılaşması kısa zamanda gerçekleşmektedir. Bu süre uygulama için kullanılan ekipmana ve yöntemine de bağlıdır. Tüm uygulama şekillerinde, yapıştırıcının açıkta kaldığı süre önemlidir. Açık zaman olarak bilinen zaman dilimi hot melt yapıştırıcısının tatbik edilmesinden itibaren yayılma ve katılaşmasının başlaması arasında geçen süredir. Burada en önemli nokta, hot meltin bir yüzeye tatbik edilmesinden sonra, yapıştırıcı sıvı haldeyken yapışacak diğer ikinci yüzeye de katılaşmadan önce yayılması ve her iki yüzeyde aynı zamanda soğuyarak katılaşması ve yapışmayı sağlamasıdır. Açık zamanın kısalığı yapışmanın daha kuvvetli olmasını sağlar. Bu süre uzadıkça yapışma zayıf olur. Genel olarak açıkta geçen sürenin en fazla 30 saniye olması gerekir [12].

Çizelge 2.2 Hot melt yapıştırıcıların avantaj ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Yapıştırıcı ve ambalaj maliyeti düşüktür.	Tatbikat için özel ekipman gerekir.
Nakliye maliyeti düşüktür.	Yapışma gücü sınırlıdır.
Hızlı yapışma sağlanmaktadır.	Gerek yapıştırıcının kendisini gerekse yapıştırılacak malzeme sıcaklıkla bozulabilir. Bu nedenle hem sıcaklıkla hemde viskoziteyle istenildiği kadar oynanılmaz.
Depolama süresi uzundur.	Sürekli ısıtmadan dolayı bozulabilir.
Suya dayanıklı film verir. Ayrıca film istenilen kalınlıkta elde edilebilir.	Kaplama ağırlığının kontrolü zordur.
Sudan ve rutubetten etkilenmez.	Yapıştırılacak yüzeyin önceden ısıtılması gerekir.

Band, şerit, film, granül, silindir, çubuk, küp, blok ve değişik geometrik şekillerde hazırlanabilen hot melt yapıştırıcıları, kitap yapıştırma, kağıt ve ambalaj işlerinde, ayakkabı topuğu yapıştırma, deri, kauçuk, tekstil, plastik ve seramik gibi malzemelerin yapıştırılmalarında kullanılırlar [12].

2.1.3.2 Kontak Türü Yapıştırıcılar

Kontak türü yapıştırıcılarda yapıştırıcı kendisine yapıştırılmaktadır. Çözelti halinde hazırlanan yapıştırıcı, yapıştırılacak her iki malzemenin, birleştirilecek yüzeylerine fırça ile veya püskürtülerek sürülür, çözücünün buharlaşması beklenir, iki yüzey birleştirilir ve hafif bir baskı ile iki malzeme birleştirilmiş olur. Ayakkabı tabanının yapıştırılmasında kullanılan teknikte olduğu gibi yapıştırıcı hem ayakkabının tabanına hemde yapıştırılacak topuğa sürülür. Ayakkabı tabanı ve topuğu bir araya getirilerek üzerlerine sürülen yapıştırıcı yardımıyla birbirlerine yapıştırılırlar.

Kontak türü yapıştırıcılarda polikloropren, ABS, nitril kauçuğu ve poliüretan en çok kullanılan elastomerlerdir [12].

2.1.3.3 Reaktif Yapıştırıcılar

Reaktif yapıştırıcılar veya iki komponentli yapıştırıcılar, termoset türü yapıştırıcılar olarak tanımlanmaktadır ve kimyasal reaksiyonlar sonucu yapışma sağlayan yapıştırıcılardır. Kimyasal reaksiyonun başlaması için sıcaklık önemli bir faktördür. Ancak sıcaklığın yanında katalizör kullanılması daha hızlı bir reaksiyonun olmasına yardımcı olmaktadır. Yavaş olan reaksiyonu hızlandırmak için ilave edilen katkılara rağmen reaksiyon oda sıcaklığında yavaştır. Yapışmanın uzun süre içerisinde gerçekleşmesi üretim kaybına neden olmaktadır. Bu hususun önüne geçmek yapıştırıcılarda reaksiyon süresini azaltmakla ve reaksiyonu hızlandırmakla mümkündür. Kullanılan yapıştırıcının cinsine bağlı olarak sıcaklık ve gerektiğinde basıncı artırılarak reaksiyonun kısa sürede tamamlanması sağlanır.

Reaksiyonu etkileyen ve reaksiyonu başlatan ışık, rutubet, ultraviyole ışınları gibi başka faktörlerde mevcuttur. Reaktif yapıştırıcı olarak kullanılan maddeler: fenol formaldehit, resorsinol formaldehit, üre ve melamin formaldehit, epoksi reçineleri, poliüretanlar, silikon reçineleri, reaktif monomerler, akrilik reçineleri.

Reaktif yapıştırıcılar, metalleri, alüminyum ve metal alaşımlarını, seramik, cam, metal oksitleri ve termoset plastiklerini yapıştırmak, birleştirmek maksadıyla kullanılırlar ve yapısal yapıştırıcı olarak da adlandırılırlar. Bu yapıştırıcıların en önemli özellikleri, kullanım süreleri boyunca bu malzemelerin üzerindeki yükü paylaşmalarıdır. İki polimerik malzemeden oluşan bu yapıştırıcılar yüksek sıcaklıklara, çevresel şartlara ve kimyasallara dayanmaktadır [12].

2.1.3.4 Basınca Duyarlı Yapıştırıcılar

Basınca duyarlı yapıştırıcılar, oda sıcaklığında kalıcı yapışkanlık veren ve kuvvetli bir şekilde farklı yüzeylere hafif bir baskı ile yapışabilen kauçuk, sentetik elastomer ve termoplastik bazlı yapıştırıcılar olup yapışmayı arttıran maddelerin katılımıyla daha fazla yapışkanlık kazanan sıvı ve katı halde olan yapıştırıcılardır. Bu yapıştırıcılar diğer

yapıştırıcılarda olduğu gibi fiziksel formlarını muhafaza ederek herhangi bir değişikliğe uğramazlar ve hafif bir basınçla istenen yüzeye yapışırlar.

Basınca duyarlı yapıştırıcılar kağıt, cam, tahta, metal, plastik, deri, cilt, ve benzer yüzeylere yapışabilen yapıştırıcılardır. Yapıştırıldıkları yerden ayrılıp başka yüzeylere tekrar yapıştırılmaları mümkündür ve yapıştırıldıkları yüzeyden ayrıldıklarında yüzeyde iz veya leke bırakmamaları önemli özellikleridir.

Doğal ve sentetik kauçuk, poliizobütilen, stiren-bütadienkauçuğu, bütıl kauçuğu, bazı kloropen kauçukları, akrilik esterleri, silikon kauçuğu, EVA, polivinil asetat, polivinil eter polimerleri ve blok kopolimerleri basınca duyarlı yapıştırıcıların yapımında kullanılan polimerler arasında yer almaktadır.

Basınca duyarlı yapıştırıcılar, polietilen, PVC, poliamit, poliester, kağıt, deri, kumaş, alüminyum gibi bir yüzeye sürülerek yapışkan bant yapımında kullanılırlar. Basınca duyarlı yapıştırıcı ile hazırlanmış levha, bant veya filmlerin yapılışında genellikle aşağıdaki konfigürasyonlar dikkate alınmaktadır (Şekil 2.2, Şekil 2.3 ve Şekil 2.4).

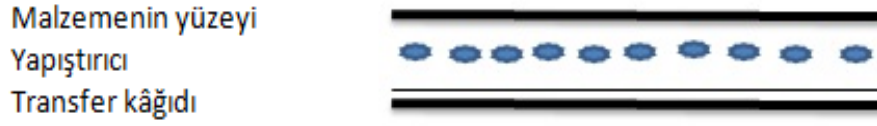
Bu üç farklı şekilde hazırlanan yapıştırıcı filmleri tek taraflı veya çift taraflı olarak kullanılabilirler.

Birçok malzeme, taşıyıcı band veya filmin üzerine sürülen yapıştırıcı ile yapıştırılmaktadır. Bazı durumlarda, iki farklı malzeme, taşıyıcı bantın her iki tarafına sürülmüş yapıştırıcı ile yapıştırılır. Aradaki taşıyıcı yapışmaya güç katmaktadır.

Basınca duyarlı yapıştırıcılar bir film yüzeyine sürülüp, filmin rulo haline gelmesinden önce, yapıştırıcının yüzeye yapışmamasını sağlamak amacıyla filmin dış yüzeyine silikon, alkid stearil türevleri veya vinil polimerleri gibi malzemelerin sürülmesi gerekmektedir. Bu maddeler basınca duyarlı yapıştırıcının filmin dış yüzeyine yapışmamasını sağlamaktadır. Basınca duyarlı yapıştırıcıların üzerine sürüldüğü veya kaplandığı yüzey daha önce bahsedildiği gibi plastik film, kumaş veya kağıt olabilir. Seçilen taşıyıcı yüzey yapıştırıcının kullanılacağı yere göre seçilir. Ancak seçilen filmler ve yüzeyler basınca duyarlı yapıştırıcıları kabul etmeyebilir veya yapıştırıcı zayıf bir şekilde yüzeye yapışabilir. Bu durumda film üzerinde bir astar-primer başka bir deyişle yapışkanlığı daha az olan bir madde sürülür [12].

1. Tek taraflı kaplama

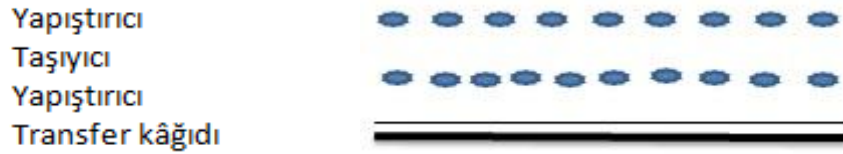
Yapıştırıcı, malzemenin bir yüzeyine kaplanır. Yapıştırıcı sürülmüş yüzeye ancak bir malzeme yapıştırılabilir.



Şekil 2. 2 Tek taraflı kaplama

2. İki taraflı yapıştırıcı kâğıdı

Yapıştırıcı, taşıyıcının her iki yüzüne sürülerek iki yüzeyi yapıştırmada kullanılır. Taşıyıcının her iki yüzeyine değişik yapıştırıcı tatbik edilebilir. Yüzeyler arasında kalan taşıyıcı yapışmaya destek vererek güç katmaktadır.



Şekil 2. 3 İki taraflı yapıştırıcı kâğıdı

3. Yapıştırıcı transfer kağıdı veya filmine sürülür ve iki malzemenin veya yüzeyin yapıştırılması için kullanılır.



Şekil 2. 4 Transfer kağıdındaki yapıştırıcı

Basınca duyarlı yapıştırıcılar solüsyon, sulu dispersiyon ve hot melt olarak üretilirler. Solüsyon ve dispersiyon halinde olan yapıştırıcılar, film yüzeyine fırça ile sürülerek, püskürtülerek, ince bir film tabakası halinde kaplanarak veya kalenderlerden geçirilerek tatbik edilir. Katı olan yapıştırıcılar ise basınca duyarlı hot melt yapıştırıcılarıdır. Yapıştırıcı eritilerek film yüzeyine sürülür.

Basınca duyarlı yapıştırıcıların performansı seçilen elastomer ve yapışkanlığı artıran maddelere bağlıdır. Formülasyonlar da kullanılan elastomerler ve plastiklerden bazılarının yapışkanlıkları azdır ve bu maddelerin yapışkanlıklarını arttırmak maksadıyla yapışkanlığı arttıran reçineler kullanılmaktadır. Kauçuk esaslı yapıştırıcıların tümünde yapışkanlığı arttıran maddeler kullanılır.

Basınca duyarlı yapıştırıcı formülasyonunda, elastomer veya polimere ve yapışkanlığı arttırıcı maddelere ilave olarak antioksidan ve dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Kaplama yapabilmek için karışıma elastomerin ve yapışkanlığı arttıran maddenin çözündüğü bir çözücü ilave edilir ve karışım homojen oluncaya kadar karıştırılır. Dış yüzeyi silikonize edilmiş film veya banta astarın (yapışkanlığı daha az olan madde) kaplanmasından sonra, yüzeye asıl yapışkan madde sürülür. Hazırlanan yapıştırıcı karışımının yüzeye tatbikatı çözeltinin püskürtülmesi, rulo ile kaplanması veya ince bir film tabakası halinde sürülmesi şeklinde gerçekleşir. Çözücü ortamdan buharlaşarak ayrılır [12].

Basınca duyarlı yapıştırıcıların performansı

- 1 Yapıştırıcının yüzeyle yaptığı temas açısına
- 2 Yapıştırıcı filmin kohezyon gücüne
- 3 Yapıştırıcı ile yüzey arasındaki adhezyon kuvvetine bağlıdır.

Basınca duyarlı yapıştırıcılarda, yapıştırıcıdan adhezyon ve kohezyon gücü istenmektedir. Yapışkanlığın artması ve kohezyon arasında bir denge kurmak ve hangisinin daha çok istendiğine bakılarak formülasyonun hazırlanması sağlanmaktadır. Kohezyon kuvveti yapıştırıcı maddenin molekülleri arasındaki çekim gücüdür. Bu güç yapıştırıcıyı bir arada tutmakta ve yapıştırıcının bulunduğu ortamdan iz bırakmadan sıyrarak ayrılmasını sağlamaktadır. Yapışkanlığı arttırıcı maddelerin ilavesi bu gücü düşürmektedir. Yapıştırıcı maddenin molekülleri arasındaki gücün kuvvetli olması, basınca duyarlı yapıştırıcının bulunduğu yüzeyden leke bırakmadan ayrılmasını, yüzeyde yapışkan madde izinin kalmamasını sağlamaktadır. Kohezyon kuvvetini arttırmak için formülasyona, çinko oksit, alüminyum hidrat, kalsiyum karbonat ve kil gibi kohezyon kuvvetini takviye edici dolgu maddeleri katılır. Basınca duyarlı yapıştırıcılarda yapışkanın kohezyon kuvveti, yapıştırıcının adhezyon kuvvetinden daha

kuvvetli olmalıdır. Ancak bu şekilde yapıştırıcı bulunduğu yüzeyden iz veya leke bırakmadan ayrılabilir. Basınca duyarlı yapıştırıcıların yüzeye yaptıkları temas veya yüzeyi ıslatmaları formülasyona katılan yapışkanlığı arttıran maddenin cinsine ve miktarına bağlıdır. Basınca duyarlı yapıştırıcılar cam, demir, seramik, tahta, deri, kağıt ve benzer bir çok yüzeye çok rahat yapışır. Cilde yapışan yara bandında kullanılan yapıştırıcılara beyaz ve hijyenik bir görünüm vermesi için çinko oksit ilave edilir [12].

2.1.4 Yapıştırıcıların Özellikleri

Yapıştırıcıların özellikleri, yapıştırıcı tatbik edilmeden önce ve tatbik edildikten sonra olmak üzere dikkate alınmalıdır. Yapıştırıcı hazırlandıktan sonra, formülasyonda yer alan maddelerin gösterdikleri özellikler yapıştırıcının çalışma özelliklerini meydana getirmektedir.

Yapıştırıcılar kullanımları süresince kimyasallara, atmosferik şartlara, mekaniksel güçlere ve sıcaklık değişimlerine maruz kalmaktadırlar. Bu şartlara karşı gösterdikleri direnç ve bulundukları ortamla uyumlu olarak uzun süre kullanımları yapıştırıcıların performansıyla ilgili özelliklerdir. Bu sebeple, yapıştırıcılar hazırlanırken, karışımda yer alan maddeler ve bu maddelerin cins ve miktarları yapıştırıcının hem çalışma hem de performans özelliklerini belirlemektedir. Yapıştırıcı üretildikten sonra yapılan kontroller, yapıştırıcının özelliklerinin tespiti ve belirtilen spesifikasyonlarının doğruluğunun teyit edilmesi maksadını taşımaktadır. Yapılan bu testlerin bazıları aşağıda sıralanmaktadır [12].

2.1.4.1 Viskozite

Viskozite sıvıların akışkanlıklarının bir göstergesidir. Bazı yapıştırıcılar rahat akmaktadırlar, bazıları ise akmakta ve yüzeye yayılmakta zorlanmaktadır. Sıvı yapıştırıcılar akışkanlığı olan maddelerdir ve solüsyon, dispersiyon halinde olan yapıştırıcılar bir sıvı içerisinde yapışmayı sağlayan maddelerden oluşmaktadır. Hot melt olarak bilinen yapıştırıcılarda eriyerek sıvı hale geçmektedirler ve burada yapıştırıcının viskozitesi yapışkanın yüzeye yayılmasını, yüzeyi ıslatmasını ve yüzeyde meydana gelen film kalınlığını etkilemektedir. Çok viskoz olan bir yapıştırıcı solüsyonu yüzeyde çok kalın bir film oluşturur. Çözücü içeren yapıştırıcılarda ince filmle daha kuvvetli bir yapışma elde edilmektedir. Ancak viskozitenin yüksek olması yapıştırıcının dikey

yüzeylere ve hareket eden yüzeylere yapışmasını kolaylaştırmaktadır. Yapıştırıcının viskozitesi, formülasyonda yer alan polimer, dolgu maddeleri, kürleştirme ajanları ve diğer katkı maddelerinin miktarına bağlı olarak değişmektedir [12].

2.1.4.2 Yoğunluk

Bir yapıştırıcının yoğunluğu, formülasyonda yer alan polimer ve katkı maddelerinin oluşturduğu birim hacmindeki ağırlığıdır. Yapıştırıcı formülasyonunda polimer kendi bir çözücü, çapraz bağlayıcı, yapışmayı arttırıcı özelliği olan maddeler veya dolgu maddeleri ile beraber kullanılmaktadır. Bundan dolayı, yapıştırıcının yoğunluğu formülasyonda yer alan maddelere bağlı olarak değişmektedir. Yoğunluk yapıştırıcının kalite kontrolü için üretim sırasında kullanılan bir özelliktir [12].

2.1.4.3 Depolama Zamanı

Her üründe olduğu gibi yapıştırıcılarında uzun süre depolamadan sonra kullanıldıklarında kendilerinden beklenen özellikleri eksiksiz yerine getirmeleri ve bu sürede özelliklerini kaybetmemeleri beklenir.

Depolanma süresi içerisinde yapıştırıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerinde bir değişikliğin olmaması gerekir. Yapıştırıcı çözücü bazlıysa çözücünün buharlaşmaması, polimer ile küring ajanı arasında bir reaksiyonun olmaması, katalist veya reaksiyonu başlatıcı ve hızlandırıcı olarak kullanılan maddelerin etkili olmamaları gerekir. Bazı yapıştırıcılar bulundukları kabın metal yüzeyinden etkilenecek reaksiyona girmekte ve daha kullanılmadan etkilerini kaybetmektedirler. Yapıştırıcı formülasyonunda yer alan bazı maddeler depolanma sırasında çökerek yapıştırıcıdan ayrılabilirler. Böyle bir durumda yapıştırıcı kullanılmadan önce iyice karıştırılmalıdır [12].

Depolanma sırasında sıcaklık, basınç, güneş ışığı, rutubet, ultraviyole ışınları ve atmosferik şartların kontrol edilmesi uzun bir depolanma süresi için gereklidir.

2.1.4.4 Açık Zaman

Tek bileşenli yapıştırıcılarda açık zaman, yapıştırıcının uygulanmasından sonra, çözücü bazlı olanlardan çözücünün buharlaşarak sistemden ayrılması ve yapışkan polimerin kuruyarak sertleşmesi, küring ajanı katılmış olanlardan, küring ajanlarının aktive olmasından itibaren yapıştırıcının pişerek sertleşmesi açık zaman olarak bilinmektedir.

İki bileşenli yapıştırıcılarda bileşenler ayrı kaplarda saklanmaktadır ve yapıştırıcı kullanılacağı zaman birbirlerine katılmaktadır. İki bileşen bir araya getirilip karıştırıldığı andan itibaren aralarında çapraz bağlanma, vulkanizasyon veya kür olarak bilinen kimyasal reaksiyon başlar. Açıkta geçen zaman bu reaksiyonun hızına bağlı olarak belirlenir. Açıkta geçen sürede, reaksiyona paralel olarak, yapıştırıcının viskozitesi değişir ve yapışma gerçekleşir. Yapışmanın kuvveti arada oluşan değişimin bir ifadesi olarak belirlenir. Açık zaman yapıştırıcının kullanılabilirliğini koruduğu süredir. Açık zamanda yapıştırılacak malzemelerin pozisyonunu değiştirmek mümkündür [12].

2.1.4.5 Yapışma

Yapışma, yüzeyi yapıştırıcı ile kaplanmış bir malzemenin aynı yapıştırıcı ile yüzeyi kaplanmış ikinci bir malzemeye temas ettirilmesi ile meydana gelen yapışmanın ölçüsünü gösteren bir özelliktir. Bu özellik zamana bağlı bir özelliktir. Kontak tipi yapıştırıcılarda maksimum yapışma gücünün elde edildiği zamandır. Maksimum yapışma kuvvetinin elde edildiği bu zaman açık zaman olarak ifade edilmektedir. Basınca duyarlı yapıştırıcılarda yapışkanlık kalıcı bir özelliktir. Bir yapıştırıcının yapışkanlık derecesi, yüzeyleri aynı yapıştırıcı ile kaplanmış iki yüzeyi yapıştırıldıklarından sonra birbirlerinden ayırmak için harcanan kuvvetin ölçüsü olarak belirtilir. Bu işlem belirli zaman aralıklarında tekrarlanır. Maksimum yapışmanın elde edildiği açık zaman süresi olarak belirlenir [12].

2.1.4.6 Kuruma

Yapıştırıcılar, çapraz bağlanarak veya vulkanizasyon gibi reaksiyonlara girerek yapışmayı sağlarlar. Bu reaksiyonlar ısı, katalist ve basınç gibi faktörlerle optimum yapışmayı verirler. Yapışmanın gerçekleşmesi için gereken optimum şartlar yapıştırıcının kullanımı sırasında önem arz etmektedir. Kür işleminde yapıştırıcı bir fazdan diğer bir faza geçmektedir. Kimyasal ve fiziksel değişimler neticesinde oluşan kuring prosesinde yapıştırıcının faz değişimi, soğuyarak sertleşmesi veya çözücünün sistemi terk etmesi veya kimyasal reaksiyon sonucu meydana gelmektedir [12].

2.1.5 Yapıştırıcının Performansı ile ilgili Özellikler

Yapıştırıcılar uygulandıktan sonra yapışma sağlayarak malzemeleri birbirlerine bağlar ve birleştirirler. Yapıştırıcılar uygulandıktan sonra gerçekleşen yapışma ile sağlanan

bağın gösterdiği özellikler yapıştırıcının performansı ile ilgili özelliklerdir. Yapıştırıcılarla yapılan bağın mekanik, termik, optik, kimyasal ve fiziksel özellikleri bulunmaktadır. Bu sebeple, yapışmanın ne derece kuvvetli olduğunu ve sağlamlığını göstermesi bakımından yapıştırıcı üretilirken, kullanıldıktan sonra yapıştırıcının performansı ile ilgili bazı testlerin yapılması gerekir.

ASTM, BS, DIN gibi standartlara göre yapılan bu testler yapıştırma için uygulanacak yapıştırma tekniğinin seçimi ve yapıştırıcı ile oluşturulan bağın özellikleri bakımından da önemlidir.

Yapıştırıcıların performans özelliklerini belirlemek için uygulanan testler;

- Çekerek ayırma gücü
- Çekme ve kopma gücü
- Kesme dayanımı
- Darbe dayanımı
- Soğuk dayanımı
- Yorulma
- Çevresel şartlara dayanım

Yapıştırıcıların çekerek ayırma gücü g/cm uzunluk cinsinden hesaplanan ve yapıştırılmış bir parçayı ikinci bir yüzeyden çekerek ayırmak için harcanan güç olarak belirtilmektedir. İkinci parça esnek veya rijit olabilir. Esnek veya yumuşak olan parçayı ayırmak için uygulanan testler 90° ve 180° açıyla ikinci parçadan sıyrarak ayırmak suretiyle yapılır. Her iki parçanın yapışmasını sağlayan aradaki yapıştırıcının kalınlığı önemlidir ve ayırma gücünü etkilemektedir.

Yapışma ile sağlanan bağın kopması için birim alana tatbik edilen maksimum güç çekme ve kopma kuvveti olarak tanımlanmaktadır. Yapıştırıcının uygulanacağı yere ve kullanılacağı şartlara bağlı olarak bu testlerden uygun olanı seçilerek yapıştırıcının performans özellikleri belirlenir [12].

2.1.6 Yapıştırıcılar İçin Tack (Ani Yapışma)

Tack, yapıştırıcı maddelerin anlık bağlar oluşturma yeteneğini temsil eden en önemli uygulama özelliklerinden biridir. Tack, bir yüzeyden başka bir yüzeye temasda hemen yapışma kabiliyetidir ve ani yapışma olarakta bilinir. Tack birçok basınca duyarlı yapıştırıcı ve kontak yapıştırıcıları için önemli bir özelliktir. Bu kurutulmuş yapışkan filmin bir araya yığılmış olması ya da yapışkan kaplı yüzeyin yapıştırılmadan önce kirli olması istenmeyen bir özelliktir. Tack değerleri genellikle yapıştırıcı ürünlerin üretiminde kalite güvencesi için ölçülen veya belirli uygulamalar için belirtilmiştir.

Tack posta pullarından ayakkabı montajına kadar birçok uygulamada ilgili bir özelliktir. Basınca karşı duyarlı yapışkan bir bantta olduğu gibi tack bağ gücü için bir gereklilik olduğu zaman tack derecesi genellikle standart testlerle ölçülmektedir. Ayrıca, sık sık uygulanan bir yapıştırıcı veya yapıştırıcı filmin çalışma özelliklerini belirlemek için kullanılır. Bazen yüksek yapışma düzeyi istenir (örneğin, basınca duyarlı yapıştırıcılar), ama çoğu kez dolgu macununda olduğu gibi istenmeyen bir durumdur.

Tack ölçümü için dört standart test kullanılır. Bunlar:

1. Rolling Ball Testi
2. Loop Tack Testi
3. Probe Tack Testi
4. Soyulma Testi (Quick Stick Testi)

2.1.6.1 Rolling Ball Testi

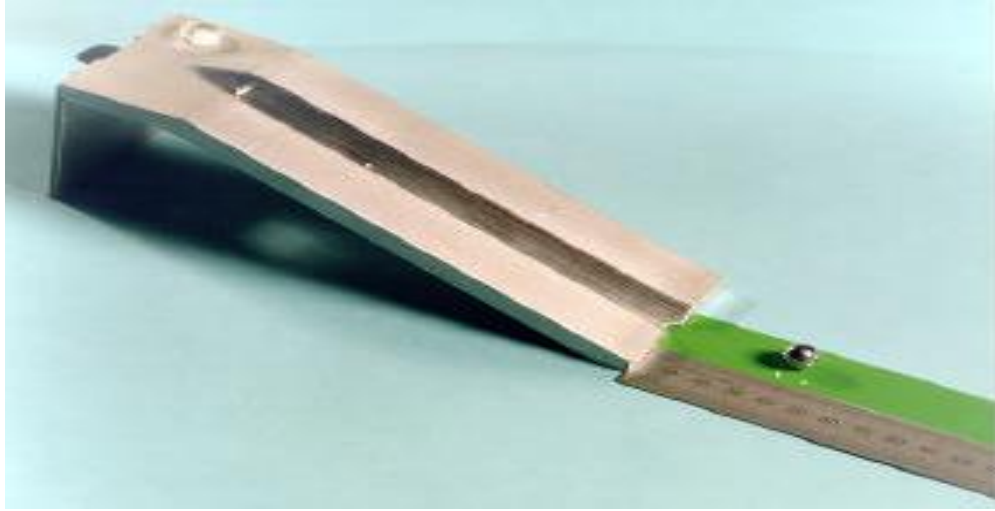
Rolling Ball Testi (yuvarlanan top testi) yapışkan bantların kalite kontrolü için tasarlanmıştır. Rolling ball testinde Şekil 2.5'te eğimi gösterildiği gibi ve yüksekliği bilinen cam veya metalden yapılmış eğimi 30° olan bir yüzeyden belirli bir başlangıç ivmesiyle bırakılan 10mm çapındaki paslanmaz çelikten yapılan topu durdurmak için yapışkan tabakada alınan mesafe ölçülür. Yuvarlanarak düşen top, (Şekil 2.5) top ve yapıştırıcı arasındaki adhezyon tarafından yakalanır. Kısa durma mesafeleri yüksek yapışma gücünü, uzun durma mesafeler ise zayıf yapışma gücünü gösterir [13].

Avantajları:

- Kullanımı basit ve hızlıdır.
- Ekipmanları ucuzdur.
- Belirli uygulamalara uyacak şekilde modifiye edilebilir.
- Normal şartlarda bir laboratuvar içinde iyi tekrarlanabilirlik verir.

Dezavantajları:

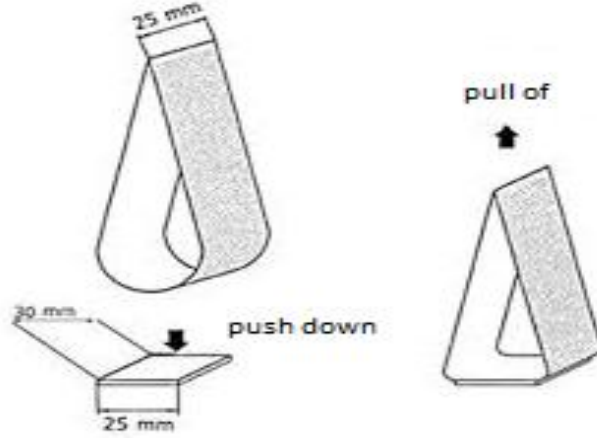
- Yapışkan tabakanın kalınlığı çok hassas olmalı - farklı sistemleri karşılaştırmada güvenilir olmayabilir.
- Durma mesafesi aynı zamanda destek maddesinin yumuşaklığına bağlıdır.
- Topun yüzeyi test sırasında yapıştırıcı ile kaplanır ve doğası değişir.
- Diğer özellikleri durma mesafesiyle ilişkilendirmek zordur.



Şekil 2. 5 Rolling ball testi

2.1.6.2 Loop Tack Testi

Loop Tack Test (yapışkanlık çevrimi testi) yapıştırıcı bantlar ve basınca duyarlı yapıştırıcıların ölçümlerinin incelenmesi ve kalite kontrolleri için tasarlanmıştır. Bu testte tack, yapışkanı temas etmiş olduğu yüzeyden, belirlenen bir hızda ayırmak için gerekli olan kuvvet olarak tanımlanır [14].



Şekil 2. 6 Loop tack testi döngüleri

Uzunluğu ve genişliği bilinen bir şeritin iki ucu birleştirilir. Şerit sabit hızla cam veya metal gibi sert bir malzeme üzerine indirilir ve belirli ölçülerde yüzeye temas ettirilir. Temasın ardından şerit yüzeyden ayrılır (Şekil 2.6).

Bu test iki farklı şekilde yapılabilir.

1. Yapıştırıcı döngü oluşturulan malzeme üzerindedir. Alt tabaka olarak standart bir malzeme (cam, metal) kullanılır. Bu test tipi yapışkan bantları test etmek için kullanılır.
2. Yapışkan yapıştırıcı alt tabaka üzerine kaplanır. Poliester film gibi bir malzeme paralel yüzlü şerit olarak hazırlanır ve döngü oluşturmak için kullanılır. Bu test tipi çift taraflı bantlarda, basınca duyarlı yapıştırıcılarda ve kaplamalarda kullanılır.

Avantajları:

- Ayırma oranı üzerinden kontrol edilebilir.
- Tack kuvvetinin kantitatif ölçüsüdür.
- Standart test ekipmanları kullanır.

Dezavantajları

- Sonuçlar destek malzemesinin sertliğine bağlıdır.
- Temas basıncı etkilidir.
- Temas alanı sabit değildir.

- Bekleme zamanı farklıdır.

2.1.6.3 Probe Tack Testi

Probe tack testi, şekil 2.7’de gösterildiği gibi, esnek veya sert sıkıştırılan unsurların yapıştırıcı ile kullanımı için tasarlanmıştır. Genellikle bantların tack ölçümleri için kullanılır. Testin üç aşaması vardır.

1. Halkanın içinde kalacak şekilde yapışkan bant uygun boyutlarda kesilir ve yapışkan kısım üst kısma gelecek şekilde dairesel halkaları olan iki ağırlık içine yerleştirilir.
2. Probe belirli bir hızla bu halkaların içine girer ve belirli süre boyunca sabit basınç uygular.
3. Belirli süre sonuna ulaşıldığında probe uygun hızla çekilerek yapıştırıcıdan ayrılması için gereken kuvvet ölçülür. Tack bu gücün maksimum değeri olarak ifade edilir.



Şekil 2. 7 Probe tack testi

Avantajları:

- Örnek hizalama basittir.
- Testler herhangi bir özel uzmanlık gerektirmez.
- Temas basıncı, ayırma oranı ve bekleme süresinin tümü değişkendir ve kontrol edilebilir.
- Yüzey deformasyonu daha az önemli.
- Sabit yapışmış alan.

Dezavantajları:

- Özel ekipman gerektirir.
- Ekipmanları oldukça pahalıdır ve tack ölçümü dışında az ölçüm yapabilir.
- Temas alanı küçüktür - daha çok test istatistiksel kesinlik gerektirebilir.
- Özel uygulamalar için uygun çeşitli prob malzemesi temin etmek zordur.
- Diğer tack ölçüm yöntemleri ile yükseltme ve indirme hızları aynıdır – gerçek zaman da düşük hızlarda yapışkanın prob ile teması büyük olacaktır ve yapışma zamanına da bağlı olacaktır.

2.1.6.4 Soyulma Testi (Quick Stick Testi)

Quick Stick bir yüzeye anında yapışmaya sebep olan basınca duyarlı bir bant özelliğidir. Quick stick testleri, standart bir yüzeyden 90° ya da 180° açıyla soyma direnci ölçerler. Bir çekme test makinesine tutturulan numunenin üzerindeki transfer kağıdını hızlı bir şekilde soyamak için gerekli kuvvet ölçülür [15].

Avantajları:

- Soyma bandı için gerekli sabit kuvvet bir maksimumun yerine ölçülür.
- Temas basıncı ve ayırma oranı belirtilmiştir.

Dezavantajlar:

- 90° kabuk açısını korumak için özel bir yükleme aşaması gerektirir.
- Bekleme süresi kontrollüdür ama numune eklemenin ne kadar süreceğine bağlıdır.
- Bekleme süresinin döngü tack testi veya prob yapışma testinde daha uzun olması muhtemeldir.

2.1.7 PVAc Yapıştırıcıları

Poli(vinil asetat), fiziksel özelliklerinden ve yüksek polar asetat grubuna sahip olması nedeniyle birçok yüzeye kolayca yapışır. Molekül ağırlığı düşük olan polivinil asetat adhezyon özelliğine molekül ağırlığı yüksek olan PVAc ise kohezyon özelliğine sahiptir. Birçok polivinil asetat yapıştırıcısı solüsyon halinde uygulanır ve çözücünün

buharlaşarak ayrılması sonucu yapışma gerçekleşir. PVAc emülsiyon polimerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilir. Polimerizasyon şartlarını ve molekül ağırlığı dağılımını kontrol ederek istenilen kullanım yerine göre PVAc yapıştırıcısı elde etmekte mümkün olmaktadır. Bu yapıştırıcılara yapışmayı arttırıcı maddeler, plastifiyan, viskozite ayarlayıcı madde ve kalınlaştırıcıların kullanılması ile istenilen amaca uygun yapıştırıcı hazırlanabilir.

Poli(vinil asetat), dört şekilde bulunur.

1. Emülsiyonlar
2. Solüsyonlar-organik çözücülerdeki solüsyonlar
3. Hot melt katı reçine
4. Kurutulmuş toz halinde

Ticari olarak yukarıda belirtilen şekilde bulunan polivinil asetatlardan yapıştırıcı yapımında en fazla emülsiyon halinde olan PVAc kullanılır. İkinci sırayı solüsyon halindeki PVAc almaktadır. Bunlardan emülsiyon halindeki polivinil asetatın katı halde miktarı yüksek, viskozitesi düşük ve molekül ağırlığı yüksektir. Toz halindeki polivinil asetat suya karıştırılarak tekrar eski haline getirilebilir.

Emülsiyon türü PVAc yapıştırıcı olarak ambalajlarda, kartondan yapılmış kağıt kutularda, kağıt torbalarda, kağıt bardak ve kaplarda, zarflarda, kağıt folyo ve plastik filmlerin laminasyonunda kullanılmaktadır. Ayrıca kutu yapımı, kağıt torba, kağıt kaplama ve tekrar ısıtılarak kullanılan etiketlerde kullanılmaktadır.

PVAc birçok reçineyle uyumludur. Bu özelliğın yanı sıra molekül ağırlığı ve PVAc'yı üretmede kullanılan koloidlerin miktarı ve cinsi PVAc'nın yapıştırıcı özelliğini etkilemektedir. PVAc homopolimerleri, dioktilfitalat veya dibütilfitalat ve ıslatma ajanı gibi bazı fonksiyonel katkı maddelerini içermektedir. Bu maddeler PVAc'nın yapışkanlığını, yapışma süresini, yapışma hızını, suya karşı dayanımını ve emülsiyon stabilitesini etkilemektedir. Emülsiyonun stabilitesi, polivinil alkol, hidroksi etil selüloz ve yüzey gerilimi düşürücü maddelerle sağlanmaktadır. PVAc filmleri ultraviyole ışınlarına ve oksijene karşı dayanıklıdır ve PVAc filmleri oda sıcaklığının altındaki

sıcaklıklarda kırılgandır. PVAc yapıştırıcılarıyla elde edilen filmlerin kırılganlığını gidermek maksadıyla PVAc'ya plastifiyan ilave edilir.

Plastifiyanlar, fleksibilitiyi ve yapıştırıcının suya dayanıklılığını ve yapışmayı artırır. Yapıştırıcının yüzeyi ıslatmasını sağlayarak yapışmayı kolaylaştırır. Gebelikle plastifiyanlar, solüsyon halindeki polivinil asetat yapıştırıcısında fleksibilitiyi arttırmak, yapıştırıcının yumuşama sıcaklığını düşürmek maksadıyla kullanılır. Dibütil ftalat en uygun plastifiyandır ve % 2-3 arasında kullanılırlar. Yapıştırıcının kullanım yerine göre aleve dayanıklı fosforlu ve klorlanmış plastifiyanlarda kullanılabilir. Dolgu maddeleri olarak kalsiyum karbonat, kalsiyum silikat, mika, nişasta, dekstrin kullanılmaktadır. Yapıştırıcının akışkanlığını kontrol etmek, yüzeyi kolay ıslatmasını sağlamak maksadıyla yüzey gerilimi düşürücü maddeler kullanılır. Bakteri çoğalmasını önlemek amacıyla dörtlü amonyum tuzları bakterist olarak kullanılmaktadır.

Polivinil asetat birçok hot melt yapıştırıcı formülasyonunda kullanılır. Hot melt yapıştırıcıları, oda sıcaklığında katı halde bulunan ancak yüksek sıcaklıklarda eriyerek sıvı hale gelen ve yapışan maddelerdir. Polivinil asetat hot melt yapıştırıcısı olarak şeffaf, renksiz, tat ve kokusu olmayan, ışığa ve ultraviyole ışınlarına karşı dayanıklı olan bir reçinedir ve çevre ile uyumludur. Yağlara, asitlere, alkali ve tuzlara karşı dayanıklı olup tek dezavantajı katı halde iken %1-2 arasında havada bulunan rutubeti emerek sağladığı yapışmanın zayıflamasına sebebiyet vermesidir. Polivinil asetat hot melt yapıştırıcıları kağıt kaplamada ve kağıt yapıştırmada kullanılmaktadır. Çabuk soğuyarak yapıştırması en önemli özelliklerindendir [12].

2.2 Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerleri ilk olarak sentetik kauçuk üretme çalışmalarında elde edilmiştir. Sulu bir süspansiyon ya da emülsiyon içinde bir emülsifiye monomerin kullanılması düşüncesi ilk olarak Bayer tarafından ortaya konmuş ve Almanya'da 1909 yılında ilk patent Bayer firması tarafından alınmıştır. Endüstri ölçeğinde sentetik kauçuk üretme yönünde ilk gereksinim, Birinci Dünya Savaşında, Almanya gerekli kauçuğu dış dünyadan karşılayamaz duruma geldiğinde doğdu. İlk emülsiyon polimerizasyonları bir yüzey aktif ajan ve polimerizasyon başlatıcısı kullanılarak, 1920'li yıllarda izoprenin polimerizasyonu yapılmıştır. Sonraki 20 yıl boyunca, İkinci Dünya Savaşının sonuna

kadar savaş gereksinimlerini de karşılayabilmek amaçlı emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentetik kauçuğun çeşitli formlarının üretimi geliştirildi. Ancak bilimsel literatürde savaş nedeniyle çalışmaların patentlerle sınırlandırılması ve gizli tutulmalarıyla çok az sayıda yayın çıktı. II. Dünya savaşından sonra emülsiyon polimerizasyonu plastik üretimi için genişletilmiştir. 1930'lu yılların ortalarında ilk endüstriyel ölçekli üretimi gerçekleştikten sonra sentetik latekslerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir proses halini aldı. Bugün milyonlarca lateks; sentetik kauçuk, yüksek darbe dayanımlı polimerler, lateks köpük, lateks boyalar, kâğıt kaplamalar, yapıştırıcılar, yapı malzemeleri için duvar kaplama katkı maddeleri gibi çok çeşitli uygulama alanlarında hammadde polimerleri sentezlemek için emülsiyon polimerizasyonu kullanılmaktadır [16]. Günümüzde SBR kauçuğunun yanı sıra, poliakrilat ve metakrilatlar, poli(vinil asetat), poli(vinil klorür) gibi çeşitli radikal polimerizasyon ürünleri de bu prosesle üretilen polimerlere örnektir.

Emülsiyonlar, birbiriyle karışmayan en az iki sıvıdan birinin diğeri içinde bir emülgatör (emülsiyon yapıcı madde) yardımıyla damlacıklar halinde dağılması ile oluşan, homojen görünümlü heterojen dispers sistemlerdir. Emülsiyon polimerizasyonu, monomer ve bu monomerin çözünmediği ya da önemsenmeyecek derecede çözünebildiği genellikle su olan bir dağıtma ortamından oluşan bir sistemde gerçekleştirilir. Monomerin bu ortamda dağıtılmasını ve polimerizasyon sonunda polimer-su emülsiyon ürününün kararlılığını sağlayan emülgatör ve suda çözünebilen başlatıcılar kullanılır [1]. Emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyon, emülgatörler varlığında oluşturulan miseller içinde yürür. Oluşan miseller karıştırma ile sürekli fazda (genellikle su) eş boyutlu olarak dağıtılır. Reaksiyon ortamındaki aynı yüklü emülgatörlerin birbirlerini itmeleri, lateksin kararlılığını sağlar. Bu tür emülsiyon polimerizasyonlarında, suda çözünen iyonik başlatıcılar kullanılır. Emülsiyon polimerizasyonunda 0.05-5µm boyutlarında küçük partiküller elde edilir [1]. Emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen koloidal tanecikler genellikle "lateks" olarak adlandırılır.

Emülsiyon polimerizasyonu üç aşamadan oluşur. Birincisi "çekirdeklenme" adı verilen basamaktır ve misel oluşumu bu basamakla gerçekleşir. Monomer bu damlaların dışındadır ve çekirdeklenme sulu fazda başlar. Burada oluşan radikaller polaritenin azalmasından ötürü misel yapısı içine girerler. İkinci aşamada monomer molekülleri

sulu fazdan misel içine difüzlenirler ve polimerizasyon başlar. Bu basamağın hızı oldukça yavaştır. Son basamakta, misel yapısı içinde bütün monomerler tamamıyla kullanıldığında uzun zincirli radikaller birleşerek polimerizasyonun sonlanmasını sağlar. Tüm miseller aynı boyda olduğu için elde edilen mikro küreler de eş boyutludur. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunda tane boyutu dağılımı çok dardır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra zincirlerin içindeki emülgatörleri uzaklaştırmanın yolu iyon değıştircileri kullanmaktır.

Emülsiyon polimerizasyonunun diğ er polimerizasyon yöntemlerine göre önemli avantajları şunlardır:

- Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcı, lateks köpük, kauçuk, vb. gibi birçok uygulamada ürün, sentetik lateks olup, saflaşt ırma yapılmaksızın doğ rudan kullanılır.
- Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük (0-80  C) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Bu yöntemle yüksek polimerizasyon hızında, yüksek molekül ağırlığına sahip polimer üretimi mümkün olup, molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi kolaylıkla kontrol edilebilir. Diğ er polimerizasyon yöntemlerinde, polimerizasyon hızı polimerizasyon derecesiyle (ortalama molekül ağırlığıyla) ters orantılıdır. Molekül ağırlığındaki büyük artışlar sadece, reaksiyon sıcaklığı ve başlatıcı konsantrasyonunun düşürülmesi sonucunda polimerizasyon hızındaki azalmayla sağlanabilir. Oysa emülsiyon polimerizasyonu, polimerizasyon hızı d  ş  r  lmeksizin, polimerlerin molekül ağırlıının arttırılmasını sağlayan tek yöntemdir. Bu yüksek dönüşüm hızı,   retim maliyetini düşürür.
- Düşük viskoziteli emülsiyonlarda, daha hızlı ısı transferi gerçekleşmesinden dolayı polimerizasyon süresince sıcaklık kontrolü daha iyi sağlanabilir. Latekslerin viskozitesi, polimerin molekül ağırlıından bağımsızdır ve böylece polimer   z  ltillerinden farklı olarak düşük viskozitede yüksek katı madde miktarına sahip emülsiyonlar elde edilebilir. Bu da karıştırma, ısı, pompalama ve nakil sürecinde maddenin transferi bakımından kolaylık sağlar.

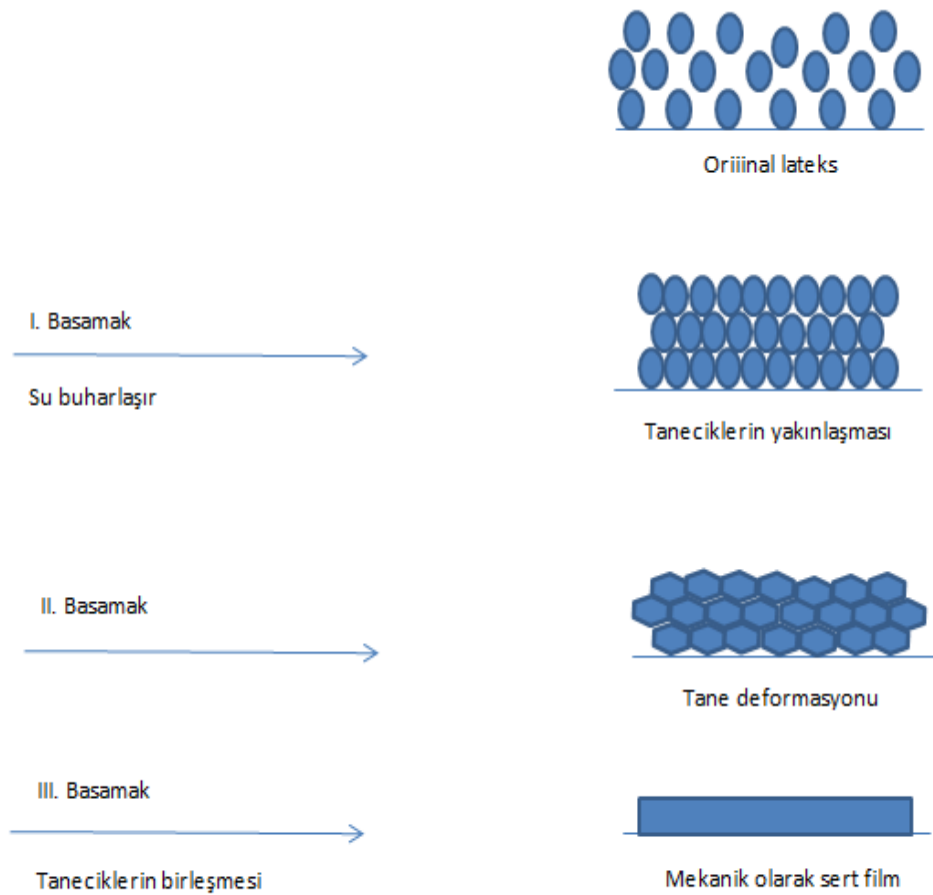
- Emülsiyon polimerizasyon tekniğinde; organik çözücü kullanılmaz, dağıtma ortamı olarak kullanılan suyun maliyetinin düşük, kolay temin edilebilir ve kokusuz olması, yanma, patlama ve toksik etkisinin olmaması, diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkânı sağlaması bu yöntemin endüstriyel amaçlı kullanımını yaygınlaştırır.
- Kaplama, cila, boya için elde edilen polimer dispersiyonlar (poli(vinil asetat), poli(vinil propiyonat), poli(akrilik asit) vb.) pıhtılanmadan uygulanabilir.
- Sürekli üretimi kolaydır.
- Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkanı sağlar [1], [6].

Ancak emülsiyon yapıcı ve diğer katkı maddelerinin varlığı, saf halde bir polimer sentezine olanak vermez. Katı ürün elde etmek için polimeri dispersiyon ortamından ayırmak gerekir. Katı polimerin dönüşümü için uygulanacak ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemlerinin ilave malzeme ve araçlar gerektirmesi ve işlemin maliyetini arttırması bu yöntemin dezavantajlarıdır [1],[6].

Emülsiyon polimerizasyon ürünü olan latekslerin orijinal koloidal çözelti ve film formunda olmak üzere direkt kullanımı için iki çeşit uygulama alanı vardır. Orijinal lateks çözeltilerinden su buharlaştırılarak lateks filmler elde edilir. Bu filmler kağıt, kaplama, boya, yapıştırıcı, tekstil vb. alanlarda kullanılır. Belirli bir hacimde koloidin, substrat üzerine uygulanmasıyla, taneciklerin Brownian hareketleri gösterdiği açıklanmıştır. Çözücünün buharlaşmasıyla, bu alanın merkezi kurur ve substratın ortasında dar bir bölgede sıkışmış halde halka şeklinde tanecikler oluşur. Bu düzenli bölgenin etrafı çukur ve iç bükeydir. Tanecikler, düzenli bölgeye doğru hareket edebilmek için çukur bölgede yerleşirler. Tanecikler, geniş bir alanda yerleşmek yerine, birkaç bölgede yoğun olarak yerleşmektedirler. Bu da tanecikler arasında etkileşime sebep olur. Sodyum dodesil sülfat (SDS) gibi bir emülgatör ve monomerden kaynaklanan COO^- , SO_4^- gibi gruplar sebebiyle taneciklerin etrafı negatif yüklerle sarılı olabilir ve film oluşum işlemi sırasında elektrostatik itme kuvveti etkili olabilir.

Film oluşum işlemi üç basamakta gerçekleşir (Şekil 2.8):

- I. basamakta, küresel tanecikler sıkıca bir araya gelene kadar su sabit hızda buharlaşır.
- II. basamakta tanecikler lateks yüzeyinde meydana gelir. Suyun buharlaşma hızı azalır. Komşu tanecikler birbirine değır. Geriye kalan suyun da uzaklaştırılmasıyla, bütün boşlukların dolması için tane deformasyonu başlar.
- III. basamakta tanecikler arasında arayüzey oluşumu meydana gelir. Birleşen tanecikler mekanik direnç ve geçirgenlik gibi özelliklere sahip film oluşturur [17].



Şekil 2. 8 Latekslerden film eldesi

Latekslerin birçok uygulaması için lateks filmleri; çözücü dayanımları, gerilme kuvvetleri, esneklik, modül, % uzama gibi özellikleri oldukça önemlidir. Bu özellikler lateksin ana yapısını oluşturan monomerin özelliklerine, camı geçi sıcaklığına (T_g), molekül ağırlığına, polimerdeki çapraz bağlanma yoğunluğuna, tane boyutuna, yüzey

aktif madde miktarına, tane yüzeyindeki fonksiyonel gruplara, film oluşum ve sertleşme (curing) sıcaklığına ve şartlarına bağlıdır.

Film yapıştırıcılar, sadece düz yüzeyler ya da az eğimli yüzeyler üzerinde kullanılabilir. Mevcut film yapıştırıcıların özellikleri, kullanılan yapıştırıcının türüne bağlı olarak çok çeşitlilik gösterir. Film yapıştırıcıları ısı ile aktive olan, basınca duyarlı ya da çözücü-aktif formlarda elde edilir.

2.2.1 Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri

Emülsiyon polimerizasyonunun monomer, dağıtma ortamı, emülgatör ve başlatıcı olmak üzere dört temel bileşeni vardır.

2.2.1.1 Monomer

Emülsiyon polimerizasyonunun tipik monomerleri, serbest radikal mekanizması ile polimerleşme yeteneğine sahip monomerlerdir. Reaksiyon koşullarında sıvı ya da gaz halinde bulunur ve suda az çözünürler. Monomerin doymamışlık içeren vinilik yapıda olması istenir. Ancak tüm vinil monomerlerinin emülsiyon sistemi içerisinde bir serbest radikal başlatıcısı ile polimerleşmesi söz konusu değildir. Göreceli olarak elektronegatif davranan veya etilen molekülüne direkt olarak elektron çekici özellikte bir substituent bağlı olan monomerler serbest radikal mekanizması ile kolayca polimerleşirken, polar olmayan elektropozitif veya yapısında elektron verici grupları bulunduran monomerler katyonik başlatıcılar ile daha iyi polimerize olurlar [6]. Bu sistemle polimerleştirilen organik monomerler stiren, bütadien, vinil asetat, akrilik ve metakrilik asit ve özellikle bunların etil akrilat, bütül akrilat ve metakrilatları gibi organik esterleri, etilen, akrilonitril ve vinil klorür olarak sıralanabilir. Bu sistemde, özellikle birden fazla monomer kullanarak polimer üretmek çok yaygındır.

Monomerlerin doğasına göre, sudaki çözünürlük farklılıkları esas alınarak emülsiyon polimerizasyonu sisteminin sınıflandırılması da yapılabilir [18].

Emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde monomerler üç gruba ayrılır:

I. grup monomerler suda çözünürlüğü (%8) yüksek olan akrilonitril gibi monomerleri içerir. Suda çözünen peroksit başlatıcısı varlığında polimer oluşumu monomer ve

peroksitten oluşan sulu çözelti içinde başlar. Polimerizasyon, kararlılığı emülgatörlerle sağlanan, polimer radikalleri ve sulu çözeltiden çöktürülen makromoleküllerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde sürdürülür.

II. 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.

III. 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 [18].

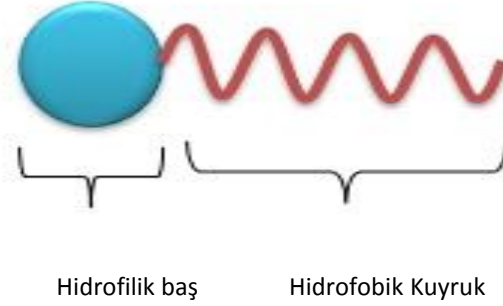
Ancak, emülsiyon polimerizasyonunun başlama ve ilerleme aşamaları her zaman monomerin sudaki çözünürlüğü ile ilişkilendirilemez, büyük ölçüde monomerin polaritesine de bağlıdır [18].

2.2.1.2 Dağıtma Ortamı (Sürekli Faz)

Bir emülsiyonda, sıvı fazlardan biri polar örneğin su, diğeri de nispeten apolar örneğin yağ'dır. Dağılan yani damlacıklardan oluşan faza, dispers faz ya da iç faz; içinde dağıldığı ortama (sürekli faz) da dispersiyon ortamı ya da dış faz adı verilir. Emülsiyon polimerizasyonunda, monomerin çözünmediği bir dağıtma ortamı seçilir ve bu ortam genellikle su'dur. Emülsiyon yapıcı maddeler sulu fazda dağılırken, başlatıcı da sulu fazda çözünür. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan suyun niteliği önemlidir. Sularda bulunan bazı metal iyonları, polimerizasyon reaksiyonlarını geciktirme ve önleme etkisinin yanında, misel oluşumunu ve polimer tanecikleri üzerinde kararlı kılıcı görevi gören emülsiyon yapıcı maddelerin adsorpsiyonunu da engeller. Bu sebeplerden dolayı emülsiyon polimerlerinin üretiminde iyonlarından arındırılmış (de-iyonize) suyun kullanılması tavsiye edilir. Bu prosesin sudan başka ortamlarda gerçekleştirilmesi mümkündür. Ancak bu, kullanışlı değildir. Ucuz oluşunun ve çevresel avantajlarının yanı sıra su, polimerizasyonlarda çok iyi ısı dağılımı sağlar [6].

2.2.1.3 Emülsiyon Yapıcı Maddeler (Emülgatörler)

Emülgatör; yüzey aktif madde (surfaktan), sabun veya stabilizatör olarak da bilinen hem hidrofilik hem de hidrofobik kısmı bulunan bir moleküldür. Yağ-su ara yüzeyinde dizilmek gibi bir eğilim gösterdiklerinden bu grup moleküllere genel adıyla amfipatik denir [19]. Şekil 2.9'da bir emülgatörün polar hidrofilik baş kısmı ve hidrokarbon zincirlerinden oluşan hidrofobik kuyruk kısmı gösterilmektedir [20].



Şekil 2. 9 Emülgatör molekülü

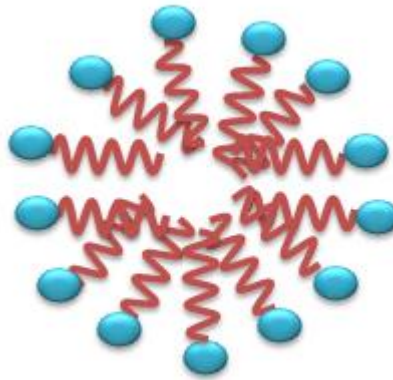
Emülgatörler genel olarak, polar veya iyonik kısma tutunmuş 8-18 karbon atomlu düz veya dallanmış hidrokarbon zinciri olan apolar kısım içerirler. Diğer bir deyişle, doğrusal yapıdaki emülgatör moleküllerinin bir ucunda çözücü sistemine uygun bir fonksiyonel grup, aksi tarafta da çözücü sistemine uygun olmayan bir fonksiyonel grup vardır. Eğer ortam su ise; bu fonksiyonel gruplar için sırasıyla, hidrofilik (su sever) ya da hidrofobik (su sevmez) terimleri kullanılır. Hidrokarbon zincirleri, sulu ortamda su molekülleri ile çok az etkileşirken, polar veya iyonik baş gruplar su molekülleri ile dipol veya iyon-dipol etkileşimleri yaparlar. Bir emülsiyon polimerizasyonu reçetesinde, monomerin %1-5'i kadar yüzey aktif madde bulunur.

Emülsiyon polimerizasyonunda emülsiyon yapıcı maddenin etkisi üç yönlüdür:

- I. Miseller içindeki çözünürlük nedeni ile su fazına daha çok monomerin çekilmesi sağlanmış olur;
- II. Çözünmeyen monomerin küçük damlacıkları kararlı emülsiyon halinde tutulur;
- III. Reaksiyon süresince meydana gelen polimer tanecikleri (lateks) emülsiyon yapıcı madde ile sarılarak, polimerizasyon süresince ve polimerizasyondan sonra pıhtılanmadan kalır.

Bir emülsiyon sisteminde emülsiyon yapıcı maddenin seçimi, polimerizasyon yolunu etkilemesi bakımından büyük önem taşır. Emülsiyon yapıcı maddenin kalıntısı, polimerizasyon ürününden ayrılamadığı için polimerin özelliklerini, başlatıcının işlevini ve çoğalma reaksiyonunu ters yönde etkilememelidir.

Emülgatör molekülleri, sulu çözeltilerinde belli bir konsantrasyonun üzerinde bulunduklarında, hidrofobik hidrokarbon zincirleri içeriye doğru yönlenecek ve hidrofilik grubun sulu ortamda temasını sürdürmesi açısından bu gruplar dışarıda kalacak şekilde kümeleşirler. Bu kümelere “*misel*”adı verilir. Misellerin oluşması ve bu biçimlerinin korunabilmesi için çözelti içindeki emülgatör konsantrasyonunun belli bir değerde olması gerekir ve bu değer “**kritik misel konsantrasyonu**” (**CMC**) olarak tanımlanmaktadır. Miseller monomerlerin emülsiyeye olmasına, polimerizasyon sırasında ve polimerizasyon tamamlandıktan sonra oluşmuş polimer taneciklerinin kararlılığının sağlanmasına yardımcı olurlar. Bunların dışında başlama reaksiyonlarında katalizör, polimer tanecikleri içinde fazla emülgatörün kimyasal bağlar oluşturmasını engelleyici veya transfer ajanı olarak davranırlar [6],[19],[21].



Şekil 2.10 Misel Yapısı

Emülgatörler; elektrik yüklerine veya türüne bağlı olarak anyonik, katyonik, noniyonik (iyonik olmayan) ve amfoterik olmak üzere dört ana gruba ayrılırlar [6]:

Anyonik emülgatörler, etkin grupları anyon olup negatif yük ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^{2-}$ gibi) taşırlar. Molekülün hidrofobik kısmı, $\text{C}_{12}-\text{C}_{24}$ den oluşan alkil ya da aril grupları olabilir. Laurik ve oleik asidin potasyum, sodyum ve amonyum tuzları ya da bu asitlerin sülfonlanmış, sülfatlanmış bileşiklerinin sodyum, potasyum ve amonyum

tuzlarıdır. Sodyum lauril (dodesil) sülfat, $[C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+]$ ve sodyum dodesilbenzen sülfonat, $[C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+]$, en çok kullanılan anyonik emülgatörlerdir [22].

Katyonik emülgatörler, etkin grupları katyon olup, pozitif yüklüdürler. Hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Hidrofilik özellikleri azot atomundan, hidrofobik özellikleri ise azota bağlı hidrofobik gruptan kaynaklanır. Bu grubun endüstriyel önemi olan bileşikler primer amin, sekonder amin ve kuarterner amonyum tuzlarıdır [23]. Bakterisit özellikleri vardır. Bu emülgatörlerin emülsiyon oluşturma özellikleri zayıftır. Genellikle bir stabilize edici madde veya yardımcı bir madde ile birlikte kullanılırlar. Katyonik ve anyonik emülgatörler birlikte kullanılmamalıdır. Çünkü birbirleriyle etkileşirler.

Amfoterik emülgatörler, yapılarında hem anyonik hem katyonik grupları içerirler. Amfoteriklerin en temel özelliği çözündükleri çözeltinin pH'sına bağlı olmalarıdır. Asidik çözeltilerde molekül pozitif yüklenir ve katyonik emülgatör gibi davranırken; bazik çözeltilerde negatif yüklenip anyonikler gibi davranır. İki iyonik grubun da eşit olduğu (eşit iyonize olduğu) belli pH değeri çözeltinin izoelektrik noktası olarak tanımlanır. Amfoterik emülgatörler, bazen zwitter iyonlara karşılık gelirler. Genellikle bu tür emülgatörler, alkil amino veya alkil imino propiyonik asitlerdir [24].

Noniyonik emülgatörler, hidrofilik kısmı noniyonik olan sulu ortamda çözündükleri veya dağıldıkları zaman yüklü tanecik oluşturmeyen emülgatörlerdir. Uzun zincirli yağ asitlerinin polihidrik alkollerle olan esterleri ve bunların etilen oksitle olan esterleridir. İyonize olmayan ve çok sayıda oksijen, azot ve kükürt atomları bulunan bir uç grup içerirler. Noniyonik emülgatörler sıvı ve katı vakslardır. Etoksilatlanmış alkoller, etoksilatlanmış alkil fenoller, etoksilatlanmış yağ asitleri, etoksilatlanmış monoalkilamidler, sorbitan esterleri ve onların etoksilatları, etoksilatlanmış yağlı aminler ve etilen oksit-propilenoksit kopolimerleri olarak sınıflandırılırlar [24].

1949 yılında Griffin tarafından önerilen hidrofilik lipofilik denge (**HLB-Hydrophilic Lipophilic Balance**) sistemi emülgatör seçiminde en çok kullanılan yöntemdir. HLB, emülgatör molekülünün suyu seven hidrofilik kısmı ile yağı seven hidrofobik kısmı arasındaki ilişkiyi tanımlayan (hidrofilik grubun mol yüzdesinin beşe bölünmesi ile elde edilen, 0-20 arasında olan bir değer) bir ifadedir. Molekülün hidrofilikliği arttığında HLB

değeri yükselirken, hidrokarbon zincirinin uzunluğu arttığında HLB değeri düşmektedir. Emülgatörün HLB değeri ne kadar yüksekse suda çözünürlüğü o kadar fazladır. HLB'si düşük olan emülgatörlerin hidrofiliği de düşüktür. Düşük HLB değerine sahip emülgatörler (HLB < 9: emülgatör lipofilik karakterdedir), yağ fazını severler ve suda yağ emülsiyonu yapımında kullanılırlar. HLB'si yüksek olanlar (HLB > 9: emülgatör hidrofilik karakterdedir) ise daha çok hidrofilitir ve yağda su emülsiyonu yaparlar [18], [25].

2.2.1.4 Başlatıcılar

Emülsiyon sisteminde başlatıcı olarak suda çözünen, serbest radikal üretici bileşikler kullanılır. Bu polimerizasyonlarda başlatıcının görevi, serbest radikalleri oluşturup polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmaktır. Monomer ya da çözücüdeki çözünürlüklerine, polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna veya maddenin yarı ömrüne bağlı olarak seçilir. Dolayısıyla başlatıcı türü ve konsantrasyonu polimerizasyon hızını, başka bir ifadeyle polimerleşme derecesini etkiler. Genellikle, başlatıcı konsantrasyonunun artması ile polimerleşme hızı artar, ortalama molekül ağırlığı düşer. Polimerizasyonda çoğunlukla monomerin %0.1-1'i kadar başlatıcı kullanılır.

Çizelge 2. 3 Radikal polimerizasyon başlatıcıları

Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Hidrojen peroksit	H_2O_2	40-60
Amonyum peroksit	$(NH_4)_2S_2O_8$	40-70
Potasyum persülfat	$K_2S_2O_8$	40-70
Azoizobutironitril	$(CH_3)_2CNN_2CN(CH_3)_2$	50-70
Kumen hidroperoksit	$C_6H_5(CH_3)COOH$	50-120
t-Bütil hidroperoksit	$(CH_3)_3COOH$	60-80

Başlatıcılar; serbest radikal oluşumunu hızlandıran başka bir molekül olmaksızın ısısal olarak parçalanarak serbest radikalleri oluşturanlar (termal başlatıcılar) ve elektron transfer mekanizmasına göre serbest radikal üreten ve redoks bileşenleri gibi en az iki tip molekülle serbest radikal oluşturan (redoks başlatıcıları) başlatıcı sistemleri olmak üzere belli başlı iki grupta sınıflandırılırlar [6].

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 radikal oluşturabilmektedirler. Peroksidisülfat tuzları da bu amaçla kullanılmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözünen, serbest radikal üretici başlatıcılarından peroksit ve persülfatlar en çok tercih edilenlerdendir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar Çizelge 2.4’de toplu olarak verilmiştir [19].

Çizelge 2.4 Monomerlere göre tercih edilen çeşitli monomerlerin polimerizasyonunda kullanılan emülgatör ve başlatıcı sistemleri [26].

MONOMER	EMÜLGATÖR TİPİ	BAŞLATICI SİSTEM
Akrilonitril	A	HP, OP, PS
Bütadien	Ys	RS, PS
Alkilakrilatlar	A	OP, PS
Alkilmetakrilatlar	a,n	PS
Stiren	aas, ys, k	HP, OP, PS, RS
Vinil asetat	as, aas, kk, n	HP, OP, PS

a: anyonik emülgatörler

OP: Organik peroksit

HP: Hidrojen peroksit

aas: alkilarensülfonatlar

PS: Peroksidisülfatlar

RS: Redoks sistemleri

as: alkil sülfat veya sülfonatlar

n: noniyonik emülgatörler

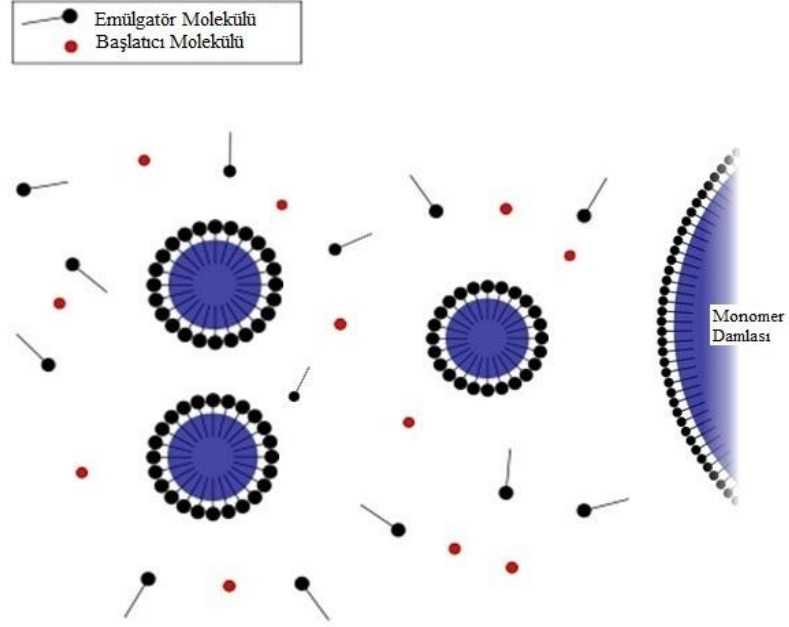
k: katyonik emülgatörler

ys: yağ aside sabunları

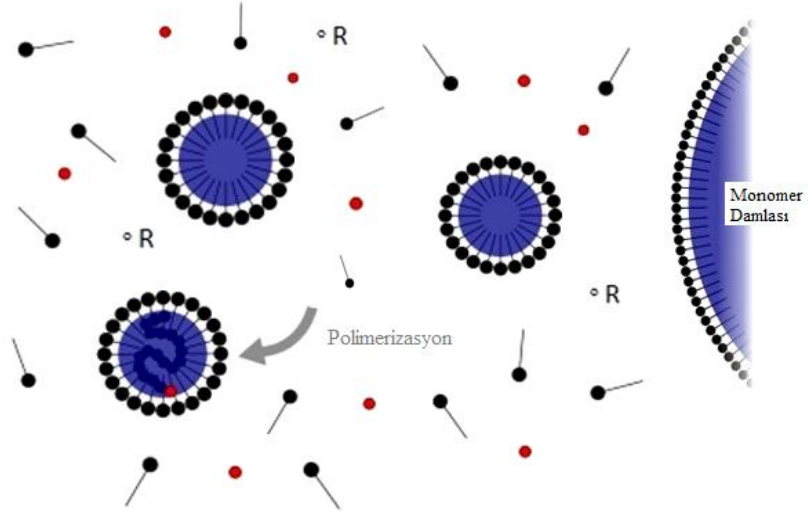
kk: koruyucu koloidler

2.2.2 Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması

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.

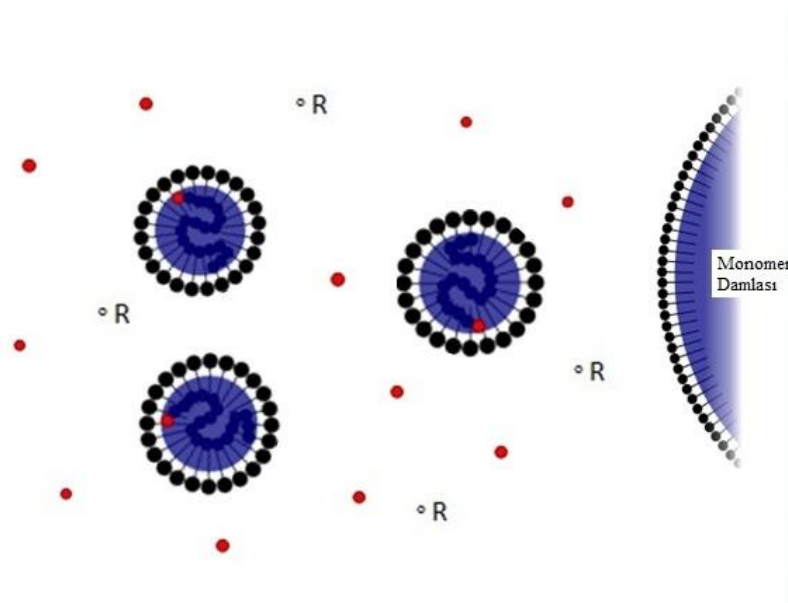


Şekil 2. 11 Polimerizasyon başlamadan önce sistemin başlangıç durumu



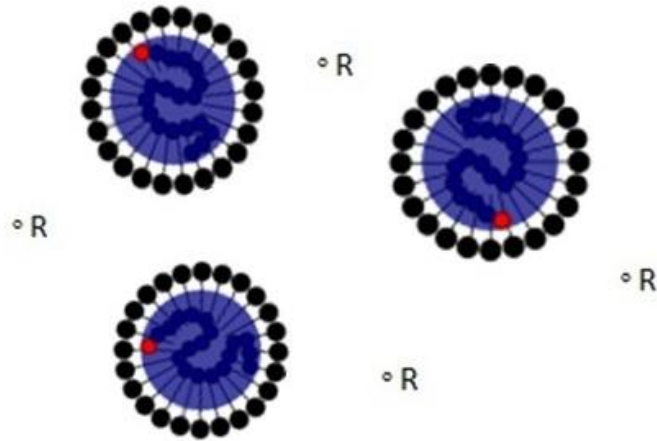
Şekil 2. 12 Misellerin ve monomer damlalarının bulunduğu polimerizasyonun başlama basamağı

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



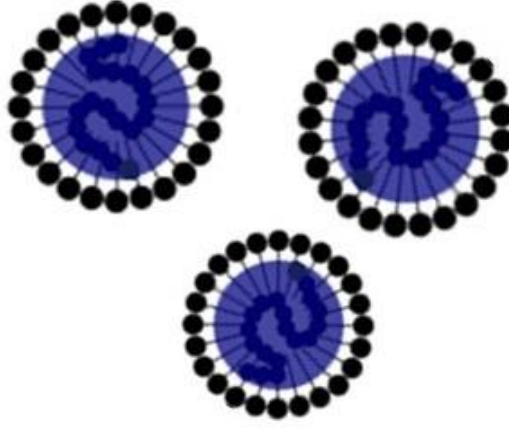
Şekil 2.13 Misellerin kaybolduğu aşama

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



Şekil 2.14 Monomer damlalarının kaybolduğu aşama

Polimerizasyon sonunda, emülgatör molekülleriyle kararlılığı sağlanmış 100-1000 Å⁰ çapındaki küçük polimer taneciklerinin dispersiyonu biçiminde olan bir polimer emülsiyon sistemi elde edilir [27].



Şekil 2. 15 Polimerizasyonun tamamlandığı durum

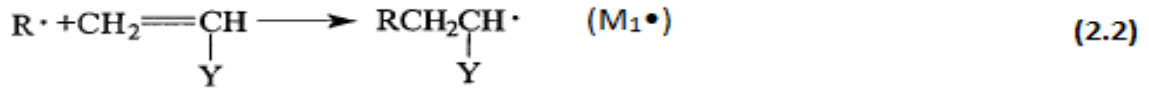
2.2.3 Emülsiyon Polimerizasyonunun Kinetiği

Emülsiyon polimerizasyonu serbest radikal katılma polimerizasyonu olduğu için bütün kinetik olaylar başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları şeklinde özetlenebilir. Serbest radikal; etkin bir başlatıcının ısısal, fotokimyasal veya redoks reaksiyonları ile kovalent bağların homolitik parçalanması sonucunda oluşur. Bu radikallerin sahip oldukları aktiviteleri, monomerlerin aktivitelerinden daha yüksek olduklarından dolayı tepkimeye girerler ve aktif merkez üreterek zincir reaksiyonunu başlatırlar. Emülsiyon polimerizasyonunda radikal, suda çözünen başlatıcının termal olarak parçalanması ile oluşabilir ve reaksiyon sırası ile üç adımı takip ederek gerçekleşir [1], [16], [28];

- Başlama
- Çoğalma
- Sonlanma

2.2.3.1 Başlama

Serbest radikal zincir polimerizasyonunun başlama basamağı iki reaksiyon içerir; başlatıcı radikallerin oluşması ($R\bullet$) ve başlatıcı radikallerin monomerlere katılarak yeni bir radikal oluşturması ($M_1\bullet$)



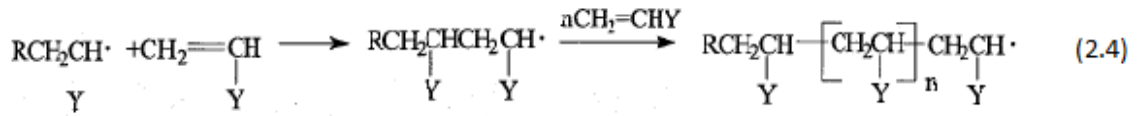
Bu aşamadaki reaksiyonun başlama hızı aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$R_i = 2fk_d [I] \quad (2.3)$$

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

2.2.3.2 Çoğalma

Monomer radikallerin diğer monomer molekülüne eklenmesi ve uygun monomerlerin yeterli katılımları ile oligomer ve polimer radikallerinin oluşumunun bunu takip etmesi ilerleme reaksiyonlarını oluşturur.



Her katılma basamağında eşitlik 2.4'te gösterilen baş-kuyruk düzenlemesi genellikle baskındır. Bu elektronik ve sterik etkilerin birleşmesi yüzündendir. Sterik itme, karbon-karbon çift bağına radikal saldırısını destekler ve rezonans kararlılık daha kararlı serbest radikal oluşumunu sağlar. Baş-baş polimerizasyonu çok yaygın olarak meydana gelmez. Baş-baş yapılarının önemli kısmı belli miktarda flor içeren polimerlerde ve farkedilir biçimde poli(vinil florit) ve poli(viniliden florit) (sırasıyla %13-17 ve %5-6 lık dönüşümde) gibi polimerlerde bulunmuştur. İlerleme, bazı reaksiyonların sonlanmasına kadar devam eder.

İlerleme basamağının başında $M_1 \cdot$ yeni radikal $M_2 \cdot$ oluşturmak üzere diğer monomer moleküllerine eklenir ve o radikalde monomere eklenerek $M_3 \cdot$ radikalini oluşturur ve böylece devam eder. Bu aşamadaki reaksiyon hızı:

$$R_p = k_p [M \cdot] [M] \quad (2.5)$$

Zincir polimerizasyonu, başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlardan oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton yakalanmasını içerir [16].

Emülsiyon polimerizasyonunun kinetiği, monomerin yapısına bağlı olarak da farklılık göstermektedir. Monomerin sudaki çözünürlüğü, emülgatör adsorpsiyonu, tanecik etkileşimleri ve tanecikler içindeki monomerin denge konsantrasyonu önemli polimerizasyon değişkenleridir. Bu değişkenler polar veya hidrofobik monomerlerin polimerizasyonu sırasında çok önemli farklılıklara neden olmaktadır ve bu farklılıklar emülsiyon polimerizasyonu kinetiğinde önemli değişikliklere yol açmaktadır [18].

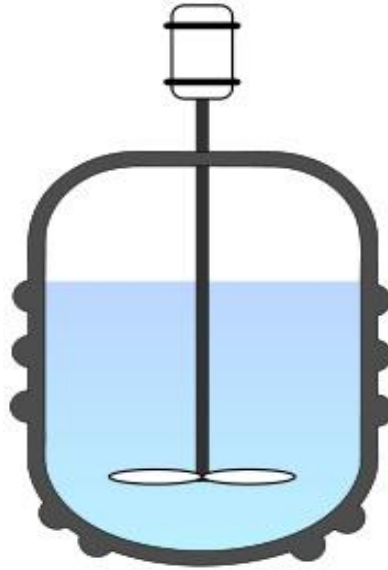
2.2.4 Emülsiyon Polimerizasyonunun Proses Türleri

Emülsiyon polimerizasyonunda seçilen proses türü lateks taneciklerinin boyutu, yapısı ve bileşimi üzerinde oldukça etkilidir. Emülsiyon reçetesi sabit kalarak polimerizasyon prosesi, beslemenin kontrolü ile belirli özelliklere sahip lateks taneciklerini üretmek üzere değiştirilebilir. Emülsiyon polimerizasyonunda yaygın olarak uygulanan üç ana proses türü; kesikli, yarı-kesikli ve sürekli emülsiyon polimerizasyonu prosesleridir. Her besleme metodu kendine göre avantajlara ve dezavantajlara sahiptir [27].

2.2.4.1 Kesikli (Batch) Proses

Kesikli proste emülsiyon bileşenleri Şekil 2.16'daki gibi karıştırılmakta olan bir reaktöre konularak ısıtma işlemi ile polimerizasyon başlatılır ve polimerizasyon boyunca herhangi bir madde eklenmez yada çıkarılamaz. Polimerizasyon bitiminde ürün reaktörtörden boşaltılır ve reaktöre tekrar emülsiyon bileşenleri eklenerek işlem tekrarlanabilir. Kesikli proses küçük ölçekteki üretimlerde özellikle laboratuvar ortamındaki tarama deneylerinde kullanılır. Bu proste bileşim komonomer reaktiflik oranlarına ve komonomerin lateks tanecikleri içindeki dağılımına bağlıdır [29]. Kesikli metot kolay bir prostedir ancak formülasyon, sıcaklık ve karıştırma koşulları üzerine çok

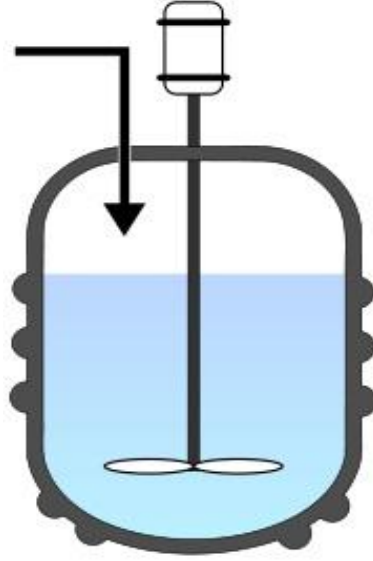
az kontrol sağlanabilir bu nedenle kesikli prosesle bir ürünün tutarlı üretimini yapmak güç olabilir [10].



Şekil 2. 16 Kesikli reaktör

2.2.4.2 Yarı kesikli (Semi-Batch) veya Yarı Sürekli (Semi-Continuous) Proses

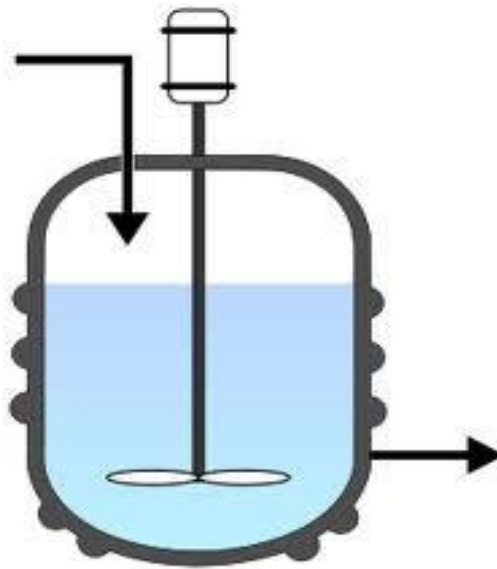
Klasik kesikli reaktör tanımından biraz farklı olarak bu reaktörlerde bir ön besleme yapılır ancak sistemde çıkış yoktur. Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesinde çekirdeklenme ve besleme olmak üzere iki aşama vardır. İlk olarak emülsiyonun bir kısmı Şekil 2.17’de görülen sürekli reaktöre çekirdeklenme aşamasını oluşturmak üzere konur. Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde reaktöre monomer beslemesi, susuz monomer ilavesi veya ön emülsiyon olarak adlandırılan emülsiyon ilavesi şeklinde olabilmektedir. Monomer eklemede saf monomer, polimerizasyon başlatıldıktan sonra bir pompa yardımıyla reaksiyona beslenir. Emülsiyon ekleme ise formülasyonda bulunan emülgatör, su ve monomerin bir kısmından hazırlanan bir “**ön emülsiyonla**” başlatılmış reaksiyona ölçümlenerek beslenir. Bu iki tip besleme arasındaki en önemli fark emülsiyon ekleme yönteminin aynı zamanda, tanecik büyüme aşaması boyunca, emülgatör eklenmesi durumunu da içermesidir. Monomer eklemede ise emülgatörün tamamı polimerizasyonun başlangıcında reaksiyona eklenir [27].



Şekil 2.17 Yarı-kesikli reaktör

2.2.4.3 Sürekli (Continuous) Proses

Sürekli prosesde monomer, emülsiyon polimerizasyonun gerçekleşeceği reaktöre (Şekil 2.18) belirli bir hızla girer ve proseste gerekli reaksiyon tamamlandıktan sonra lateksler devamlı olarak dışarı alınır. Sürekli polimerizasyonda kesikli polimerizasyondaki gibi parti değişikliği olmadığı için reaktör koşulları zamanla değişkenlik göstermez yani kararlı halde yürür. Bu nedenle de son ürün tutarlıdır. Sürekli proseslerde ısıнын uzaklaştırılması kesikli polimerizasyonda olduğundan daha etkili bir şekilde uzaklaştırılabilir ve üretim hızıda daha yüksektir [27].



Şekil 2.18 Sürekli reaktör

2.2.5 Emülsiyon Polimerizasyon Sistemlerinin Sınıflandırılması

2.2.5.1 Klasik (makro) Emülsiyon polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu sisteminde ana bileşenler; sürekli faz olarak su, suyun içinde monomer ya da monomer karışımı, yüzey aktif madde ve başlatıcıdır. Ayrıca zincir transfer ajanı, tampon ve bazen de çekirdek bir lateks de kullanılabilir. Klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonunda hidrofobik bir monomer suda emülsiyon haline dönüştürülür ve polimerizasyon suda çözünür bir başlatıcı ile başlatılır [30]. Bu polimer partiküllerinin ya da damlalarının boyutu 1-100 μm arasındadır. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda çekirdeklenme sadece işlemin başlarında (I. aşamada) görülür.

2.2.5.2 Mikro-emülsiyon polimerizasyonu

Mikro-emülsiyon polimerizasyonunda monomer damlacıklarının boyutları 10-100 nm arasındadır. Emülgatör konsantrasyonu CMC'nin üstünde olduğundan miseller mevcuttur. Çok miktarda yüzey aktif madde bulunduğundan çekirdeklenme polimerizasyon sisteminin tamamına yayılabilir ve sabit polimerizasyon hızıyla ikinci aşama gözlenmez. Polimerizasyon hızı zamanla artarak bir maksimuma ulaşır ve sonra azalır. Çoğunlukla suda çözünen başlatıcılar kullanılır, ancak yağda çözünen başlatıcıların kullanıldığı mikro-emülsiyon sistemleri de vardır. Son polimer tanecikleri genellikle 10-50 nm çapındadır [31],[32],[33],[34].

2.2.5.3 Mini-emülsiyon polimerizasyonu

Mini-emülsiyonda sudaki monomer damlacıklarının boyutu 50-1000 nm arasındadır [35],[36],[37],[38]. Hem suda hem de yağda çözünen başlatıcılar kullanılabilir. Emülgatör konsantrasyonu CMC'nin altında olduğundan miseller genellikle mevcut değildir. Tanecik boyutu sadece emülgatörün ve ko-stabilizatörün miktarına değil, homojenleştirme sürecinde kullanılan enerji miktarına da bağlıdır. Son polimer tanecik boyutu monomer damlacığının boyutuna benzer. Hem suda çözünen hem de yağda çözünen başlatıcılar mini-emülsiyon polimerizasyonunda kullanılırlar. Mini-emülsiyon polimerizasyonları yüksek katı içerikli latekslerin üretilmesinde kullanılır [36].

2.2.5.4 Ters Emülsiyon polimerizasyonu

Ters emülsiyon polimerizasyonu, genellikle sulu çözeltisi halinde, suda çözünebilir bir monomerin sürekli bir yağ fazında emülsiyeye edilmesi ile yapılır ve polimerizasyon yağda submikroskopik suda şişmiş polimer parçacıkların bir dispersiyonunu vermek üzere yağda ya da suda çözünebilir bir başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilir. Ters emülsiyon polimerizasyonu, çeşitli ticari polimerizasyonlarda kullanılır. Noniyonik emülgatörler, iyonik emülgatörlere göre daha kararlı emülsiyonlar oluştururlar. Ancak, ters emülsiyon polimerizasyonundaki lateksler, standart emülsiyon polimerizasyonundakilere göre daha az kararlıdır ve flokülasyon problemi vardır [16].

2.2.5.5 Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu

Başlatıcı, monomer, sürekli faz (genellikle su) ve emülgatör kullanılarak gerçekleştirilen klasik emülsiyon polimerizasyonunda; emülgatör, oluşan ürünü kirletir. İstenen boyutta tanecik elde etmek için özel şartlar belirlemek gerekir, yeniden aynı ürünü almak zordur ve parçacığın saflaştırılması gerekir. Emülgatörün tam olarak uzaklaştırılması oldukça zordur ve tam olarak uzaklaştırılamaz. Fakat bazı monomerler emülgatörsüz olarak da emülsiyon polimerizasyonuna uğrayabilirler. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen koloidler monodispers, temiz yüzeyli ve parçacık yüzeyinin kimyasal yapısı ve yükü ile kararlı haldedir. Emülsiyon polimerizasyonundaki birinci evre (çekirdeklenme), parçacık oluşumunun yavaş gerçekleşmesi nedeniyle daha uzun sürer. İkinci evre (ilerleme aşaması) daha kısadır ve birden (%80) yüksek dönüşümlere ulaşır. Çevresel anlamda avantaj sağlarken, endüstriyel olarak daha pratik ve ekonomik üretim sağlar [39].

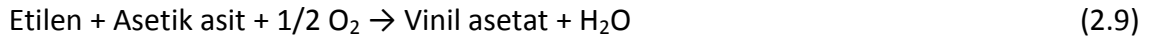
2.2.6 VAc Emülsiyon Homopolimerleri ve Kopolimerleri

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

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

2.2.6.1 VAc Monomeri

VAc monomeri, $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ formülünde organik bileşiktir. Keskin kokulu, renksiz bir sıvı olan VAc monomeri poli(vinil asetat) için önemli çıkış maddesidir. Bir paladyum katalizörü varlığında oksijen, etilen ve asetik asidin reaksiyonu ile elde edilir.



Vinil asetat, aynı zamanda asetilen asetik asit gaz-fazlı ilavesiyle hazırlanır. VAc doymamışlık içeren, reaktif bir kimyasaldır ve ışık, ısı ve kimyasal başlatıcılarla polimerizasyona maruz bırakılır [6]. VAc yalnız radikal mekanizma üzerinden polimerleştirilir [18].

VAc diğer vinil monomerliğine göre düşük reaktifliğe sahip, polar ve ağırlıkça %2.5'e ulaşan suda çözünürlüğe sahiptir. Monomer-polimer şişme oranında yüksek denge değerine (7:1) sahiptir. Stiren (St) (10^{-4}) ile kıyaslandığında transfer sabiti yüksektir (10^{-3}) ve VAc radikali oluşan PVAc'den dallanma (branches) oluşturmak için çok güçlü bir hidrojen koparma eğilimine sahiptir [5].

VAc'nin polimerizasyonlarda kullanılabilmesi için sentezi sırasında monomer içerisinde asetaldehit, divinil asetilen, aseton ve asetik asit gibi VAc'nin polimerizasyonunu engelleyebilecek bileşiklerin olmaması gerekir. VAc önemsiz derecedeki su varlığında bile hidroliz olur. Asetik asit ve asetaldehit oluşumu gözlenir. Ayrıca bu monomerin peroksit bileşikleri oluşturma eğilimi kendiliğinden polimerleşmesine sebep olur. Bundan dolayı, bu monomer polimerizasyonu engelleyici bileşikler eklenerek üretilir.

VAc polimerizasyonundan önce bu bileşiklerden arındırılmalıdır. Ancak endüstride, VAc çoğunlukla bu engelleyicilerden arındırılmadan kullanılır [18].

2.2.6.2 VAc Homopolimer Lateksleri

PVAc, $(C_4H_6O_2)_n$ kapalı formülüyle bilinen sentetik bir polimerdir. - [RCOOCHCH₂] – genel formülüne sahip polivinil esterleri ailesine ait bir termoplastiktir. Genel olarak PVAc lateksleri, % 40-55 arasında polimer katı miktarı içeren, az miktarda emülgatör, koruyucu koloid ve diğer katkıların su ile dengede olduğu süt-beyaz sıvılardır. Bu lateksler; monomer, su, başlatıcı, emülgatörler, koruyucu koloidler, asitlik düzenleyici tamponlar, köpük önleyiciler ve diğer bileşenlerden hazırlanırlar [6].

VAc homopolimer lateksinin ilk üretimi, emülgatör olarak poli(vinil alkol) kullanımı ile gerçekleştirilmişti [40]. İlk üretimden sonraki yıllarda, VAc'nin emülsiyon polimeri üretiminin iki ana tipi vardı: koruyucu koloidler kullanmaksızın anyonik ve/veya iyonik olmayan emülgatörler kullanılarak ve yalnız poli(vinil alkol) ve HEC gibi koruyucu koloidler kullanılarak. Homopolimer lateksleri günümüzde hala, özellikle yapıştırıcı endüstrisinin ana ürünleri için poli(vinil alkol) koruyucu koloidi ile hazırlanırlar [6].

PVAc lateksleri, çoğunlukla yarıkesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile üretilirler. Bu polimerizasyonun bir diğer özelliği ise, zincir transfer reaksiyonlarının önemli olmasıdır. PVAc radikalleri yüksek reaktifliğe sahiptir ve zincir transfer süreci, VAc'nin polimerizasyon hızını stiren ve metil metakrilatta olduğundan daha fazla geciktirir. VAc'nin polimere transfer sabitleri diğer birçok monomerinkinden daha büyüktür. Bu yüzden PVAc'nin dallanması uygulama ve endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır [6],[18]. PVAc'nin ısısal bozunması 150-220°C'de başlar. PVAc önemli derecede ışığa ve atmosferik koşullara karşı kararlılık gösterir. UV radyasyon altında, çeşitli derecelerde çapraz bağlanma gerçekleştirir. PVAc'nin biyolojik olarak bozunması ise mümkündür [5],[6]. Genel olarak hidrofobik olduğu halde, bazı hidrofilik özellikler gösterir. PVAc, hidroliz olur ve hidroliz ürünleri olarak asetat, asetik asit ve poli(vinil alkol) verir.

VAc emülsiyon homopolimeri yaklaşık olarak 30°C dolaylarında bir T_g değerine sahiptir. Bu T_g değeri normal ortam sıcaklığında bu polimerin sert bir plastik olarak kullanışlı olabilmesi için çok düşüktür ve PVAc latekslerini pek çok uygulama alanı için elverişsiz

hale getirir. Örneğin, PVAc latekslerinin çoğu uygulaması, suyun uzaklaştırılarak polimerin ayrılması ile sonuçlanır. Birçok uygulamada anahtar aşama; ıslak, dağıtılmış polimer ve kuru film arasındaki geçiştir. Polimer kuruma sıcaklığının altında bir T_g 'ye sahip olmalıdır. Ayrıca PVAc, oda sıcaklığının altında (10-15°C) kırılındır ve bu homopolimere plastikleştirici eklenmesinin ana nedeni kış koşullarında kırılabilirliğini önlemek içindir. Hem bunlardan dolayı hem de yapıştırıcı ve bağlayıcı olarak uygulamalarında daha kullanışlı yapmak için, plastikleştirerek T_g 'nin düşürülmesi alışlagelen bir yöntemdir [1], [6].

Tüm bu özellikler VAc homopolimerlerinin, kaplamalarda güçlü ve yüksek kaliteli film oluşumunu güçleştirir ve özellikle alkali yüzeylere uygulandığında vinil asetatın hidrolizinden kaynaklanan beneklenme ve film bütünlüğü kaybı meydana gelir. PVAc emülsiyon polimerinin zayıf özelliklerini geliştirmek ve bu polimerin çok çeşitli alanlarda daha yaygın kullanımını sağlamak mümkündür. PVAc'nin özelliklerinin değiştirilmesinde en tatmin edici yaklaşım, VAc'nin diğer monomerler ile kopolimerleştirilmesidir [6],[27].

Poli(vinil asetat) yaygın olarak ahşap tutkalı, beyaz tutkal, marangoz tutkalı, okul tutkalı, Elmer tutkal (ABD) veya PVA tutkal olarak adlandırılan yaygın olarak kullanılan bir yapıştırıcı türüdür.

2.2.6.3 VAc Kopolimer Lateksleri

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

VAc'nin de yüksek suda çözünürlüğü daha hidrofobik monomer ile kopolimerizasyonu süresince zorluklara sebebiyet verir. Çünkü kopolimerizasyona katılan monomerlerin polimer ve su fazındaki göreceli konsantrasyonları oldukça farklıdır. Ayrıca VAc, kendinden daha az polar ve daha az reaktif monomerler ile kopolimerizasyonu için özel uygulamalar gerektirir. Bu durumda, çeşitli besleme yöntemleri daha az reaktif monomerler ile gelişigüzel kopolimerizasyon oluşturma mecburiyetini sağlarlar. Örneğin, eş zamanlı monomer ekleme yöntemi uygulaması gerekir. Komonomerler çoğunlukla farklı akışlarla eklenirler. Böylece, komonomerler reaktörde herhangi bir zamanda birlikte olurlar ve bu da, son üründe homojen ve tekdüze kopolimer yapısını kuvvetlendirir. Buna ek olarak, daha etkili bazı başlatıcı sistemleri gerekebilir [6].

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

VAc ile kopolimerleştirilecek monomerin belirlenmesinde ana etken T_g 'dir. Genellikle amaç uygulama alanına da bağlı olarak PVAc'nin T_g değerinden daha düşük bir değere sahip kopolimer elde etmektir. Ancak komonomer seçimi yalnız T_g 'ye bağlı olarak yapılmaz. Diğer birçok özellik de önemlidir. Örneğin; alev geciktirici özellik için vinil klorür, suya karşı direncin artırılması için stiren ve bütül akrilat, yüksek gerilme mukavemeti için stiren ve metil metakrilat, yüksek uzama için bütül akrilat ve bütadien kullanılabilir [2].

2.2.6.4 Maleik Asit Diesterleri-VAc (VAc/DOM) Kopolimerleri

Maleik asit diesterleri bir çiftte bağ, iki ester grubu ve iki alkil zincirine sahiptirler. Yapılarındaki doymamış gruptan dolayı kolaylıkla kopolimerleşme eğilimi gösterirler ancak homopolimerleşmezler. Bu özellikleri ile komonomer olarak kullanılmasının yanı

sıra, sahip olduğu fonksiyonlu gruplar ve farklı uzunluktaki alkil zincirlerinin seçimi ile istenilen özellikte kopolimer üretimine olanak verirler [22],[27].

Maleik asit diesterleri hidrofobik bileşiklerdir ve vinil asetat gibi kısmen suda çözünürlüğü olan bir monomerle kıyaslandıklarında suda çözünürlükleri yoktur denilebilir. Bunun yanı sıra, bu komonomerlerin polimerizasyonu geciktirici etkileri mevcuttur. Vinil asetat ve maleik asit diesterleri arasındaki bu önemli derecedeki farklar, kontrollü bir polimerizasyon gerçekleştirilmesini ve homojen kopolimer taneciklerinin elde edilmesini güçleştirir [9],[41],[42].

DOM kopolimerleri; emülsiyon tipi boyalarda, kâğıt ve tekstil kaplamalarında ve yapıştırıcılarda kullanılır. Emülsiyon tipi boyalarda, neme ve ultraviyole ışığa karşı olan yüksek direncinden dolayı dış cephe uygulamalarında daha uygundur.

2.3 Anorganik Nano Tanecik Katkılı Polimer Esaslı Kompozit Lateksler

Kompozitler, polimer, metal ve seramik gibi maddelerin her birinin en iyi özelliklerinin harmanlanması amacıyla bir araya getirilen iki veya daha fazla farklı maddenin kombinasyonudur. Nanokompozit ise içindeki bileşenlerden en az birinin boyutunun nanometrik (10^{-9} m) olduğu kompozittir [43].

Polimerik nanokompozitler sağladığı avantajlarda standart kompozitlere göre eşsiz bir madde sınıfıdır. Polimer nanokompozitler genellikle daha az anorganik nano tanecik eklenmesiyle, yoğunluk artışı olmaksızın standart polimer kompozitlere göre gelişmiş özelliklere sahiptir. Nanokompozitlerle standart polimer kompozitler arasındaki temel farklar Çizelge 2.5' de verilmiştir. Nanokompozitlerin en önemli özelliklerinden birisi de nano taneciklerle polimer arasındaki geniş yüzeyler arası alandır. Yüzeyler arası alan, değiştirilmiş polimer zinciri mobilitesi tarafından karakterize edilen nano taneciklerle polimer arasında kalan bölgedir. Mikrometre (μ m) ölçeğindeki anorganik taneciklere kıyasla, aynı hacim içerisinde bir milyar kat daha fazla nano tanecik bulunur ve nano taneciklerin yüzey/hacim oranı % 90'a kadar artış gösterir. Ara yüzey, nano tanecikle polimer arasındaki etkileşimin derecesini ve nanokompozitin özelliklerini belirler [44].

Çizelge 2. 5 Nanokompozitlerle standart polimer kompozitler arasındaki farklar

Parametre	Nanokompozitler	Standart Kompozitler
Dispers faz boyutu	5-50 nm	1-1000 µm
Faz dağılımı	Homojen	Çoğunlukla heterojen
Dispers fazın yüklenmesi (% ağırlık)	1-10	30-60
Bileşim	Çoğunlukla polimer ve anorganik nano tanecik içerir.	Polimer, takviye ve bağlantı ajanlarını içerir.
Yoğunluk	İlk durumdaki polimerin yoğunluğuyla hemen hemen aynıdır.	Esas polimerden çok daha yüksektir.
Kararlılık	İlk durumdaki polimere göre çok daha yüksektir.	Esas polimerden biraz yüksektir.
Isısal kararlılığı	İlk durumdaki polimere göre oldukça gelişmiştir.	Esas polimere göre biraz gelişmiştir.

2.3.1 Anorganik Nanotanecikler

Polimer nanokompozitleri meydana getirmek için boyutsal olarak üç farklı tipte anorganik nanotanecik kullanılır. Birinci tip nano tanecikler sadece bir boyutu nanometre (nm) aralığında olan taneciklerdir. Tabakasal yapıda olanları vardır. Kalınlığı genellikle yüz nanometreden küçükken yanal boyutu birkaç yüz nanometre ile mikron aralığında olabilir. **Nanokil** bu sınıf nanotaneciklere örnek gösterilir. İkinci tip nanotaneciklerin iki boyutunda nanometre ölçeğinde iken üçüncü boyutu birkaç yüz nanometreden büyüktür. Uzatılmış bir yapıya sahiptirler ve **karbon nanotüp** ve **nanoselüloz lifler** bu sınıfa aittir. Üçüncü tip nanotanecikler ise üç boyutu da nanometre ölçeğinde bulunan taneciklerdir. **Küresel SiO₂** ve **metal nanotaneciklerin oksitleri** bu sınıfa örnektir. Nanotanecikler ayrıca yüksek en boy oranlı ve düşük en boy

oranlı olmak üzere de iki sınıfa ayrılabilirler. Yüksek en boy oranlı nanotaniclere örnek olarak; heliks, zigzag, çubuk vb. çeşitli şekillerde bulunan nanotüpler ve nanoteller gösterilebilir. Düşük en boy oranlı nanotanicler ise oval, sütun, sarmal, küresel veya kübik şekilde bulunabilirler.

Anorganik maddelerin kaynaşması polimer matrisinin; mekanik, optik, elektriksel ve ısısal özelliklerini de içeren fiziksel özelliklerini önemli ölçüde geliştirir. Nanokompozit lateksleri meydana getirmek için manyetik duyarlılık, elektrik iletkenlik, katalitik aktivite veya elektroaktivite gibi özelliklere sahip Fe_3O_4 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 , CdS ve SiO_2 gibi nanotanicler kullanılır [45].

2.3.1.1 Silika

Aerosil maddesi ilk olarak 1942 yılında Almanya'nın Frankfurt şehrinde Degussa kimyevi maddeler firması tarafından AEROSIL adı altında üretildi. Ham maddesi camın, kumun, kuvarsın da özünü teşkil eden SiO_2 'dir.

Çizelge 2.6 Silikanın özellikleri

Adı	Silikondioksit
Diğer adları	Silika, Silika Dioksit, Silisik Anhidrit
Ticari ismi	Aerosil 200
Erime noktası	1610 °C
Kaynama noktası	>100 °C(lit.)
Yoğunluğu (gcm^{-3})	2.6
Molekül ağırlığı (gmol^{-1})	60.08
Moleküler formülü	SiO_2

Aerosil-200, 200 m^2/g spesifik bir yüzeye sahip hidrofilik dumanlı bir silikadır. Aerosil yaklaşık 1000°C sıcaklıkta, O_2 ve H_2 gazlarının alevi içinde silisyum tetraklorürün (SiO_4)

hidroliz edilmesi ile elde edilir. Elde edilen SiO_2 kar taneleri şeklindedir. Dıştan bakıldığında, ince ve yumuşak olan bir avuç kar görünümündedir. Koloidal silikon dioksitin partikül büyüklüğü 15 nm, % 4 sulu dispersiyonun pH'ı 3.5–4.4, yoğunluğu 0.029-0.042 g/cm³ arasında değişmektedir. Alkali hidroksitin sıcak çözeltisinde çözünmekte, organik çözücülerde, suda ve asitte çözünmemektedir. Koloidal silikon dioksitin spesifik yüzey alanı 200–400 m²/g arasında değişmektedir.

Genel olarak koyulaştırma ve kuvvetlendirme için kullanılır. Boyalar ve kaplamalar, doymamış poliester reçineleri, tabaka haline getirilmiş ve jel örtüler, HTV ve RTV-2K silikon kauçuk, yapıştırıcılar ve kapayıcılar, baskı mürekkepleri, yapışık bileşikler ve jeller, bitki koruma, gıda ve kozmetiklerde kullanılır. Bu toz ve türevleri başka maddelerle birleştirilerek daha çok araba sanayi, ilaç sanayi, kâğıt-mürekkep sanayi, ve uçak sanayiinde kullanılmaktadır [4]. Yakın zamanlara kadar sadece kum ve camın ham maddesi olarak bilinen SiO_2 bugün değişik alanlarda kullanılmaktadır. Aşağıda en önemli kullanım alanlarından bazıları özetlenmiştir:

- Sıvı sistemlerin koyulaştırılması, onlarda yapı değişikliği meydana getirerek, viskozitenin ayarlanması.
- Dış dolgusu ve karton gibi katı sistemlerde sertleşmenin sağlanması.
- Tozlara depolanabilme ve serbest akış kararlılığı verilmesi (yangın söndürme aletlerinde, sofr tuzlarında, plastik tozlarında, toz boyalarda olduğu gibi).
- Lastik, plastik gibi esnek maddelerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi.
- Katalizör (reaksiyon hızını arttırıcı maddelere kolay çözünme özelliğinin kazandırılması).
- Malzemelerin elektriki özelliklerinin kullanışlı hale getirilmesi (Kablo hatlarının yalıtkanlığının arttırılmamsı gibi).

1000°C'ye varan yüksek sıcaklıklarda ve çok düşük sıcaklıklarda ısı yalıtımı için kullanılması açısından Aerosil çok zayıf bir ısı iletkenidir. Hiçbir malzemenin ısı iletkenliği Aerosil kadar düşük olmadığı için Californiya Üniversitesinden Prof. Dr. C.L. Tien tarafından ısı iletkenliği teorik olarak sıfır kabul edilmiştir [47]. Boru hatlarında, güç santrallerinde, gemilerde, konutlarda izolasyon amacıyla kullanımı oldukça başarılı

sonuçlar vermiştir. Soğuk hava depolarında poliüretanın ve yüksek sıcaklıklarda çalıştırılan fırınlarda amyanın yerini almıştır. Uak sanayiinde ise değişik şekillerde denenmiştir. Meselâ, uak dış yüzeyinin yapısı itibariyle çok farklı sıcaklıklara maruz kalmaktadır. Aerosil muhtevalı dış yüzey kaplamalardan iyi sonuçlar alınmıştır. Yeni bir saha olarak uzay çalışmalarındaki kullanım ise henüz denenmektedir. Yüksek zgl yüzey alanına bağlı olarak, kayda değer miktarda sıvıyı ve nemi emerler. Meyva özlerinde, kınada, ilaçlarda, vitamin türevlerinde ve neme hassas elektronik cihazların korunmasında bu amaçla kullanılmaktadır. Parlaklığı arttırıcı eleman olarak vernikte, cilada, matbaa mrekkebinde, araba boyalarında kullanılmaktadır. Yerküreyi kaplayan kum tanelerinin çoğu silika yapısındadır. Farklı boyutlardaki silika partikülleri ilgili nc bileşikler tarafından hazırlanır. Genellikle farklı morfoloji ve boyutlarda nanotanecikleri hazırlamak için tetraetoksisilan (TEOS) nc olarak kullanılır. Kullanılan nc kaynaklar doğada bulunma miktarlarına göre aşağıda sıralanmıştır.



Nano boyutlu silika hazırlamak için iki yöntem vardır. Bunlardan biri kuru metot (gaz faz metodu) diğeri ise yaş metotdur. Kuru ve yaş metotlardaki tanecik boyutları tamamen farklıdır. Kuru metotla daha küçük tanecik boyutlu (40 nm den az) silika elde edilir. Günümüzde silika başlıca kaplama, mühendislik plastikleri, araba lastikleri ve elektronik bileşenleri gibi birçok alanda kullanılır.

Son yıllarda fiziksel özellikleri özel amaçlar için geliştirilmiş kompozit lateks tanecikleri, endüstriyel anlamda büyük ilgi görmektedir. Bu çok bileşenli, homojen olmayan tanecik yapılarının formülasyonu, rastgele olmuş kopolimerlerden veya polimer karışımlarının özelliklerinden farklı olarak, çok yönlü bir madde sınıfı yaratır [3].

Nanotanecikleri polimerde dispersiye etmenin genel olarak üç yolu vardır. Birincisi, polimeri ve nanotanecikleri ayrı fazlar olarak **fiziksel karıştırmadır**. İkincisi, **in situ sol-gel** procestir. Üçüncüsü ise, nanotaneciklerin varlığında in situ polimerizasyon yapmaktadır [46].

2.3.2 Nano Kompozitlerin Hazırlanma Yöntemleri

2.3.2.1 Fiziksel Karıştırma (Blending)

Fiziksel karıştırma metodları genellikle iki şekilde sınıflandırılır: **direkt karıştırma** ve **çözelti halinde karıştırma**. Anorganik nano taneciğin polimer matrisine doğrudan katılarak karıştırılması şeklinde uygulanan metot direk karıştırma yöntemidir. Çözelti halinde karıştırmada ise polimer ve nanotanecek bir çözelti haline getirilir veya dispersiye edilir. Çözücünün ortamdan uzaklaştırılması ile standart teknikler uygulanır [46].

2.3.2.2 In Situ Sol-Jel Proses

Kompozitlerin sol-jel prosesi ile hazırlanması son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Genel olarak proses sistemin, çoğunlukla koloidal olan sıvı bir sol (solution/çözelti) fazından, katı bir jel fazına geçişini ifade eder. Sol-jel polimerizasyonu; homojenliği, oluşturulan jelin saflığı, düşük maliyeti ve gerektirdiği düşük sıcaklık ile karakterize edilir [48].

2.3.2.3 In Situ Polimerizasyonu

Son zamanlarda polimer taneciklerinin farklı alanlarda kullanımının genişlemesini mümkün kılan, anorganik bir kabukla sarılmış organik polimerik çekirdeklerin hazırlanması büyük ilgi görmektedir.

In situ polimerizasyonda nano boyutlu tanecikler, monomer veya monomer çözeltisinde dispersiye edilir ve oluşan karışım standart polimerizasyon metodlarıyla polimerize edilir. In situ polimerizasyonundaki önemli nokta, nanotaneceğin monomerde iyi dispersiye edilmesidir. Bu metotla ayrıca polimeri nanotanecek yüzeyine aşılacak da mümkündür. Bu şekilde nanotaneceğin (veya polimerin) çekirdek, polimerin (veya nanotaneceğin) kabuk olduğu yapılar elde edilebilmektedir [46].

MATERYAL VE YÖNTEMLER

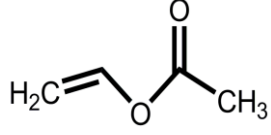
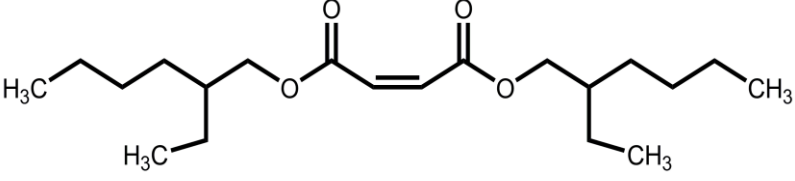
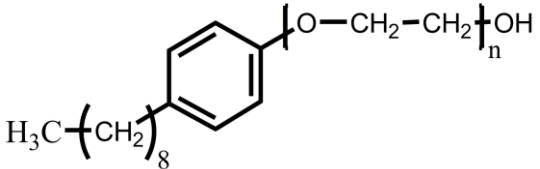
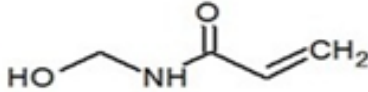
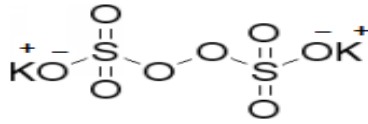
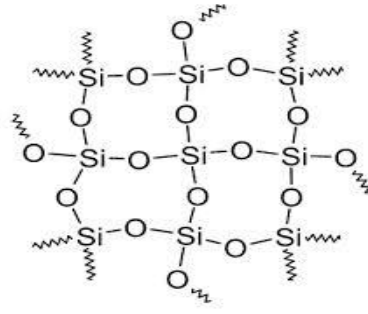
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan vinil asetat (VAc) ve dioktil maleat (DOM) monomerleri Plastifay A.Ş. firmasından temin edildi. Reaktif surfaktan olarak kullanılan oligomerik N-metilol akrilamid (o-NMA, ağırlıkça % 48'lik sulu çözelti) ve noniyonik emülgatörler, 10 etoksilatlı nonilfenol (NP 10) ve 30 etoksilatlı nonilfenol (NP 30) Elsan Elyaf A.Ş. firması tarafından sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılan potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) ve polimerizasyon çözeltisinin pH'ını ayarlamak için kullanılan sodyum bikarbonat (Na_2CO_3) Merck firmasının ürünleridir. Kompozit latekslerin hazırlanması için kullanılan silika (Aerosil 200) Evonik firmasından temin edildi. Bileşenlerin tamamı, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın direkt olarak kullanıldı. Çalışmaların tamamı deiyonize su ile gerçekleştirildi. Polimerizasyonda kullanılan monomerlerin, emülgatör ve reaktif surfaktanın kimyasal yapıları Çizelge 3.1' de verildi.

3.2 Polimerizasyon Düzeneği

Polimerizasyon reaksiyonları, pyreks camdan yapılmış 1 litre iç hacime sahip çift cidarlı silindirik hazne ve beş girişli kapaktan oluşan reaktörde gerçekleştirildi. Reaktör merkezindeki giriş kısmına paslanmaz çelikten yapılmış, yarım ay şeklinde karıştırıcı uç takılı IKA marka RW 20 model bir dijital mekanik karıştırıcı ve girişlerden birine reaksiyon ortamından monomer ve suyun buharlaşmasını önlemek ve geri kazanılmasını sağlamak için geri soğutucu yerleştirildi.

Çizelge 3. 1 Polimerizasyon bileşenleri

Adı	Şekli
Vinil Asetat	
Dioktil Maleat	
(n = 10,30) etoksilatlı nonilfenol	
o-NMA	
K ₂ S ₂ O ₈	
SiO ₂	

Diğer iki girişe ise reaksiyon ortamına başlatıcı çözeltisi ve ön emülsiyon ilavesine yardımcı olması için iki adaptör takıldı. Bu ilaveler Watson Marlow SCI marka 323E/D model peristaltik pompa ile gerçekleştirildi. Reaktörü ısıtma ve aşırı ısınma sonrası soğuk su girişiyle soğutma işlemi, hassasiyeti ± 1 °C olan Julabo Mc marka dijital olarak kontrol edilebilen termostatlı ve sirkülatörlü su banyosu ile yapıldı. Kullanılan düzenek Şekil 3.1’de gösterildi.



Şekil 3.1 Polimerizasyon düzeneği

3.3 Vinil Asetat-Dioktil Maleat Kopolimer Latekslerinin Sentezi

Emülsiyon kopolimerizasyonları yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile vinil asetat monomerinin komonomer olarak maleik anhidrit diesterleri olan dioktil maleat kullanılarak gerçekleştirildi. Kopolimer latekslerin özellikleri üzerine monomer oranları değiştirilerek beş farklı seride kopolimerizasyonlar yapıldı.

3.3.1 Monomer Oranı Değiştirilerek Poli (Vinil Asetat-Ko-Dioktil Maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi

Poli (vinil asetat-ko-dioktil maleat) latekslerinin sentezlenmesi için kullanılan emülsiyon kopolimerizasyonu reçetesine bir örnek Çizelge 3.2’de verildi. Tüm polimerizasyonlarda bileşenlerin ağırlıkça % 45’i katı madde olacak şekilde 500 g toplam ağırlık ile çalışıldı.

Çizelge 3. 2 Örnek polimerizasyon reçetesi

Polimerizasyon Bileşenleri	Ağırlıkça (%)
Monomer	39.68
Toplam Emülgatör	3.25
Reaktif Surfaktan	1.70
Başlatıcı	0.26
NaHCO ₃	0.11
Deiyonize Su	55.00
Toplam	100.00

VAc ve DOM monomerlerinin kopolimerizasyonu yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile gerçekleştirildi. Bu proste reaksiyon ortamı ön emülsiyon ve reaktör olmak üzere iki ana kısımdan oluşur ve polimerizasyon bileşenlerinin bu iki kısımdaki dağılımları söz konusudur. Toplam monomer miktarının ağırlıkça % 10’u başlangıçta reaktörde ve % 90’u ön emülsiyonda olacak şekilde kullanıldı. Toplam emülgatör miktarı ağırlıkça eşit miktarda NP 10 ve NP 30 alınarak oluşturuldu. Toplam emülgatör miktarının ağırlıkça % 25’i reaktöre % 75’i ön emülsiyona alındı. Bu deney serisinde o-NMA reaktif surfaktanının % 50’si reaktörde % 50’si ön emülsiyonda yer aldı. Kopolimer latekslerin sentezi aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulanarak gerçekleştirildi:

- 1. Ön emülsiyonun hazırlanması:** Toplam monomer miktarının ağırlıkça % 90'ı, toplam emülgatör miktarının % 75'i, o-NMA'nın %50'si ve 70 g su 600 mL hacimli bir behere konuldu. Bu karışım, dijital mekanik karıştırıcı ile 600 devir/dak. sabit karıştırma hızında 30-40 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süreçte faz ayrımı olmaksızın kararlı ön emülsiyonun oluşumu sağlandı.
- 2. Reaktör bileşimi:** Toplam monomer miktarının ağırlıkça % 10'u, toplam emülgatör miktarının % 25'i, o-NMA'nın %50'si, NaHCO_3 'ün tamamı ve 112 g su reaktöre konuldu.
- 3.** Reaktördeki karışım, 120 devir/dak. karıştırma hızında sıcaklık 65°C 'ye ulaşana kadar karıştırıldı.
- 4.** Reaktör bileşimi 65°C 'ye ulaştığında toplam başlatıcının % 10'unu içeren sulu çözelti (0.65 g potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 9.6 g su içinde çözülerek hazırlanan) reaktöre ilave edilerek reaksiyon başlatılmış oldu.
- 5.** Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra sıcaklık 70°C 'ye çıkartıldı.
- 6.** Reaksiyonun başlangıcından 1. saat sonuna kadar reaktördeki karışımın, 70°C 'de ve 120 devir/dak. sabit karıştırma hızında karıştırılmasına devam edilerek çekirdeklenme reaksiyonu gerçekleştirildi.
- 7.** Birinci saatin sonunda, hazırlanan ön emülsiyonun ve toplam başlatıcının % 90'nını içeren sulu çözeltinin (75.4 g su içinde 1.08 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ çözülerek hazırlanan) reaktör ortamına ilavesi başlatıldı. Besleme periyodu, besleme hızları ön emülsiyonun 1 mL/dak. ve başlatıcı çözeltisinin 0.25 mL/dak. olacak şekilde 5 saat süreyle 220 devir/dak. karıştırma hızında gerçekleştirildi.
- 8.** Altıncı saat sonunda reaksiyon sıcaklığı 80°C 'ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta reaktöre 8 g suda çözülen 0.12 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (kullanılan toplam başlatıcının % 10'u kadar) ilave edildi. Bir saat daha bu sıcaklıkta reaksiyon devam ettirildikten sonra 7. saat sonunda polimerizasyon sonlandırıldı.
- 9.** Polimerizasyonun sonlandırılması, reaktörün içindeki sıcaklık 30°C oluncaya kadar reaktör ceketinden sirkülasyonlu su banyosu yardımıyla soğuk su geçişi yapılarak gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda elde edilen süt görünümlü lateks, reaksiyonun bitiminde cam kavanozlara alındı.

VAc ve DOM monomerlerinin oranları (VAc/DOM; 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) değiştirilerek 5 farklı kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen latekslere doğrudan karıştırma yöntemiyle silika eklendi.

3.3.1.1 Kopolimer Bileşiminde VAc'nin DOM'a Ağırlıkça Oranı (VAc/DOM) Değiştirilerek Poli (Vinil Asetat-Ko-Dioktil Maleat) Latekslerinin Sentezlenmesi

Bu deney grubunda, toplam monomer miktarı değiştirilmeksizin komonomer bileşimindeki VAc/DOM ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40 ve 80/20 olacak şekilde değiştirilerek toplam 5 farklı kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Tüm kopolimerizasyonlar, toplam monomer miktarının ağırlıkça % 10'unun reaktörde % 90'nının ön emülsiyonda, toplam emülgatör miktarı ağırlıkça % 3.25 ve bu miktarın % 25'inin reaktörde % 75'inin ön emülsiyonda olduğu koşullarda gerçekleştirildi. Bu deney serisinde, reaktördeki başlangıç başlatıcı ve başlangıç reaktif surfaktan miktarları toplam miktarlarının ağırlıkça % 50'si olacak şekilde kullanıldı. Bu seride reaksiyon 70°C'de başlatıldı. Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra sıcaklık 75°C'ye çıkartıldı. 1. saat sonuna kadar reaktördeki karışımın 75°C'de ve 120 devir/dak. sabit karıştırma hızında karıştırılmasına devam edildi. 1. saatin sonunda sıcaklık 80°C'ye çıkartılarak 5 saatlik besleme periyodu bu sıcaklıkta ve 220 devir/dak. karıştırma hızında gerçekleştirildi. 6. saat sonunda reaksiyon sıcaklığı 85°C'a çıkartılarak reaksiyon 1 saat daha sürdürüldü.

3.3.1.2 Poli (Vinil Asetat-Ko-Dioktil Maleat)/SiO₂ Kompozit Latekslerinin ve Filmlerinin Hazırlanması

Deneyde lateksleri silika ile kompozit haline getirmek için Hielscher marka UP100H model, 200-240 voltaj, 1 A akım ve 50/60 Hz. frekansla çalışan ultrasonik işlemci kullanıldı. Elde edilen sentetik latekslere % 0.5 ve en iyi sonuç veren iki lateks örneğine % 0.1, % 0.2, % 0.3, % 0.4, % 0.5 oranlarında silika direkt karıştırma metodu ile katıldı. Latekslerden 50 mL ayrılıp içlerine belirlenen yüzdelerde silika katıldı. Öncelikle magnetik karıştırıcıyla 5 dak. sonra 20 dak. homojenizatörle karıştırılıp en son 24 saat

magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yaklaşık 10 mL kadar lateks cam petri kabına dökülerek 24 saat 40°C’ de kurutularak film oluşturuldu.

3.4 Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri, Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı

Gereçler

Beş farklı monomer oranında sentezlenen VAc-DOM kopolimer lateksleri, bu sentezlenen latekslere farklı oranlarda doğrudan silika katılarak elde edilen kompozit lateksler ve bunların filmlerinin özelliklerinin incelenmesinde çok sayıda karakterizasyon yöntemi uygulandı. Bu yöntemlerde kullanılan cihaz ve yardımcı gereçler aşağıda ayrıntılı olarak verildi.

3.4.1 Kopolimer Latekslerin Karakterizasyonu

3.4.1.1 Polimerizasyon Veriminin Belirlenmesi

Latekslerin katı madde miktarlarının belirlenmesinde gravimetrik analiz yöntemi kullanıldı. Tartımlar 0.1 mg hassasiyetle GEC AVERY marka elektronik terazide yapıldı. Latekslerin kurutma işlemlerinde 25-250 °C (± 2 °C) aralığında çalışan Elektromag marka M 420 P model hava sirkülatörlü etüv kullanıldı. Kopolimer latekslerin teorik katı madde miktarları (TKM) % 45’dir ve bu değer emülsiyon polimerizasyon bileşiminde yer alan bileşenlerin ağırlıkça % oranları kullanılarak hesaplandı. Kopolimer latekslerin deneysel katı madde miktarlarının belirlenebilmesi için, alüminyum folyodan küçük kaplar yapılarak daraları alındı. Darası alınmış bu kaplar içerisine yaklaşık 1.5 g lateks tartıldıktan (m_1) sonra (105 ± 2) °C’deki etüve koyulup 2 saat tutularak suyun tamamının buharlaşması sağlandı. Alüminyum kaplardaki örnekler desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tekrar tartıldı (m_2). Herbir lateksin katı madde miktarı 3 örnek ile yapıp, bulunan değerlerin ortalaması alındı. Tartım sonuçlarına göre herbir lateksin deneysel katı madde miktarı (%) Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplandı.

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

% Verim değerleri lateksler için hesaplanan teorik ve deneysel katı madde miktarlarının Eşitlik 3.2'de kullanılmasıyla bulundu.

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

3.4.1.2 Tane Boyutu ve Tane Boyut Dağılımı

Elde edilen kopolimer lateks ve bu kopolimerlerin kompozit latekslerinin tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımlarının belirlenmesinde, dinamik ışık saçılması (DLS) yöntemi ile ölçüm yapan 90 Plus/BI-MAS (Brookhaven Instruments Corporation, USA) model cihaz kullanıldı. 2 nm-3 µm boyut aralığında ölçüm yapan bu cihaz, 90° saçılma açısında sabitlenmiş, 660 nm dalgaboyunda ve 15 mW gücünde bir laser ışık kaynağı içermektedir. Ölçümler 25°C'de ve ağırlıkça (4g/L) 1:250 oranında seyreltilmiş lateks örnekleri ile gerçekleştirildi.

3.4.1.3 Brookfield Viskozitesi

Kopolimer latekslerin ve bu latekslerin kompozitlerinin viskozite ölçümleri, 0.3-100 devir/dak. dönme hızı aralığında ölçüm yapabilen LV2 numaralı millere (spindle) sahip Brookfield marka LVDV-II+ model programlanabilir viskozimetre ile oda sıcaklığında yapıldı.

3.4.1.4 Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilim ölçümleri platin halka takılı KSV marka Sigma 701 model du Nouy Gerilim ölçer kullanılarak oda sıcaklığında yapıldı.

3.4.1.5 Zeta Potansiyeli

Kopolimer lateks taneciklerinin ve kompozitlerinin zeta (ξ) potansiyellerini ölçmek için; polimerizasyon sonrasında elde edilen kopolimer lateks ve kompozit lateksler ağırlıkça 1:250 oranında seyreltilerek 1 gece ultrasonik banyoda tutuldu. ξ potansiyeli analizleri, Brookhaven marka 90 Plus/BI-MAS model cihaz ile Zeta PLUS modunda 25°C'de

gerçekleştirildi. ξ potansiyeli değerleri, Smoluchowski modeline göre hesaplanıp 10 okumanın ortalaması alınarak elde edildi.

3.4.2 Kopolimer Filmlerin Karakterizasyonu

3.4.2.1 Kopolimer Filmlerin Hazırlanması

Kopolimer lateksler, cam petri kaplarına dökülerek 24 saat 40°C'deki etüvde latekslerin tüm suyu uzaklaşıp film oluşumu tamamlanana kadar bekletildi. Film oluşumu tamamlandıktan sonra petri yüzeyinde elde edilen filmler analizlerde kullanıldı.

3.4.2.2 Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR-ATR)

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

3.4.2.3 Camsı Geçiş Sıcaklığı

Kopolimer filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları, T_g Seiko marka SIIDSC 7020 expar model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile ölçüldü. Ölçümler azot atmosferi altında 10°C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirildi.

3.4.2.4 Temas Açısı

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

3.4.3 Kopolimer Filmlerin Yapışma Özellikleri

3.4.3.1 180° Soyulma Testi

Bu test BS EN 1939:2003 standartlarına göre yapıldı. Bu test için test kağıdı (80g 1. Kalite kağıt) ve polipropilen film numuneleri, $(25 \pm 0,5)$ mm genişliğinde, (200 ± 1) mm uzunluğunda kesildi ve 60 μ m kalınlığında yapıştırıcı ile kaplandı. Filmler kuruması için 2 saat 40’’deki etüvde bekletildi ve üzerleri koruyucu kağıtlarla kaplandı. En az 2 saat test edilecek ortamda bekletilen numunelerin üzerindeki koruyucu kağıtlar çıkarılarak; kağıt örnekler aynı cins kağıtlar üzerine film örnekler ise cam plakalar üzerine yapıştırıldı. Numuneler Zwick marka Z1.0 model mekanik çekme cihazının alt ve üst çenelerine tutturuldu. Üst çene 120 m/s lik hızla çekilerek test kağıdı ve polipropilen filmlerin yapıştırıldıkları yüzeyden soyulması için gereken kuvvet ölçüldü. Herbir örnek için 5 deneme yapıldı ve ortalama değerler alındı.

3.4.3.2 Loop Tack Testi

Bu test BS EN 1719:1999 standardına göre yapıldı. Bu test için kağıt ve polipropilen film numuneleri $(25 \pm 0,5)$ mm genişliğinde, (175 ± 2) mm uzunluğunda kesildi ve 60 μ m kalınlığında film ile kaplandı. Filmler kuruması için 2 saat 40’’deki etüvde bekletildi ve üzerleri koruyucu kağıtlarla kaplandı. En az 2 saat test edilecek ortamda bekletilen numunelerin üzerindeki koruyucu kağıtlar çıkarıldı ve yapışkan kısımları dış tarafa yönelecek şekilde bir döngü şerit haline getirildi. Döngü kısmı serbestçe asılı kalacak şekilde, şeridin birleştirilen uçları Zwick marka Z1.0 model mekanik çekme cihazının üst çenesine tutturuldu. Alt çeneye boyutları 30mmx30mmx3,0mm olan cam plaka yerleştirildi. Numunenin ölçümü için üst çene 5 mm/s lik bir hızla yapışkan şerit cam plakayla yaklaşık 25mmx25mm temas edene kadar aşağı indirildi ve cihazın yönü ters çevrilerek aynı hızla yukarı doğru hareket ettirildi. Üst yüzeyi yapıştırıcı kaplı filmin plakadan tamamen ayrılması için gerekli olan maksimum kuvvet ölçüldü. Herbir numune için 5 deneme yapıldı ve ortalama değer alındı.

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile vinil asetat monomeri bir maleik anhidrit diesteri olan dioktil maleat ile kopolimerleştirildi. Katı madde miktarı ağırlıkça % 45 olan bu kopolimerizasyonlarda VAc ve DOM monomerlerinin ağırlıkça oranları (VAc/DOM) değiştirilerek bir seri polimerizasyon yapıldı.

VAc'nin kararlı bir dispersiyon oluşturması için en uygun HLB değer aralığı 14.5-17.5 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada da HLB değeri 17.10 olan NP 30 ve HLB değeri 13.20 olan NP 10'un ağırlıkça eşit miktarlarda alındığı HLB değeri 15.15 olan emülgatör karışımı kullanıldı. Başlatıcı olarak, suda çözünen bir termal başlatıcı olan potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) tüm polimerizasyonlarda sabit konsantrasyonda (ağırlıkça % 0.24) kullanıldı. Reaktif surfaktan olarak o-NMA kullanıldı. Kopolimerizasyonlar ağırlıkça % 0.11 $NaHCO_3$ ilavesiyle pH'ı 4.50 – 5.00 olan reaksiyon ortamında gerçekleştirildi. Farklı monomer oranlarında sentezlenen VAc/DOM lateksleri Çizelge 4.1'de verildi.

Çizelge 4.1 Latekslere verilen isimler

Lateks Adı	VAc/DOM Oranı
A1	20/80
A2	40/60
A3	50/50
A4	60/40
A5	80/20

VAc/DOM kopolimer latekslerine çeşitli oranlarda silika direkt karıştırma yöntemi ile katılarak kompozit lateksler elde edildi. Kompozitler, lateks miktarının ağırlıkça %0.1, %0.2, %0.3, %0.4, %0.5'i oranında silika alınarak hazırlandı. Sentezlenen latekslere, bu latekslerden elde edilen filmlere ve silika içeren kompozit yapılara farklı karakterizasyon yöntemleri uygulandı.

4.1 Polimerizasyon Verimindeki Değişim

Farklı VAc/DOM oranlarında ve ağırlıkça % 45 teorik katı madde miktarında sentezlenen VAc/DOM kopolimer latekslerinin deneysel katı madde miktarları ve polimerizasyon verimleri Çizelge 4.2'de verildi.

Çizelge 4.2 VAc/DOM kopolimer latekslerinin deneysel katı madde miktarları ve % dönüşüm değerleri

Lateks	Teorik Katı Madde Miktarı (%)	Deneysel Katı Madde Miktarı (%)	% Dönüşüm
A1 (20/80)	45	33	75
A2 (40/60)	45	43	97
A3 (50/50)	45	38	84
A4 (60/40)	45	39	93
A5 (80/20)	45	33	74

Beş farklı polimerizasyondan meydana gelen bu deney serisinde monomer oranının reaksiyon veriminde etkili olduğu; VAc/DOM oranı 20/80, 50/50 ve 80/20 olduğunda polimerizasyon dönüşümlerinin düşük, 40/60 ve 60/40 olduğunda ise polimerizasyon dönüşümlerinin yüksek olduğu ve en iyi dönüşüm oranının 40/60 VAc/DOM polimerizasyonunda gerçekleştiği gözlemlendi.

4.2 Kopolimer ve Kompozit Lateklere Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri

4.2.1 Brookfield Viskozitesi

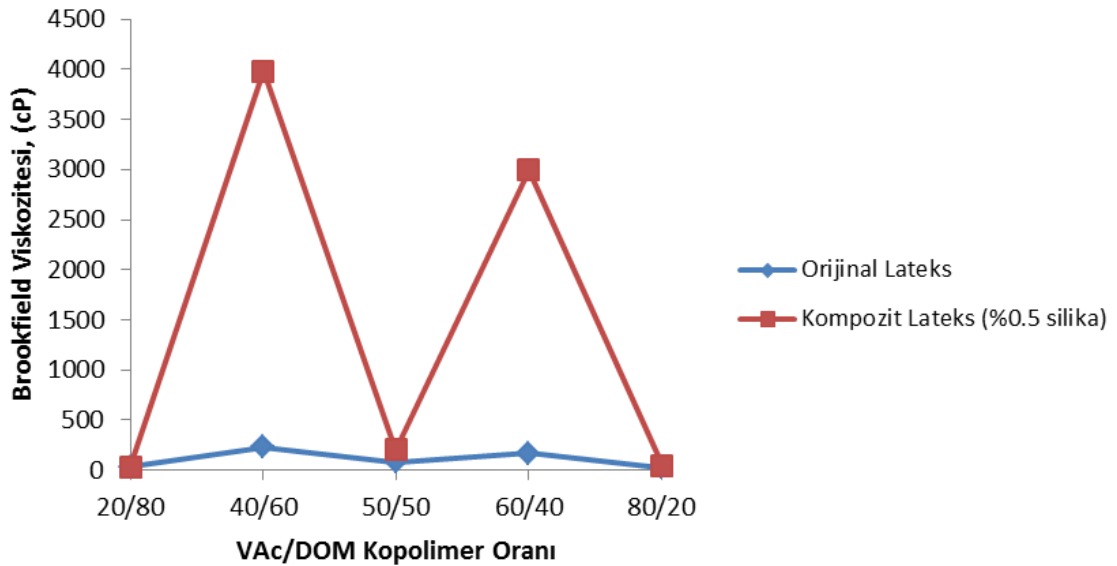
Viskozite bir akışkanın, yüzey gerilimi altında deforme olmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Emülsiyon polimerlerinin viskozitesi katı madde içeriğine bağlıdır ve tanecik boyut dağılımından son derece etkilenir. Latekslerin reolojik ve akışkan özelliklerini belirlemek ve endüstriyel uygulamalarda kullanımlarını belirlemek için farklı viskozimetrelerle ve 25°C'de viskoziteleri ölçülür. Sentetik latekslerin viskoziteleri çoğunlukla Brookfield viskozimetresi gibi dönen silindir viskozimetreleriyle ölçülür. Brookfield viskozimetresi sınırlı hassasiyete sahip olup; sıcaklık değişimi veya sıcaklık değişimine bağlı olarak Newtonian olmayan akışkanın (lateks) davranışında meydana gelen değişiklik viskozite ölçümlerinde sürekli olarak farklılık meydana getirmektedir. Ölçümler, aynı mil ile sabit sıcaklık ve sabit dönme hızında yapılmalıdır [6].

Beş farklı monomer oranında sentezlenen kopolimer latekslerin ve kompozitlerin viskoziteleri, LV2 numaralı mil takılı Brookfield DV-II+ Pro viskozimetresi kullanılarak 25±1°C'de 20 devir/dak. karıştırma hızında ölçüldü.

Çizelge 4.3 Farklı monomer oranlarındaki VAc/DOM kopolimer ve kompozit latekslerinin viskozite ölçümleri

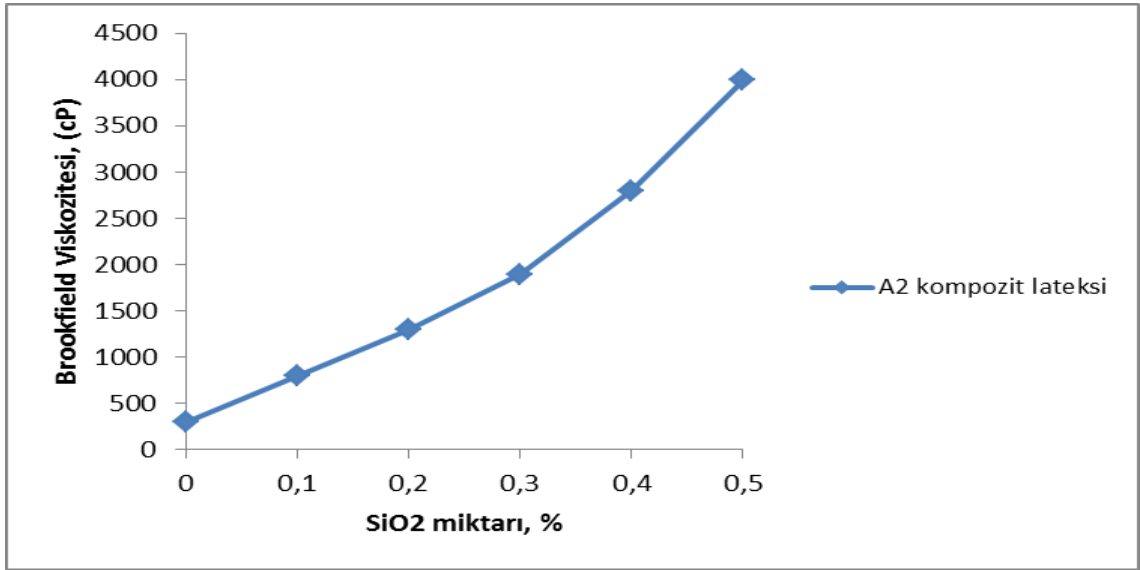
Lateks	Lateks Brookfield Viskozitesi (cP)	Kompozit Lateks (% 0.5 Silikalı) Brookfield Viskozitesi (cP)
A1 (20/80)	38.7	59.9
A2 (40/60)	263.5	3957
A3 (50/50)	91.1	214.2
A4 (60/40)	192.7	2916
A5 (80/20)	28.1	45.4

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi kopolimer latekslerin viskozite değerleri monomer oranının değişimiyle % dönüşümde de olduğu gibi büyük farklılıklar gösterdi. Viskozite değerleri 38.7, 91.1 ve 28.1 cP olan A1, A3 ve A5 nolu kopolimer lateksleri yapıştırıcı uygulamasında zorluk çıkaracak düşük viskozite değerlerine sahiptir. A2 ve A4 nolu latekslerin viskozite değerleri ise sırasıyla 263.5 ve 192.7 cP olarak ölçüldü. Anorganik yapıdaki taneciklerin kopolimer latekslerin viskozite değerleri üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla latekslere % 0.5 oranında silika eklendi. Şekil 4.1’deki viskozite değişim sonuçlarına bakıldığında; A1, A3 ve A5 nolu kompozit latekslerde silika ilavesinin viskoziteyi önemli derecede arttırmadığı, A2 ve A4 nolu latekslerde ise en yüksek viskozite değişimine neden olduğu gözlemlendi.



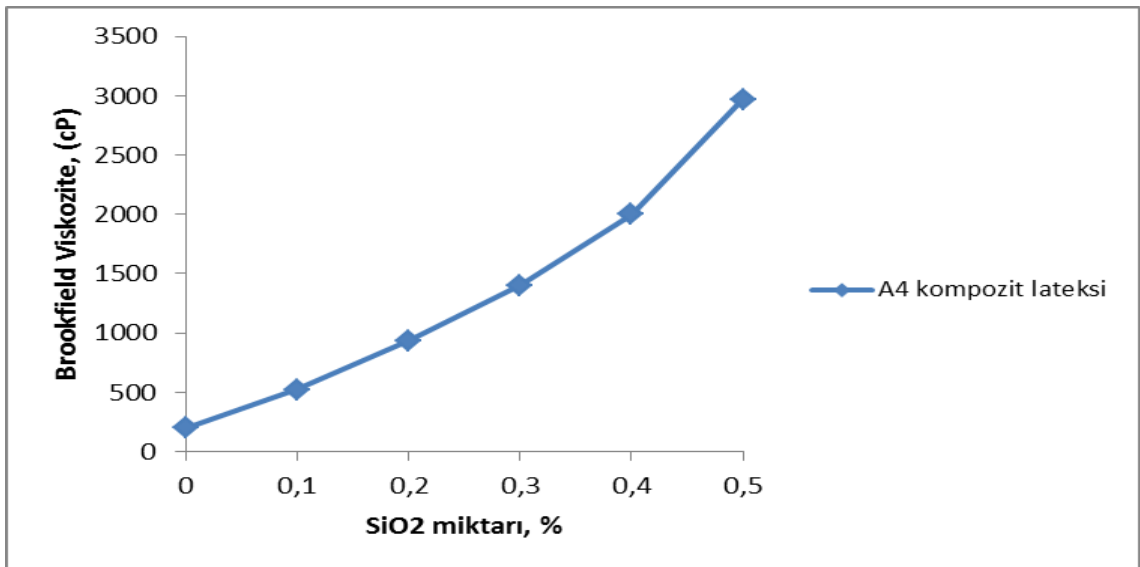
Şekil 4. 1 Farklı monomer oranlarındaki kopolimer ve kompozit latekslerin viskoziteleri

Silika miktarının kopolimer latekslerin viskozite değerleri üzerindeki etkisini belirleyebilmek amacıyla viskozite ve % dönüşüm değerleri yüksek çıkan A2 ve A4 latekslerine beş farklı oranda silika katıldı. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilen kompozit latekslerin viskozite değerlerindeki değişimlere bakıldığında beklenildiği gibi eklenen silika miktarı ile doğru orantılı bir şekilde viskozitelerin de arttığı gözlemlendi.



Şekil 4.2 A2 Kompozit latekslerinin viskozitesinin SiO₂ miktarı ile değişimi

Silika içermeyen ve çeşitli oranlarda silika içeren A2 latekslerinin viskozite değerlerinin 263.5 cP ile 3957 cP arasında, A4 latekslerinin viskozite değerlerinin ise 192.7 cP ile 2916 cP arasında değiştiği görüldü. Her iki latekste de anorganik tanecik varlığının viskozite değerlerini doğrusal bir şekilde arttırdığı gözlemlendi. A2 lateksi için en yüksek viskozite artışı % 0.4 ve % 0.5 silika içeren kompozit latekslerde görülürken A4 lateksi için % 0.5 silika içeren kompozit lateksin en yüksek viskozite değerine sahip olduğu belirlendi.



Şekil 4.3 A4 Kompozit latekslerin viskozitelerinin SiO₂ miktarı ile değişimi

Kopolimer lateklere fiziksel karıştırma yöntemi ile anorganik silika taneciklerinin katılması sonucu bu yapılar arasında zayıf fiziksel etkileşimler meydana gelmektedir. Polimerik tanecikler arasına anorganik taneciklerin yerleşmesinden dolayı kompozit latekslerin viskozitesinde artış gözlenir.

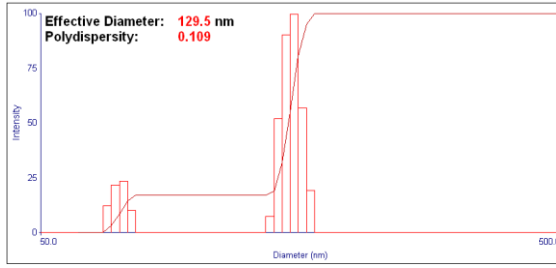
Ayrıca hidrofilik silika taneciklerinin lateks ortamına eklenmesi sonucu silika tanecikleri üzerindeki polar hidroksi grupları ile yapıdaki su molekülleri arasında meydana gelen hidrojen bağlarından dolayı silika tanecikleri şişmekte ve bu da viskozite artışına neden olmaktadır. Ayrıca silika taneciklerinin varlığı polimer zincirlerinin hareketliliğini azalttığından dolayı silika miktarının artması ile yapının akıcılığı azalmakta ve beklenildiği gibi viskozitesi artmaktadır.

4.2.2 Tanecik Boyutu ve Tane Boyut Dağılımı

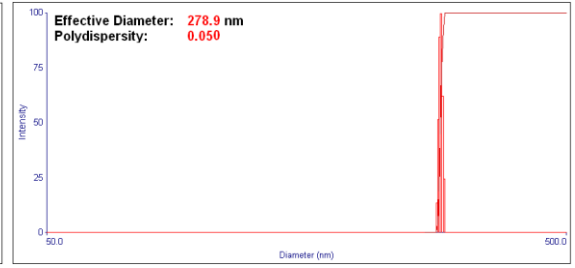
Tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı; bir emülsiyonun işlenebilirliğini, uygulama alanlarını, emülsiyon kararlılığını, koagülasyon oluşumunu, opaklığını ve parlaklığını etkileyen reolojik özellikleri için önem taşıyan bir konudur [3].

Polimer emülsiyonlarını analiz etmek için kullanılan yöntemler üçe ayrılır: grup teknikleri (lazer kırınımı, dinamik ışık saçılımı), ayırım teknikleri (kılcal hidrodinamik fraksiyonlama, disk santrifüj) ve çok yüksek ayırım teknikleri (SPOS, elektrozon algılama) [49]. Kompozit latekslerin karakterizasyonunda, 0.001-5 μm arasında ölçüm yapabilen DLS tekniğinden yararlanıldı.

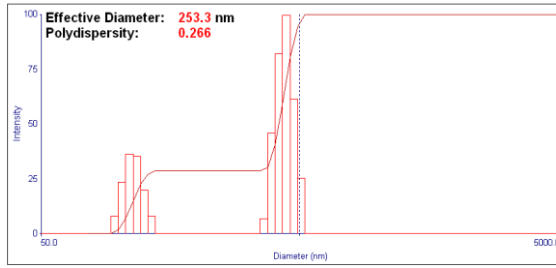
Bu çalışmada farklı monomer oranlarında hazırlanan kopolimer latekslerin ve bu lateklere farklı oranlarda silika eklenerek hazırlanan kompozit latekslerin tanecik boyutlarının ve tanecik boyut dağılımlarının analizi DLS yöntemi ile yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Çizelge 4.4’de verildi.



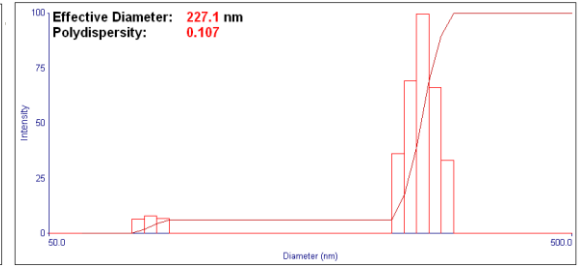
(a)



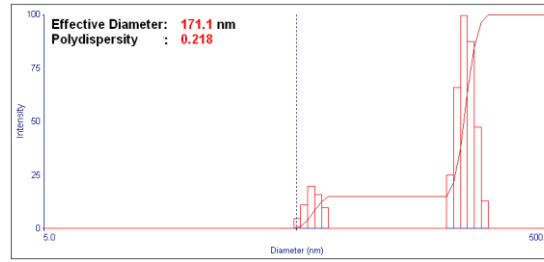
(b)



(c)

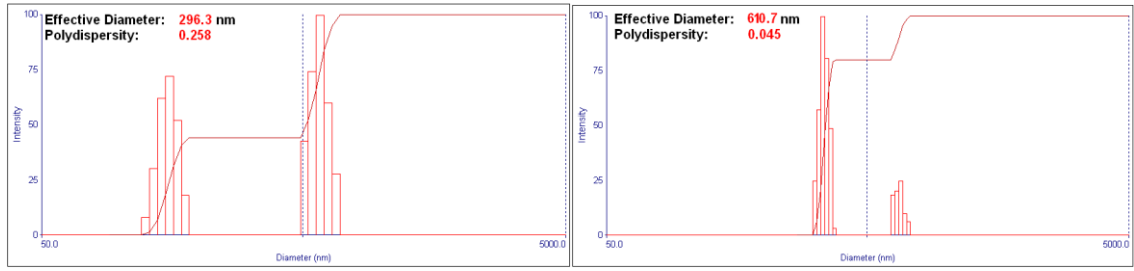


(d)



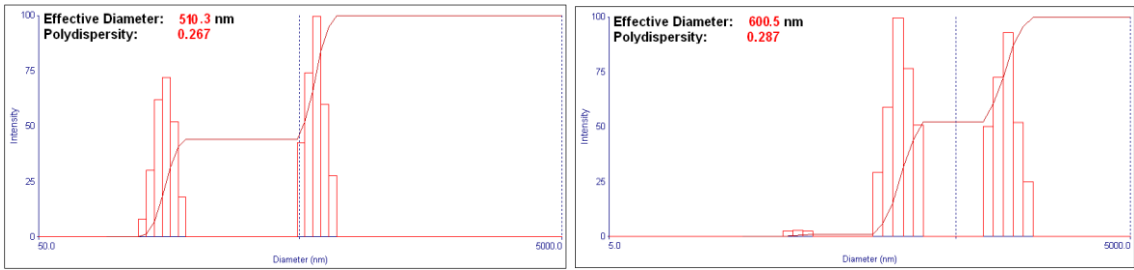
(e)

Şekil 4.4 a) A1 (20/80), b) A2 (40/60), c) A3 (50/50), d) A4 (60/40), e) A5(80/20) kopolimer latekslerinin tanecik boyut dağılımı



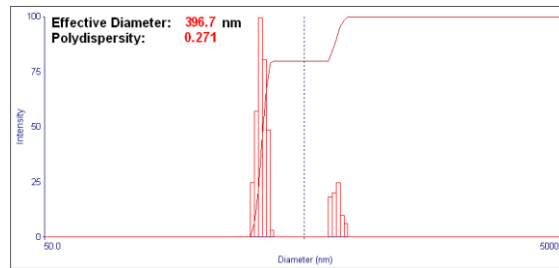
(a)

(b)



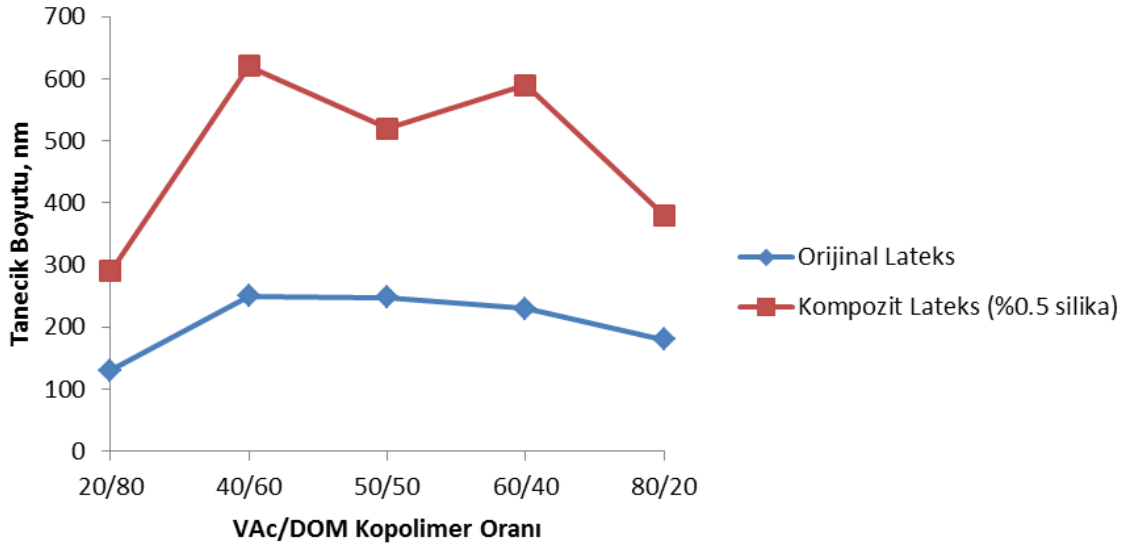
(c)

(d)



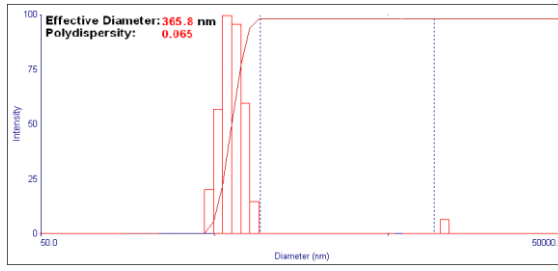
(e)

Şekil 4.5 a) A1 (20/80), b) A2 (40/60), c) A3 (50/50), d) A4 (60/40), e) A5(80/20) kompozit kopolimer latekslerinin tanecik boyut dağılımı

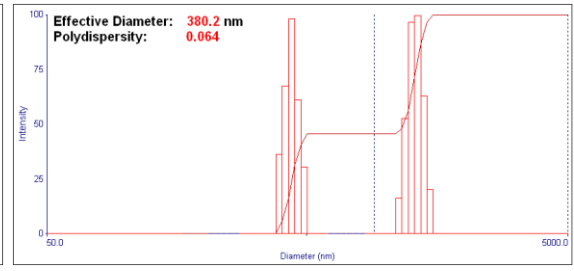


Şekil 4.6 Farklı orandaki VAc/DOM kopolimer lateks ve kompozit latekslerinin tanecik boyutları

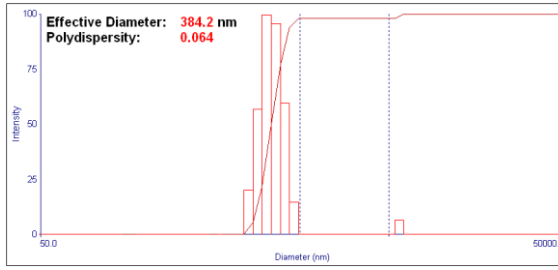
Komonomerin monomer karışımındaki oranı tanecik çekirdeklenmesini ve kopolimerizasyon sırasındaki tanecik kararlılığını etkilemektedir. Bu da, elde edilen lateksin tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı üzerinde önemli bir etki yaratır. A1 (20/80) ve A5 (80/20) monomer oranlarındaki VAc/DOM kopolimer latekslerinde düşük tanecik boyutu gözlemlendi. Kopolimerlerin bileşimlerindeki DOM miktarının % 40, % 50 ve % 60 olarak arttırılması ile hazırlanan A2, A3 ve A4 nolu latekslerde ise tanecik boyutunun önemli derecede değişmediği görüldü. Dönüşüm oranları da yüksek olan bu latekslerin tanecik boyutları da diğerlerine göre daha yüksek değerlerde bulundu. % 97 dönüşüm oranına sahip A2 lateksindeki monomerlerin tamamına yakını kopolimerizasyona katılmıştır ve DOM monomerinin yüksek molekül ağırlığı (340.5 g/mol) nedeniyle A2 lateksinin tanecik boyutu da daha yüksek bulundu.



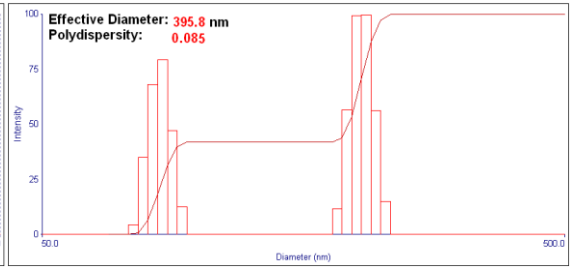
(a)



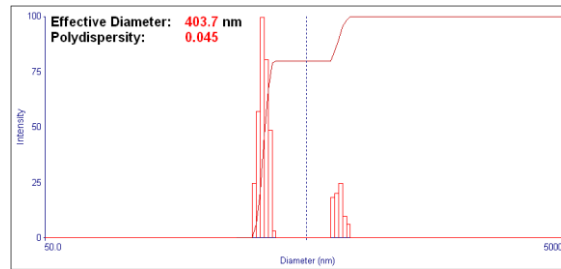
(b)



(c)

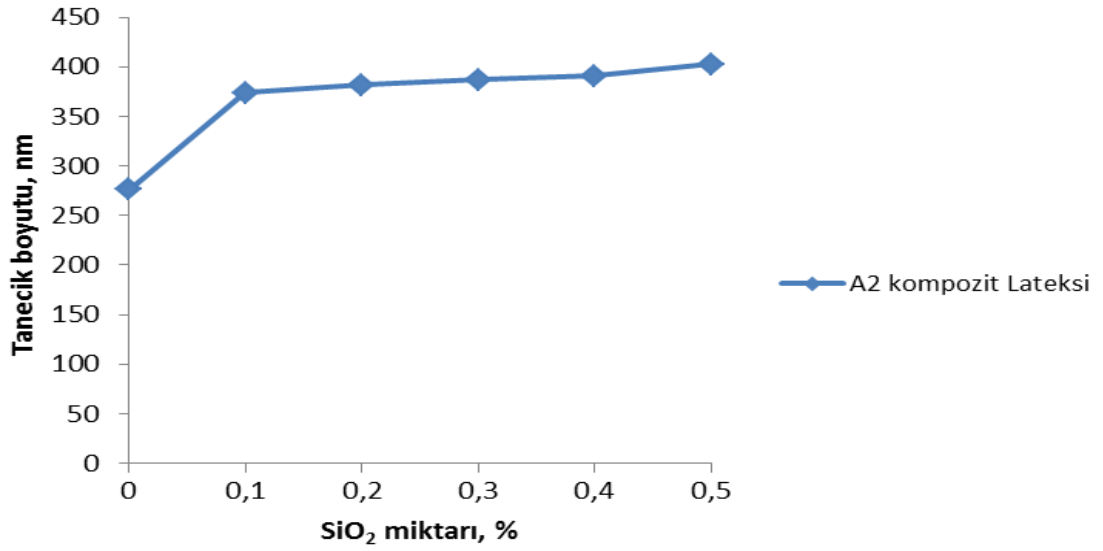


(d)



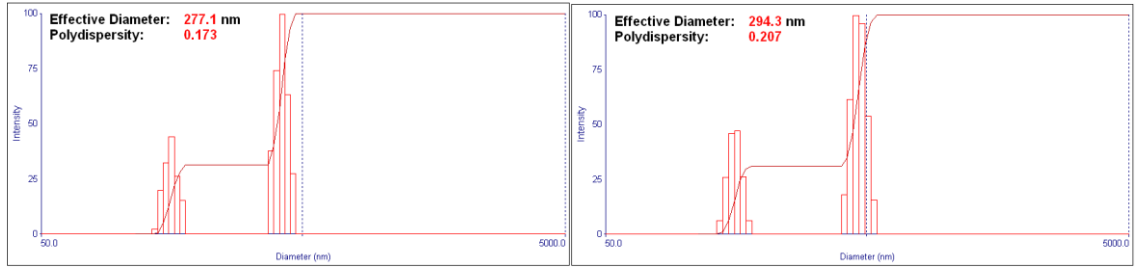
(e)

Şekil 4.7 a) % 0.1, b) % 0.2, c) % 0.3, d) % 0.4, e) % 0.5 silika içeren A2 (40/60)kompozit lateksinin tanecik boyut dağılımı



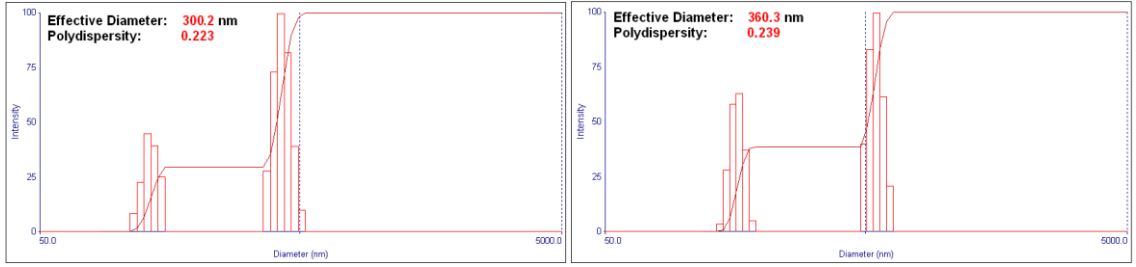
Şekil 4.8 A2 kompozit lateksinin tanecik boyutunun SiO₂ miktarı ile değişimi

Yüzeyinde oldukça polar hidroksi grupları bulunan silika tanecikleri ile lateks tanecikleri arasında meydana gelen güçlü etkileşimler lateks tanecik boyutunun artmasına sebep olur. Bu kopolimer latekslere % 0.5 oranında silika katılarak hazırlanan kompozitlerin tane boyutları incelendiğinde de yine benzer sonuçlar bulundu. A1 ve A5 nolu örneklerin tanecik boyutu silika ilavesi ile beklenildiği gibi artmıştır ancak en yüksek artış A2 nolu örnekte görüldü.



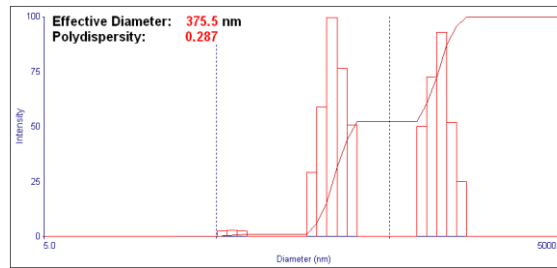
(a)

(b)



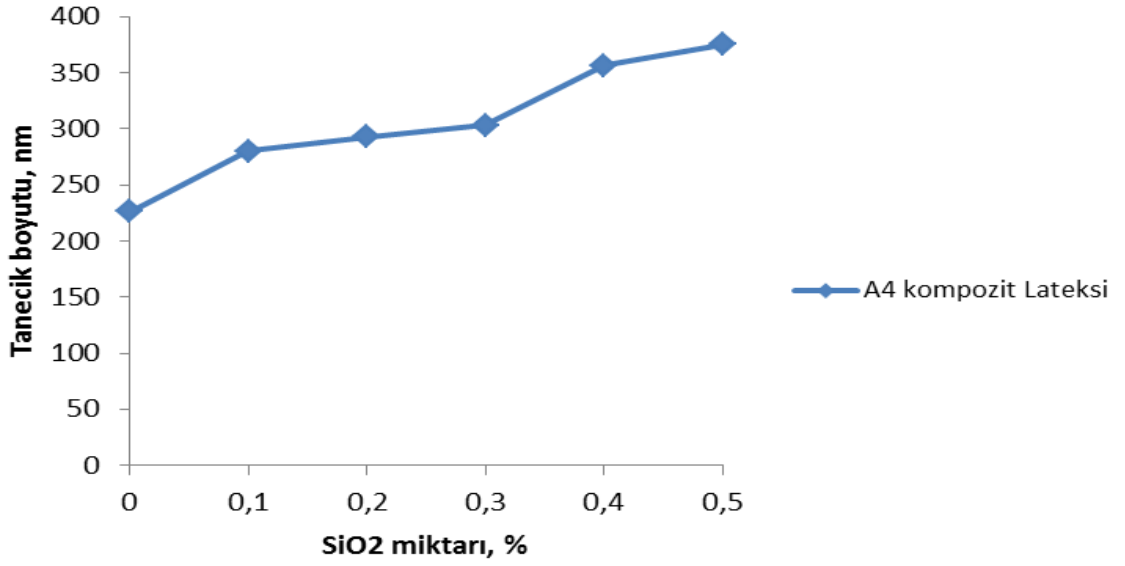
(c)

(d)



(e)

Şekil 4.9 a) % 0.1, b) % 0.2, c) % 0.3, d) % 0.4, e) % 0.5 silika içeren A4 (60/40)kompozit lateksinin tanecik boyut dağılımı



Şekil 4.10 A4 kompozit lateksinin tanecik boyutunun SiO₂ miktarı ile değişimi

A2 ve A4 kompozit latekslerinin tanecik boyutunun artan silika içeriği ile doğrusal bir artış gösterdiği saptandı. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi silika içermeyen A2 lateksinin tanecik boyutu 225 nm iken bu değer % 0,5 oranında silika içeren kompozit lateks için 370 nm'ye kadar çıkmaktadır. A4 kompozit lateksine ait Şekil 4.6'daki grafiğe bakıldığında silika içermeyen lateksin tanecik boyutu 280 nm iken % 0,5 oranında silika içeren kompozit lateks için tanecik boyutunun 375 nm olduğu görüldü.

Anorganik tanecikler ile lateksteki polimer tanecikleri arasındaki etkileşim, anorganik taneciklerin polimer taneciklerinin yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklanır ve bu da tanecik boyutunda artışa neden olmaktadır. Ancak latekste % 0.5 gibi yüksek oranda anorganik tanecik bulunması silikanın, iyi dağılım sergilememesine ve dolayısıyla kümeleşmiş nano anorganik taneciklerin varlığına neden olmaktadır. Bu kümeleşme de tanecik boyutunun daha büyük görülmesine sebep olmaktadır.

Çizelge 4.4 Farklı monomer oranlarındaki lateks ve kompozit latekslerin polidispersite değerleri

Lateks	Polidispersite (Lateks)	Polidispersite (% 0.5 Silikalı Lateks)
A1 (20/80)	0.109	0.258
A2 (40/60)	0.050	0.045
A3 (50/50)	0.266	0.267
A4 (60/40)	0.107	0.287
A5 (80/20)	0.218	0.271

Polidispersite değerlerinin bir birimi yoktur. Sıfıra yakın değerler (0.000-0.020) monodispers veya monodisperse yakın örnekler için, küçük değerler (0.020-0.080) dar dağılımlar için ve daha büyük değerler geniş dağılımlar için tanımlanır. Bu kopolimer ve kompozit lateksler arasında yalnızca A2 örneğinin dar dağılım içerisinde olduğu diğer tüm örneklerin geniş dağılımda olduğu gözlemlendi (Çizelge 4.4). Bu sonuçlar da A2 nolu lateksin tanecik boyutlarının birbirine yakın olduğunu gösterdi. Çizelge 4.5'deki polidispersite değerlerine bakıldığında A2 örneğine değişen oranlarda silika katılmasının kompozit lateksin polidispersitesini büyük ölçüde etkilemediği görüldü. Bu sonuç silika tanecikleri ve kopolimer latex arasında bir uyum olduğunu ve silikanın polimer matris içerisinde düzgün dağıldığını gösterir.

A4 örneğinin polidispersite değerinin ise lateksteki silika miktarındaki artış ile arttığı saptandı. Hidrofilik silika tanecikleri ve su molekülleri arasında meydana gelen hidrojen bağlarından dolayı aglomere olmuş büyük kümeler geniş polidispersite değeri gösterir. Ayrıca nanoboyutlu silikanın lateks içerisinde tamamıyla dispersiyeye olamaması ve kümeleşmenin silika miktarı ile artması polidispersite değerini arttırmaktadır.

Çizelge 4.5 A2 ve A4 kompozit latekslerinin SiO₂ oranı ile polidispersite değişimi

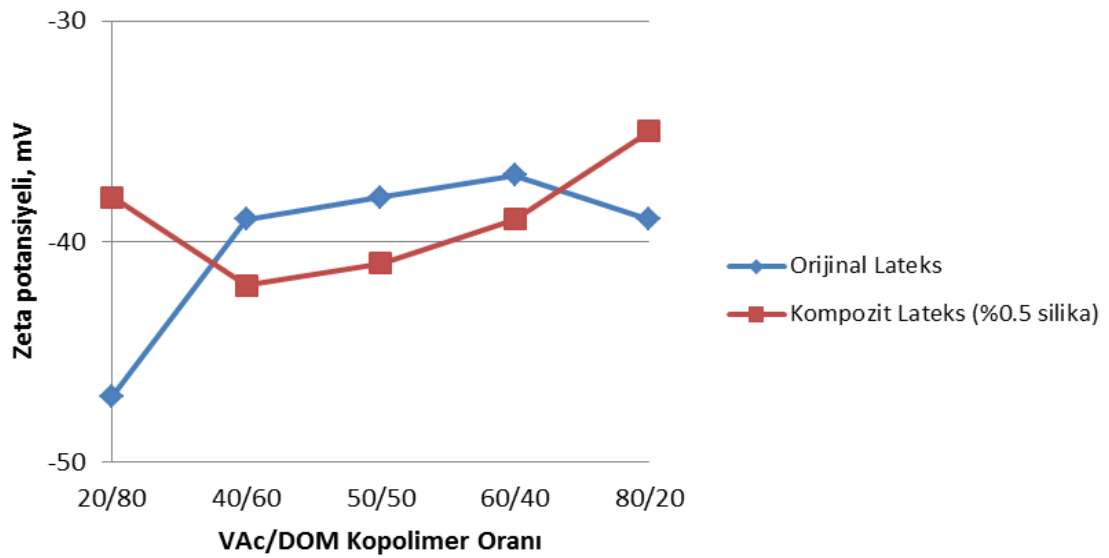
Lateks + % Silika	PD (A2)	PD (A4)
Lateks	0.050	0.107
0.1	0.065	0.173
0.2	0.064	0.207
0.3	0.064	0.223
0.4	0.085	0.239
0.5	0.045	0.287

4.2.3 Zeta Potansiyeli

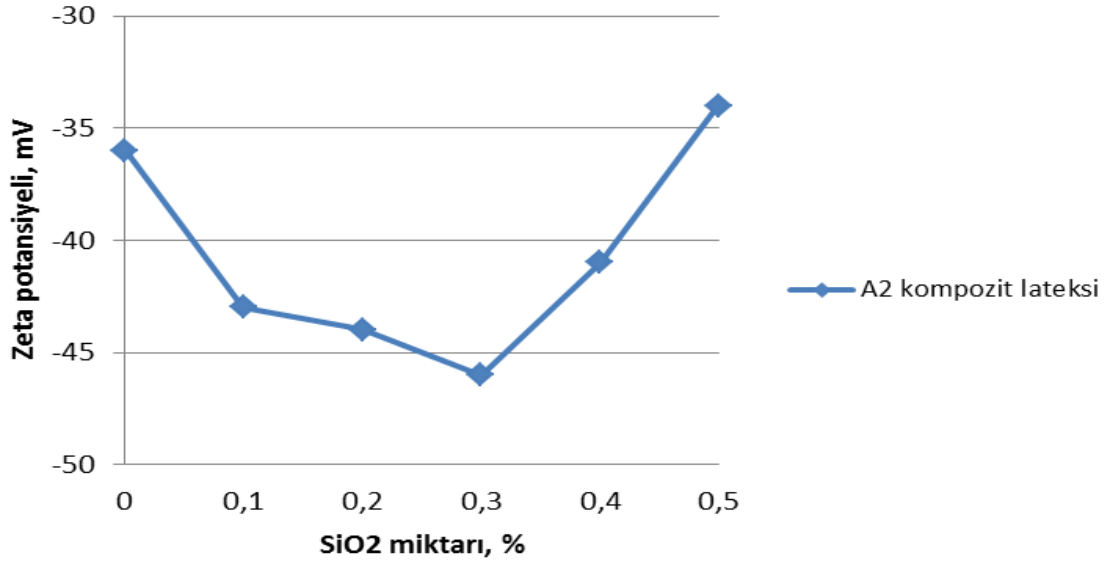
Zeta (ξ) potansiyeli, tanecikler arasındaki itme veya çekme değerinin yani taneciklerin yüzeyindeki toplam elektriksel yükün bir ölçüsüdür. Öncelikli olarak, taneciklerin negatif ve pozitif yüklü veya görünen herhangi bir yüke sahip olmadıklarını saptamak için kullanılır [2]. Ayrıca zeta potansiyeli koloidal kararlılık ile ilişkilidir [3]. Zeta potansiyelinin değeri, tanecik yüzeyi negatif veya pozitif olsun, aynı yüke sahip komşu taneciklerin biribiri arasındaki itmenin bir derecesidir. Zeta potansiyeli ne kadar yüksek olursa, dispersiyondaki taneciklerin biraraya gelme ihtimalleri o kadar azalır ve kararlı bir emülsiyon elde edilir.

Kararlı lateksler elde edebilmek için zeta potansiyeli değerleri -35 mV'dan düşük (negatif yüklü tanecikler için) +35 mV'dan büyük (pozitif yüklü tanecikler için) olmalıdır. Şekil 4.11'de verilen farklı monomer oranlarında sentezlenen latekslerin ve bu latekslere % 0.5 oranında silika katılmasıyla elde edilen kompozit latekslerin zeta potansiyel değerleri incelendiğinde sonuçların -30mV'ın altında doğrusal olmayan bir şekilde değiştiği görüldü. Elde edilen sonuçlar, VAc-DOM kopolimer lateks taneciklerinin negatif yüklü olduğunu gösterir. Bu tanecikler için negatif yük, başlatıcının parçalanması sonucu oluşan sülfat gruplarının varlığından kaynaklanır.

Sentezlenen kopolimerlerde DOM oranının çok yüksek (A1) ve çok düşük (A5) olduğu durumlarda yüksek dönüşümler elde edilemediğinden dolayı latekslerde koloidal kararlılık sağlanamadığından zeta potansiyel değerlerinin de diğer kopolimerlerden farklı olduğu saptandı. VAc-DOM-silika kompozit sistemi için nano boyutlu silikanın lateksteki polimer tanecik yüzeyine adsorplanmasının veya sürekli fazda asılı kalmasının polimer taneciği üzerindeki yüzey yükünü olumlu yönde etkilediği görüldü. A2, A3 ve A4 latekslerine silika ilavesi sonucu zeta potansiyelinin artması taneciklerin elektriksel kararlılığının iyileştiğini ve taneciklerin biraraya gelmesi sonucu oluşabilecek flokülasyon ve koagülasyon olaylarına karşı kompozit latekslerin dirençlerinin arttığını gösterir.



Şekil 4.11 Farklı monomer oranlarındaki lateks ve kompozit latekslerin zeta potansiyelleri



Şekil 4.12 A2 kompozit lateksinin zeta potansiyeli

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilen zeta potansiyeli değişim sonuçlarına bakıldığında lateks sisteminde silika varlığının ve bu anorganik taneciğin miktarındaki artışın lateksin zeta potansiyelini orantılı bir şekilde değiştirdiğini söylemek mümkün değildir. A2 kopolimer lateksine % 0.1, % 0.2 ve % 0.3 oranlarında anorganik tanecik ilavesi lateksleri daha da kararlı hale getirirken bunun üzerindeki silika miktarları zeta potansiyelini dolayısı ile dispersiyondaki taneciklerin biraraya gelme dirençlerini düşürerek lateksin kararlılığını bozmaktadır. A4 kopolimer lateksine % 0.1 oranında silika ilavesi lateksi daha da kararlı hale getirirken bunun üzerindeki silika miktarlarının lateksin zeta potansiyeli değerinde önemli bir değişim meydana getirmediği gözlemlendi.

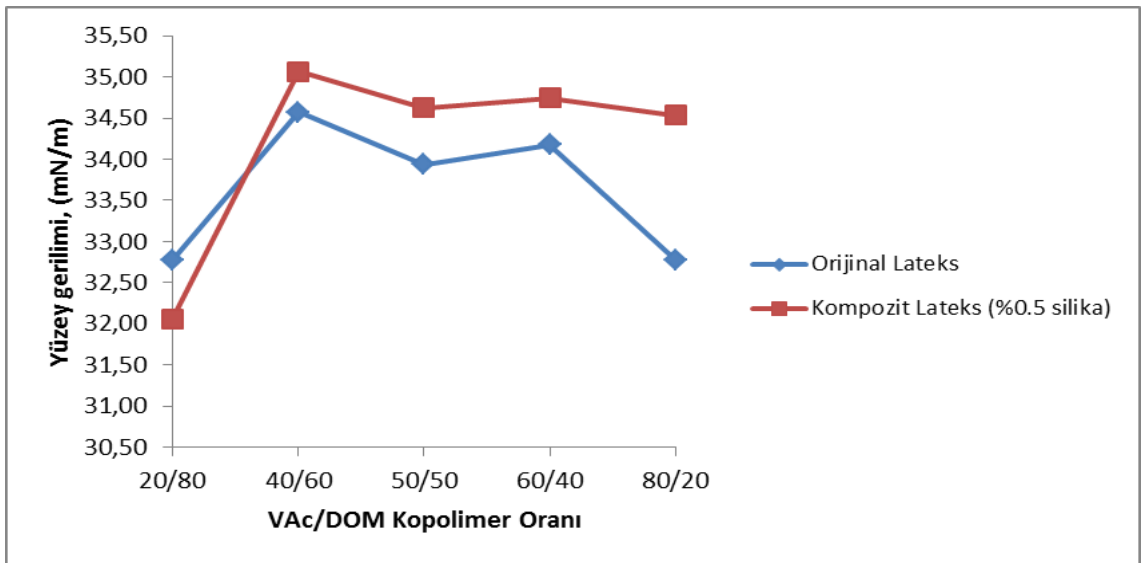


Şekil 4.13 A4 kompozit lateksinin zeta potansiyeli

4.2.4 Yüzey Gerilimi

Katılarda ve sıvılarda maddenin iç kısmındaki bir atom, komşu atomlar tarafından her yönden eşit bir kuvvetle çekilir. Böylece iç kısımdaki bir atoma tesir eden bütün kuvvetler dengede olur ve atomlararası mesafe sabit kalır. Ancak bu durum maddenin yüzeyinde değişir. Yüzeydeki bir atoma içerideki atomlar tarafından uygulanan çekme kuvveti, yüzey üzerindeki gaz ortamın atomları tarafından dengelenemez. Bunun sonucunda yüzeydeki atomlarla içerideki komşu atomlar arasındaki mesafe azalır ve dengelenmemiş kuvvetlerden doğan bir enerji fazlalığı ortaya çıkar. Bu olaya yüzey gerilmesi adı verilir ve bu gerilme dengelenmemiş kuvvetlerin bileşkesine eşittir. Yüzey gerilimi su fazındaki serbest emülgatör miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Emülgatörün tanecik yüzeyine adsorpsiyonu ne kadar büyükse yüzey gerilimide o kadar yüksek olur.

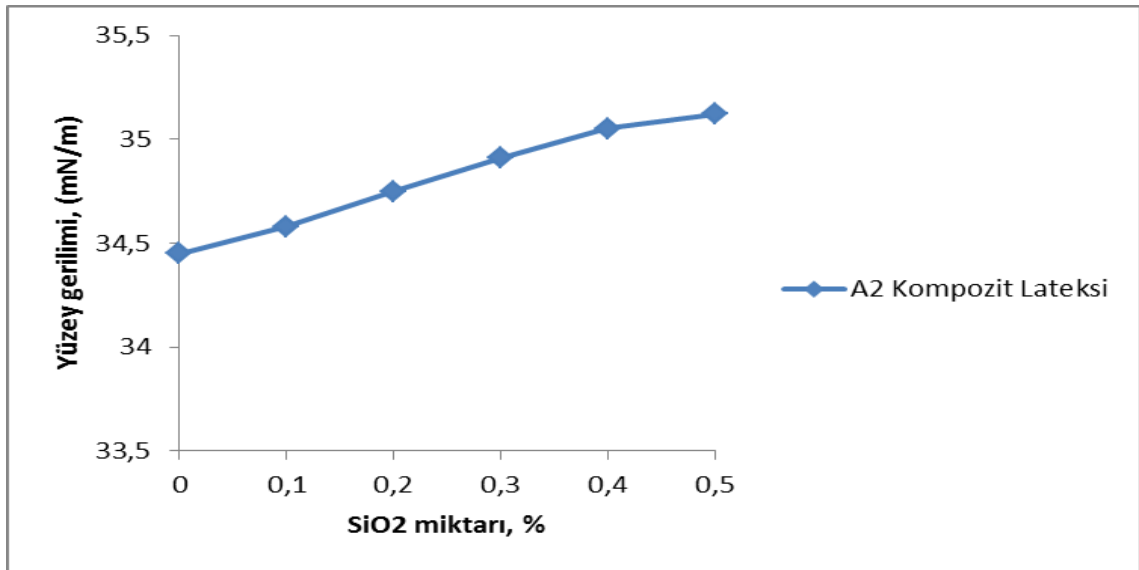
Yüzey gerilim ölçümleri, latekslerde 1/1 oranında seyreltme yapılarak halka koparılması yöntemi ile oda koşullarında gerçekleştirildi. Burada ölçülen, hava ve lateks arasındaki arayüzeyin yüzey gerilimidir. Polimer dispersiyonlarının yüzey gerilimleri, genellikle suyun yüzey geriliminin (72.8 mNm^{-1}) 20-40 birim altında bir değerdedir. Beş farklı VAc/DOM oranında sentezlenen kopolimer latekslerin ve kompozit latekslerin yüzey gerilimlerinin $32.0\text{-}35.0 \text{ mNm}^{-1}$ arasında değiştiği belirlendi. Komonomer oranı değişimi ve anorganik tanecik ilavesi ile VAc-DOM kopolimer latekslerinin yüzey gerilimleri arasındaki ilişki Şekil 4.14’da verildi.



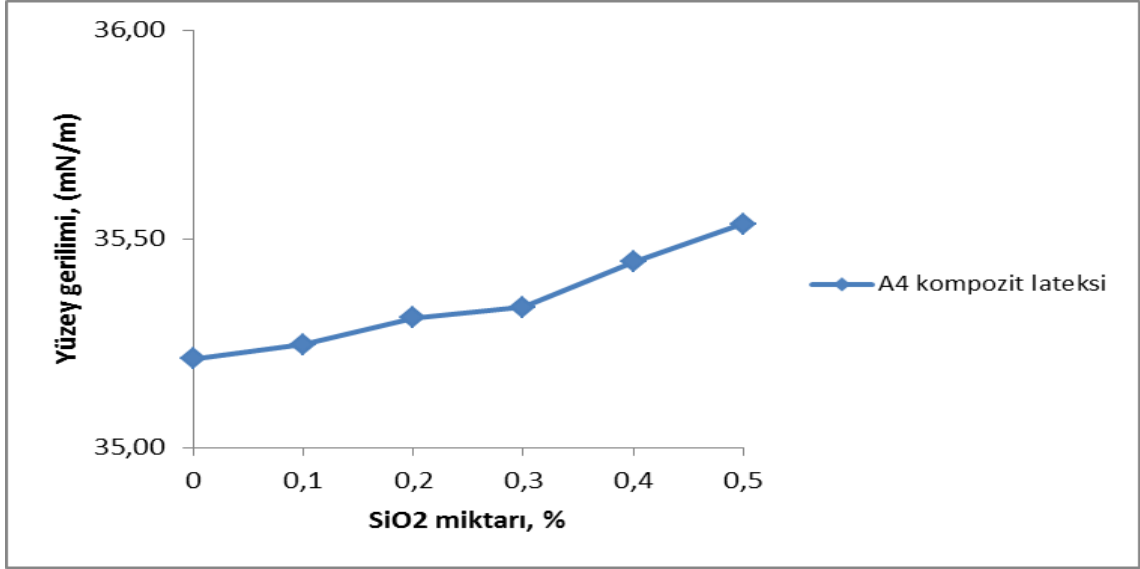
Şekil 4.14 Farklı monomer oranlarındaki kopolimer lateks ve kompozit latekslerin yüzey gerilimleri

Yüzey gerilimi su fazındaki serbest emülgatör miktarına bağlıdır. Bu miktardaki artış lateksin yüzey gerilimini azaltacak yönde etki eder [2],[10]. Çok yüksek (A1) ve çok düşük (A5) komonomer oranlarının yüzey gerilimini azaltıcı etki yarattığı tespit edildi. Bu sonuç, komonomer bileşiminde % 20 ve % 80 oranlarında DOM kullanıldığında emülgatörün tanecik yüzeyine adsorplanmak yerine daha çok su fazında bulunduğunu gösterir. A2, A3 ve A4 latekslerinin yüzey gerilimlerin de ise önemli değişimler gözlenmedi. Kopolimer latekslerin yapısına anorganik tanecik girmesi ile elde edilen kompozit latekslerin yüzey gerilimlerinin genel olarak arttığını söylemek mümkündür.

A2 ve A4 kopolimer latekslerine eklenen silika miktarının artması ile latekslerin yüzey gerilimlerinde meydana gelen değişim Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verildi. Bu sonuçlara göre, kompozit latekslere eklenen silika oranının artması ile yüzey geriliminin arttığı gözlemlendi. Bu bize lateks taneciklerinin yüzeyinde fiziksel adsorplanma ile hidrofilik silika bileşiğinin yerleşmesinin baskın olduğunu gösterir.



Şekil 4.15 A2 kompozit lateksinin yüzey gerilimi



Şekil 4.16 A4 kompozit lateksinin yüzey gerilimi

4.3 Kopolimer ve Kompozit Filmlere Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri

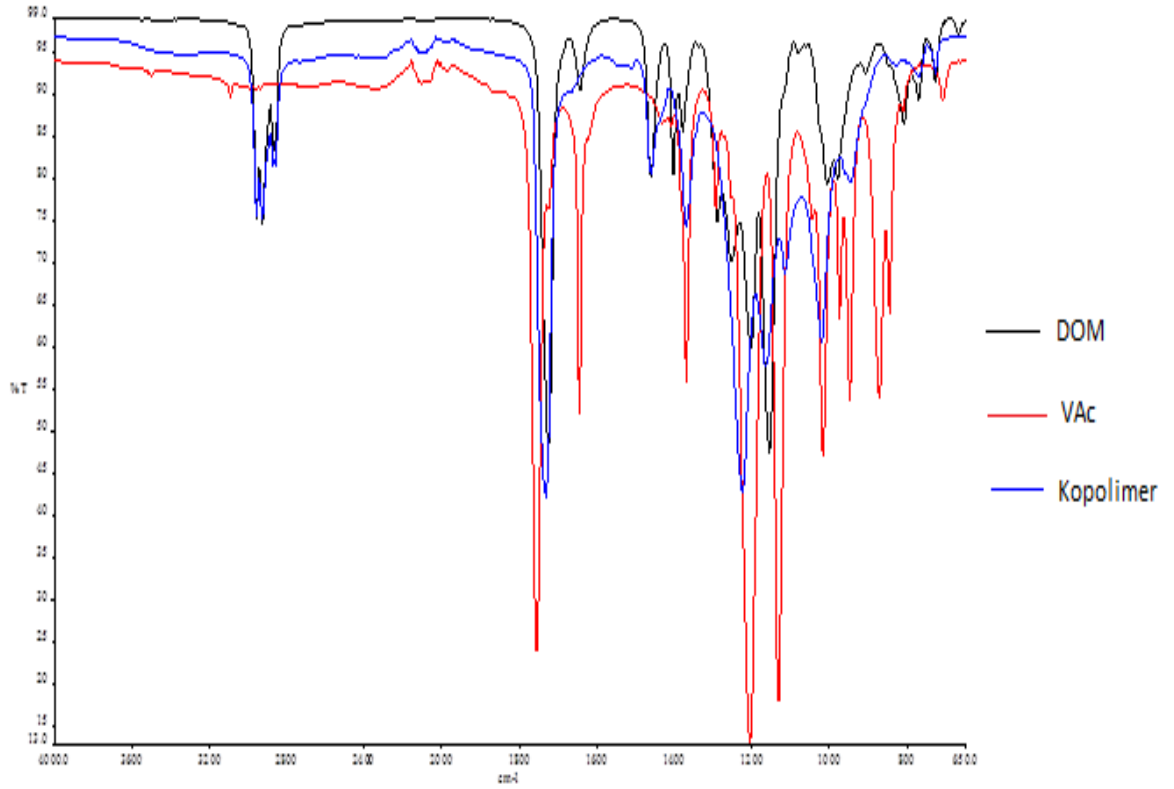
4.3.1 Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR-ATR)

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi bakterilerin incelenmesi amacıyla 1980'li yıllardan beri kullanılan fizikokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntem, kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerdeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi (spectrum) özgüdür. FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000\sim14000\text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; $4\sim400\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır

FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance): Absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlar.

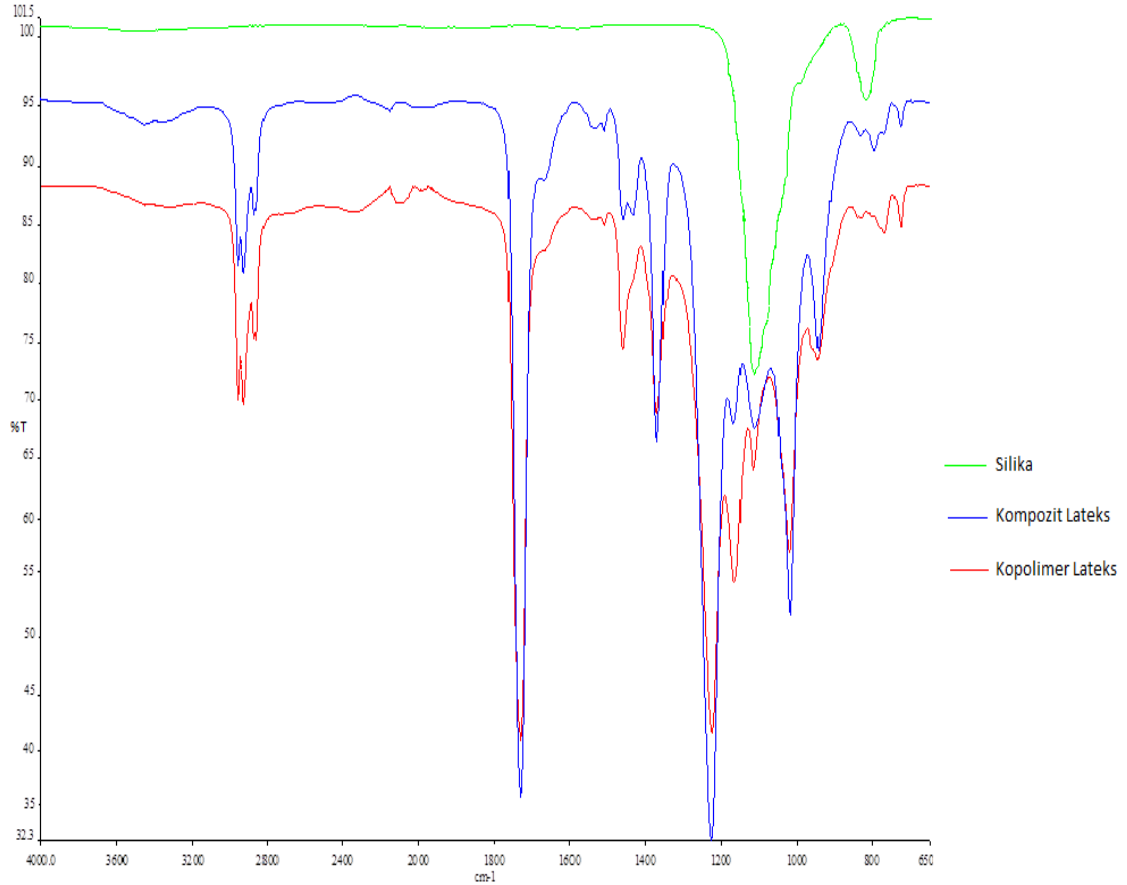
ATR tekniğinin temelinde ışının numune tarafında soğrulup yansıtılması (geçirgenlik metodu) yerine ışının örnekten saçılımı ölçülür. ATR Tekniği polimer, köpük, tekstil, boya, sır gibi kaplama maddelerin analizlerinde oldukça etkindir.

Şekil 4.17’de verilen VAc ve DOM monomerleri ile VAc-DOM kopolimerinin FTIR spektrumları incelendiğinde; spektrumlarda kopolimer yapıyı oluşturan iki ana monomer VAc ve DOM’un karakteristik bandlarının baskın olarak ortaya çıktığı saptandı. 2930 ve 2861 cm^{-1} ’de VAc ve DOM yapılarında bulunan $-\text{CH}_3$ grubuna ait asimetrik ve simetrik C-H gerilmeleri gözlenirken 1462 cm^{-1} ve 1371 cm^{-1} ’de ise bu grubun C-H düzlem içi asimetrik ve simetrik eğilmeleri görüldü. DOM monomerinin yapısında bulunan uzun alkil zincirlerindeki $-\text{CH}_2-$ grubunun; C-H gerilmesi çift bant şeklinde 2958 ve 2861 cm^{-1} ’de, C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi 1462 cm^{-1} ’de ve C-H düzlem dışı eğilmesi 729 cm^{-1} ’de belirlendi. 1733 cm^{-1} ’de görülen keskin pik VAc monomerinin ester grubuna ait olan C=O gerilmesini gösterir. Asetat grubuna ait karakteristik C-O-C asimetrik gerilmesinin 1226 cm^{-1} ’de ve C-O-C simetrik gerilmesinin de 1165 ve 1022 cm^{-1} ’de ortaya çıktığı saptandı. VAc ve DOM monomerlerinin yapısında bulunan C=C çifte bağına ait olan 1645 cm^{-1} ve 1647 cm^{-1} ’de gözlenen piklerin kopolimere ait olan spektrumda görülmemesi bu iki monomer arasındaki kopolimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.17 VAc, DOM ve VAc-DOM kopolimer lateksin FTIR-ATR spektrumu

Şekil 4.18’de ise saf silikanın, silika içermeyen VAc/DOM kopolimer filminin ve silika içeren VAc/DOM kompozit filminin FTIR spektrumları verildi. Polimerik matrise eklenen nano boyuttaki silikanın FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde 1079 cm^{-1} ve 804 cm^{-1} ’de Si–O–Si grubuna ait olan absorpsiyon bantları gözlemlendi. %0.05 oranında silika içeren kompozit filmlerin FTIR spektrumları incelendiğinde 1079 cm^{-1} ’deki silikaya ait bant monomere ait güçlü bantlarla perdelendiğinden spektrumda ayrı bir pik olarak gözlenmedi. Polimerik yapıya silikanın eklenmesi polimerik yapıda herhangi bir değişiklik göstermedi.



Şekil 4.18 Silika, VAc-DOM kopolimer lateksi ve silika katılmış VAc-DOM kompozit lateksin FTIR-ATR spekturumu

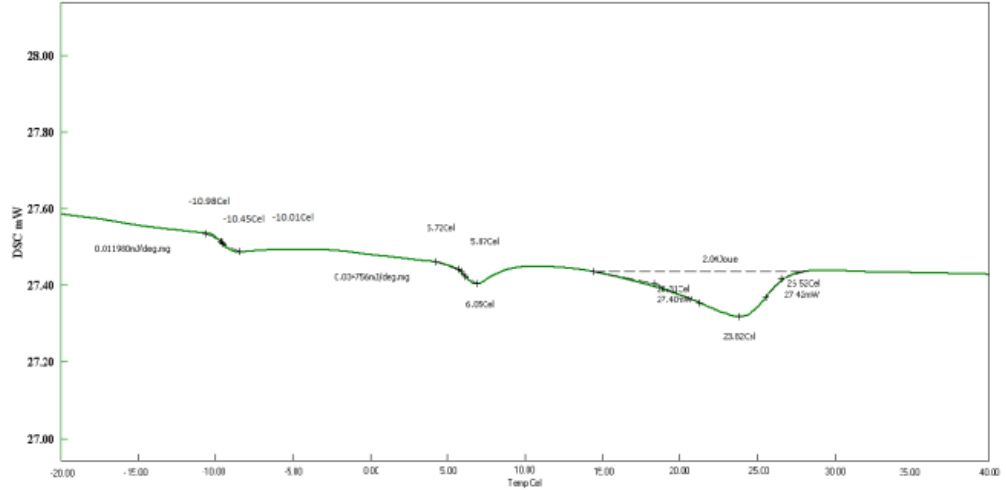
4.3.2 Camısı Geçiş Sıcaklığı

Polimerlerin sıcaklığı azaldıkça moleküllerin enerjileri de azalır. Ancak kristallenme gerçekleşmezse, bir müddet sonra öyle bir noktaya ulaşılır ki molekül zincirindeki uzun mesafeli hareketler durur. Bu noktadaki sıcaklık camısı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak bilinir. T_g , amorf ve yarı-kristal polimerlerin genel bir özelliğidir. T_g 'nin altında zincirlerin, bir denge konumu etrafındaki hareketleri hariç, hareketsiz olduğu kabul edilir. Bu sıcaklığın üstünde ise, polimer zincirlerinde parçaların fark edilebilir hareketleri meydana gelir. T_g 'nin altında polimer sert ve kırılgan bir katıyken, T_g 'nin üzerinde esneklik artar ve kauçuğumsu karakteristikler gözlenir. Camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve zincir uzunluklarına bağlı olarak polimerler, düşük T_g ve düşük molekül ağırlığında viskoz sıvılar veya yüksek T_g ve yüksek molekül ağırlığında ise kırılması zor katılar olurlar [44].

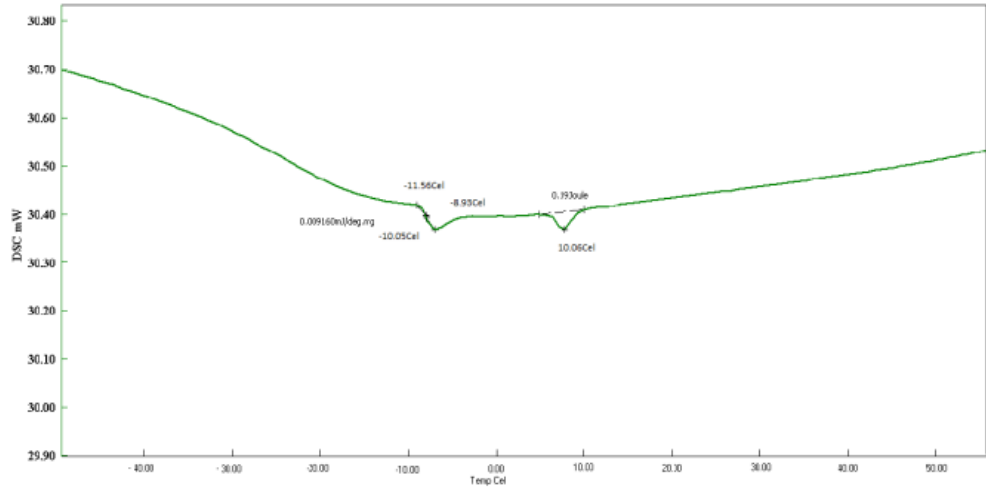
DSC tekniği, malzemelerin ısı analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Kısaca, polimerleri ısıttığımız zaman ne gibi fiziksel değişimlere uğrayacağını gösteren bir yöntemdir. DSC yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçölür. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının farkı ölçölür ve karşılaştırılır. Aradaki fark, malzeme bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılır. DSC ölçümü sonunda Sıcaklık-Isı Akışı grafiği elde edilir. DSC' yi kullanarak; örneğin camsı geğış, erime, kristallenme, çapraz bağlanma, kimyasal reaksiyon, buharlaşma ve kimyasal bozunmayı içeren ısı olaylar esnasında absorbe ettiği veya yaydığı ısıyı ölçmek mümkündür.

Nano tanecikler, tanecikler ve polimer arasındaki bağlanmadan ve tanecikler arasında polimer zincirlerinin köprü oluşturmamasından dolayı polimer zincirlerinin mobilitesini dolayısı ile T_g 'yi önemli ölçüde etkilerler. Nano taneciklerle matris arasındaki etkileşimin zayıf olduğu durumlarda T_g ' de bir düşüş gözlenirken etkileşimin fazla olduğu durumlarda ise T_g 'nin yükseldiği gözlenir [50].

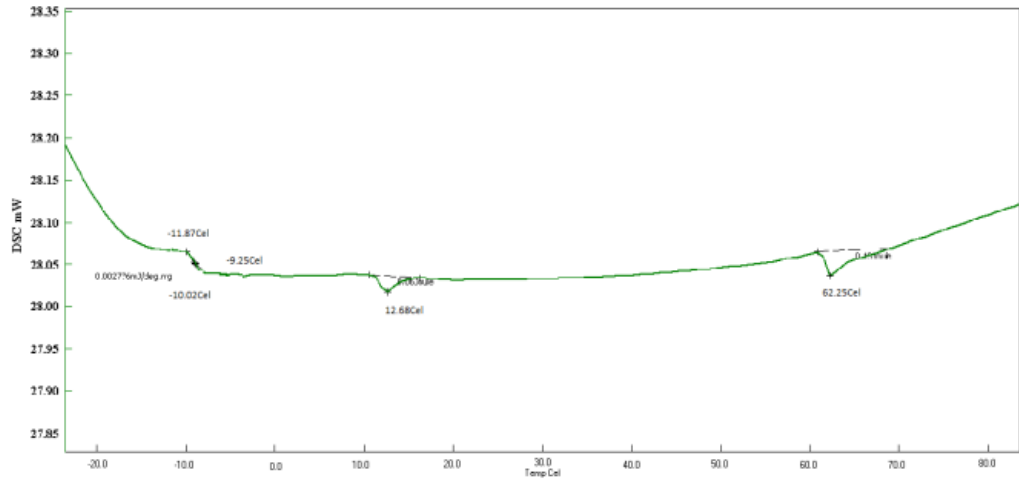
T_g değeri 28°C ile 31°C arasında değişen VAc homopolimer yapısına uzun alkil zincirlerine sahip DOM birimlerinin katılması PVAc'nin T_g değerinde önemli bir düşüş meydana getirir [2]. DSC analizleri sonucunda VAc-DOM kopolimerlerinin T_g değeri - 10°C olarak belirlendi. Bu değere göre yumuşak bir kopolimer filmin sentezlendiği söylenebilir. Bu kopolimerlere nano boyutlu silika katılması ile hazırlanan kompozit filmlerin T_g değerleri silika içeriğinin artması ile az miktarda artış gösterdi. Kompozit hazırlamada kullanılan yöntem fiziksel karıştırmaya dayalı olduğundan, anorganik silika tanecikleri ile polimerik yapı arasında kimyasal bir bağlanma meydana gelmemektedir ve bu nedenle polimer zincirinin yapısı silika taneciklerinin varlığından etkilenmemiştir. Buradaki etkileşimler zayıf fiziksel etkileşimler olduğundan kopolimerin T_g değerinde belirgin bir değişikliğe sebep olmamıştır. Fakat silika taneciklerinin varlığı polimer zincirlerinin hareketliliğini azalttığından dolayı camsı geğış sıcaklığında az da olsa bir yükselme gözlendi.



(a)

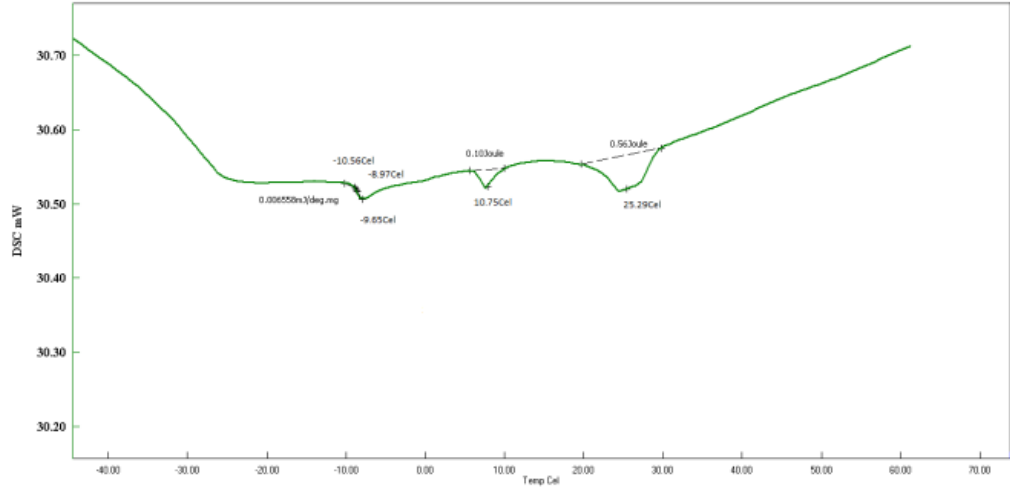


(b)

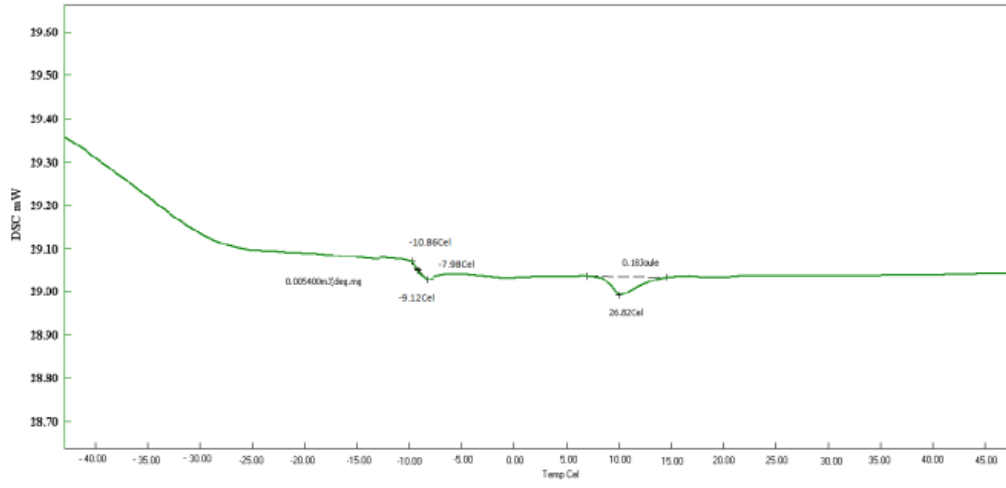


(c)

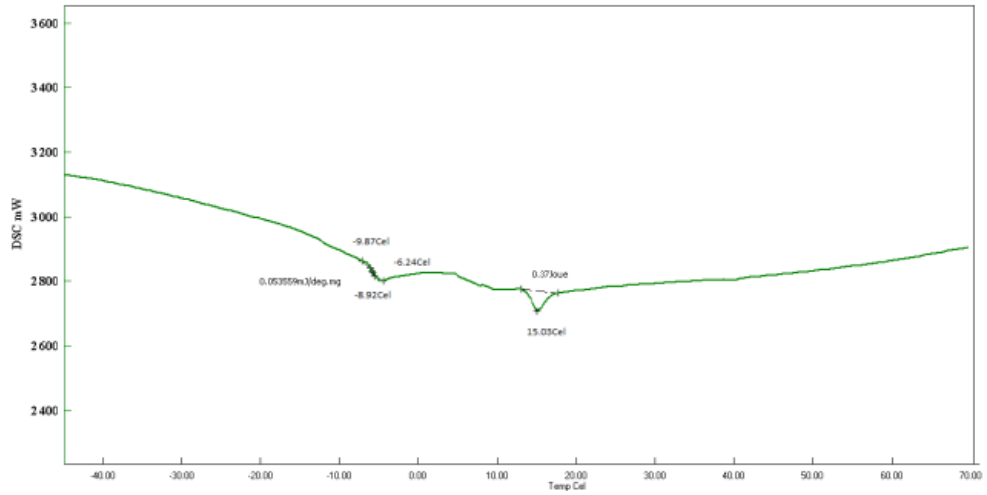
Şekil4.19 a) A2 (40/60) kopolimer lateksinin, b) % 0.1, c) % 0.2, d) % 0.3, e) % 0.4, f) 0.5 silika içeren A2 kompozit lateksinin DSC termogramları



(d)

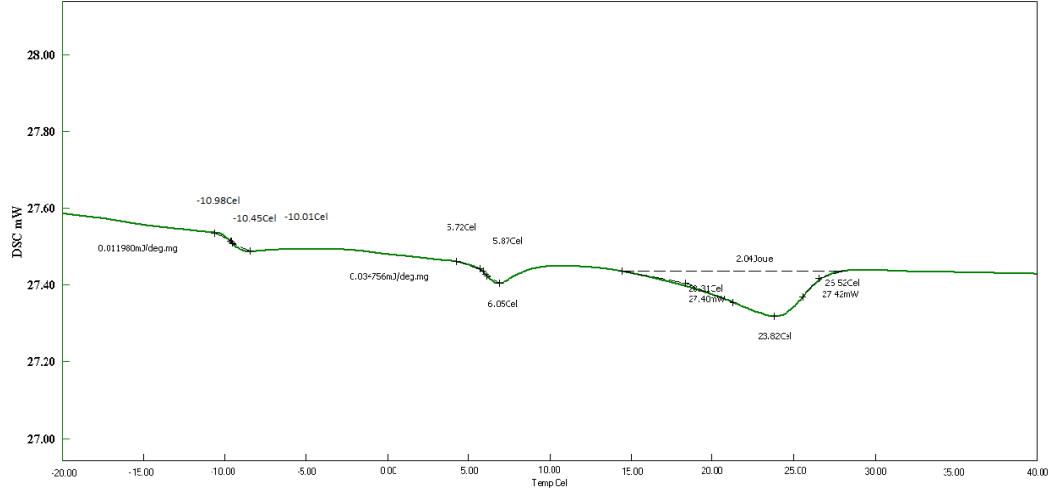


(e)

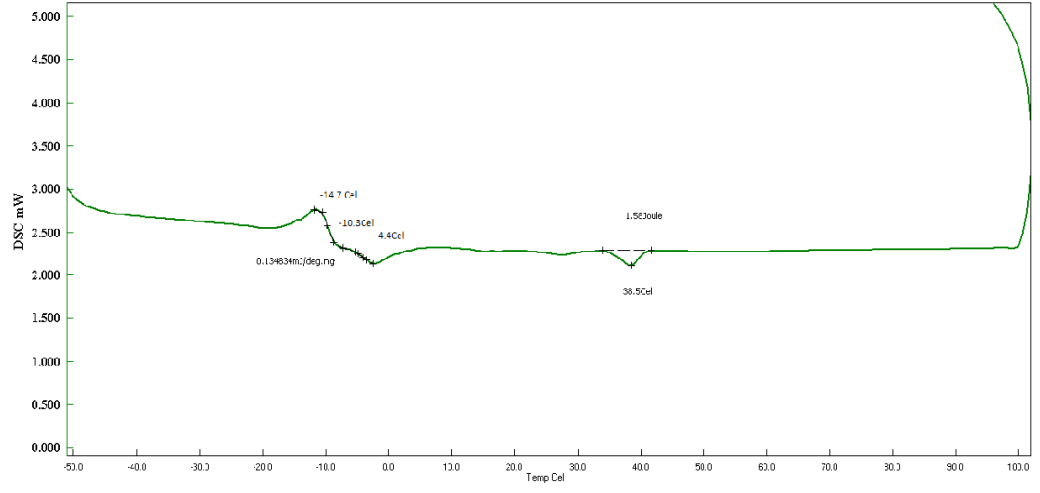


(f)

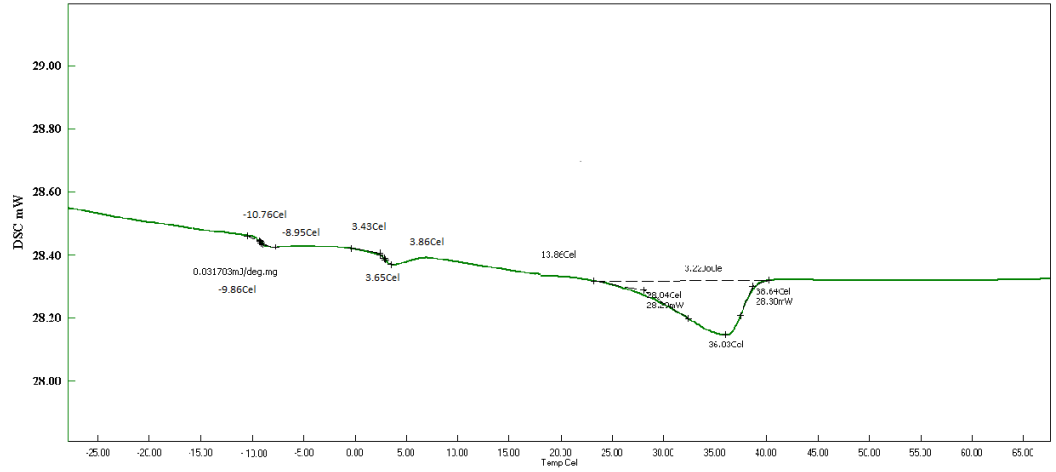
Şekil4.19 (Devamı) a) A2 (40/60) kopolimer lateksinin, b) % 0.1, c) % 0.2, d) % 0.3, e) % 0.4, f) 0.5 silika içeren A2 kompozit lateksinin DSC termogramları



(a)

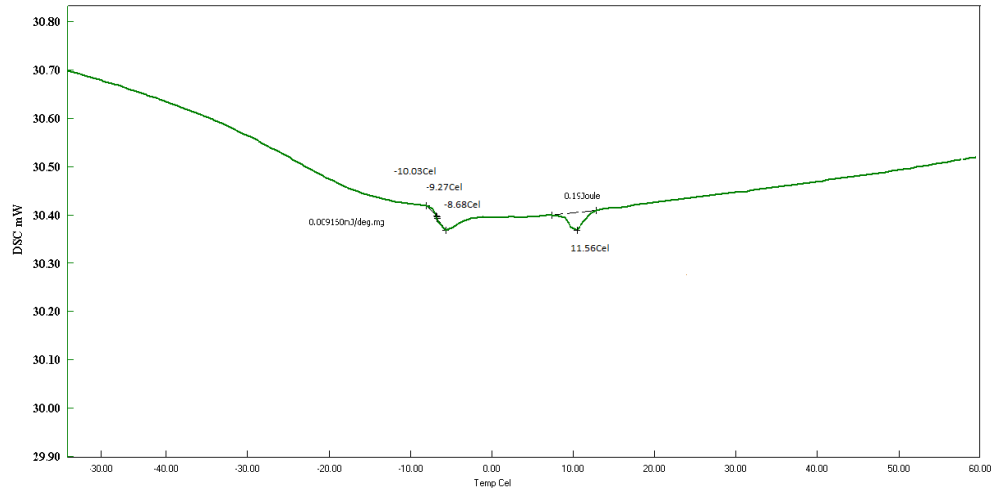


(b)

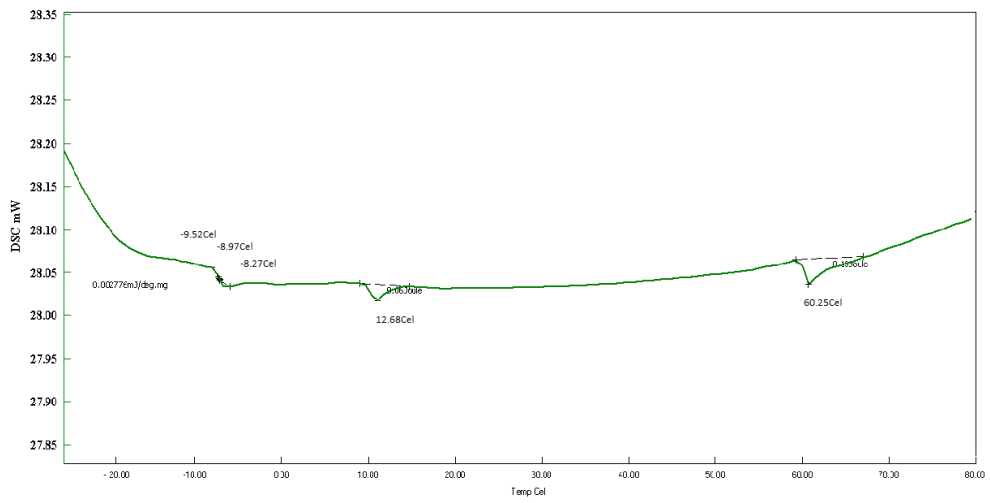


(c)

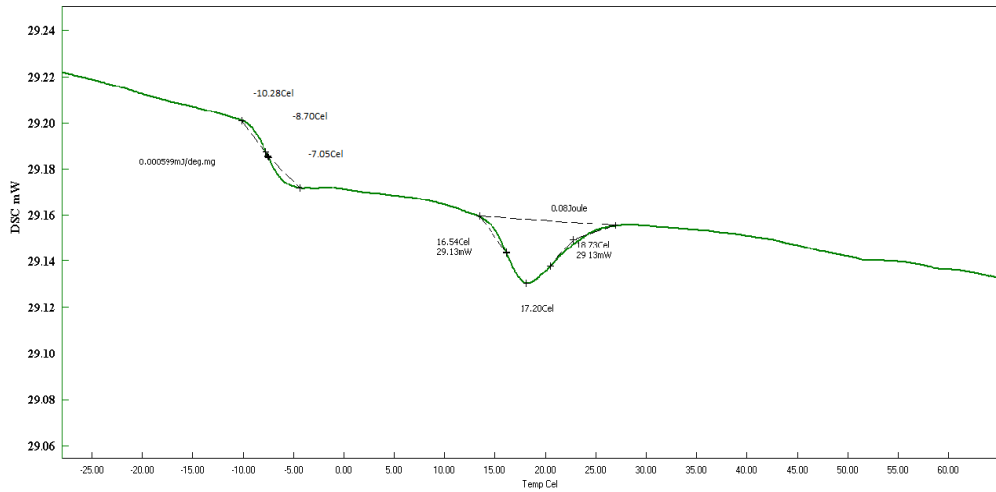
Şekil4.20 a) A4 (40/60) kopolymer lateksinin, b) % 0.1, c) % 0.2, d) % 0.3, e) % 0.4, f) 0.5 silika içeren A4 kompozit lateksinin DSC termogramları



(d)



(e)

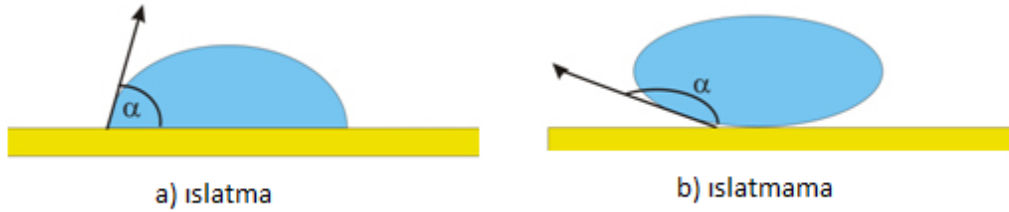


(f)

Şekil4.20 (Devamı) a) A4 (40/60) kopolimer lateksinin, b) % 0.1, c) % 0.2, d) % 0.3, e) % 0.4, f) 0.5 silika içeren A4 kompozit lateksinin DSC termogramları

4.3.3 Temas Açısı

Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur. Diğer bir ifade ile büyük bir temas açısı sıvı katı çekim kuvvetlerinin azlığının, küçük bir temas açısı ise bu kuvvetlerin büyük olmasının bir göstergesidir. Ayrıca temas açısının büyüklüğü, katı yüzeyin düzlüğü ve temizliğinden başka sıvının saflık derecesine de bağlıdır. Saf ve ıslatma maddesi içeren (yüzey aktif madde) su damlalarının bir parafin yüzeyindeki durumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.21 Yüzeyi (a)ıslatan ve (b)ıslatmayan damlalar.

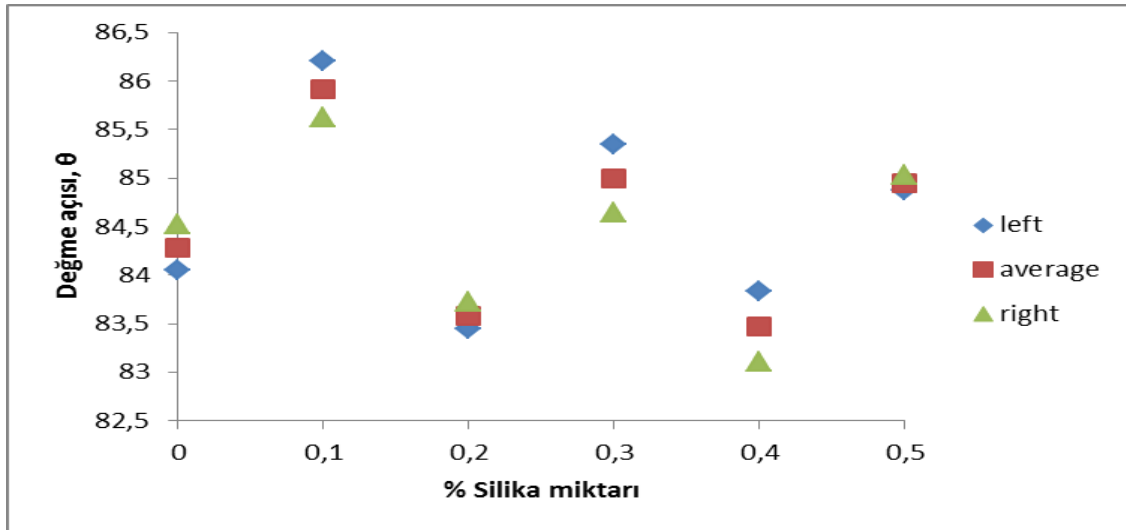
Değme açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkar. Yüzey gerilimi düştükçe temas açısı da düşer. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofilik hem hidrofobik özelliklerin artmasına neden olur. Hatta pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum değme açısı hidrofobik bir yüzey için 120° geçemez. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığı için aradaki etkileşme miktarını da düşürür, dolayısıyla değme açısı hidrofobik yüzeylerde artar.

Değme açısı yöntemi, polimer filmlerin ıslanabilirlik, yapıştırıcılık ve su iticilik gibi yüzey özelliklerini karakterize etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, polimer film üzerine düşürülen su damla şeklinde kalır. Bu sıvı damlası, hava ile çevrili polimer ve sıvı fazları arasındaki yüzeylerarası/yüzey gerilimlerinin (yüzey serbest enerjilerinin) sonucu olarak oluşan bir değme açısına (θ) sahiptir.

Değme açısı, polimer filmlerin yüzey enerjileri hakkında bilgi vermesinin yanında film yüzeylerinin polaritesi hakkında da bilgi verir. Değme açısının yükselmesi (su için), daha hidrofobik katı yüzeyinin oluştuğu anlamına gelir [6].

Su bazlı emülsiyon polimerleri, su dayanımları zayıf olan polimerler olarak özellikle hidrofilik karakterleri ile tanımlanır. Lateks filmlerin değme açıları, hidrofobikliğin karakterize edilmesi için önemli bir parametredir.

Suyun polimer film ile yaptığı değme açısının 0° - 30° olması oldukça hidrofilik yüzeylerin olduğu ve bu değerin 90° ye yaklaşması ise yüzeyin hidrofiliklik kuvvetinin giderek azaldığı anlamına gelir.



Şekil 4.22 Suyun A2(40/60) kompozit kopolimer filmleri ile yaptığı değme açılarının kompozit filmlerde farklı oranlardaki silika miktarı ile değişimi

Farklı silika oranlarında hazırlanan kompozit kopolimer filmlerin üzerine damlatılan su damlalarının goniometre yardımı ile oda koşullarında belirlenen değme açıları Şekil 4.22’de verildi. Değme açısı 33 olan hidrofilik karakterdeki VAc’nin hidrofobik karakterdeki DOM ile kopolimerleştirilmesiyle elde edilen kopolimer filmlerin değme açısı 84 olarak bulundu. Bu yükselme düşük yüzey enerjisine sahip ve düşük hidrofilik karakterde yani daha hidrofobik katı yüzeylerin oluştuğu anlamına gelir. Suyun farklı miktarlarda silika içeren kopolimer filmlerle yaptığı değme açılarının değişmemesi kopolimer tanecik yüzeyindeki polaritenin değişmediğini gösterir. Aynı zamanda bu

sonuç filmlerin hidrofilik karakterinin dolayısıyla ıslanabilirliğinin değişmediği anlamına da gelir.

4.4 Kopolimer ve Kompozit Filmlerin Yapışma Özellikleri

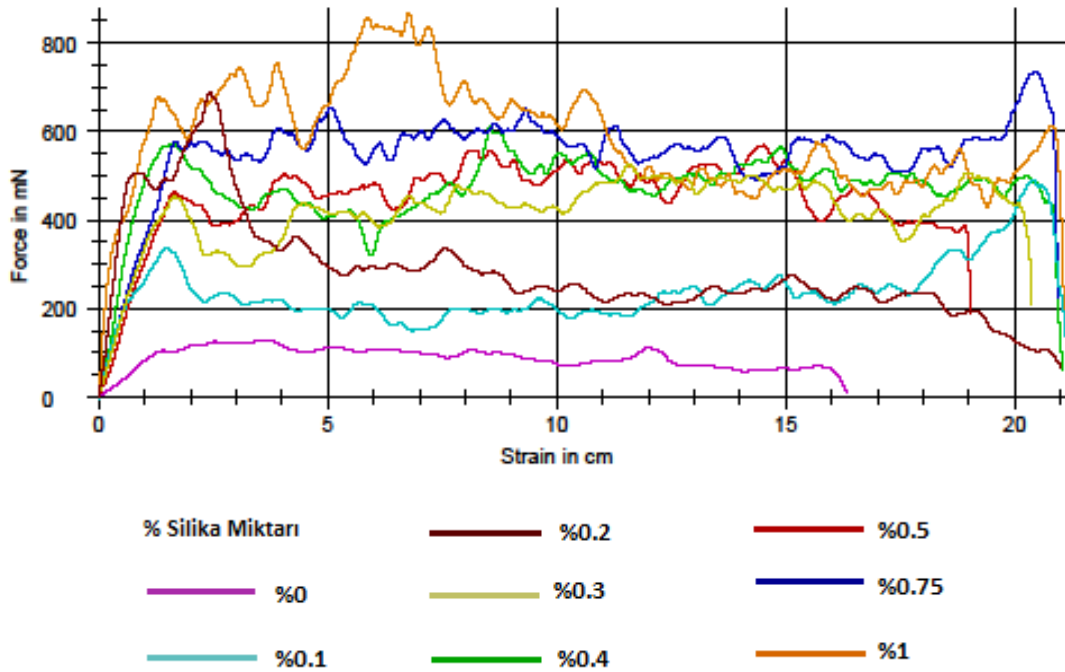
Farklı monomer oranlarında sentezlenen latekslerin ve bu latekslere farklı oranlarda silika ilave edilmesinin, bu kopolimer ve kompozit latekslerin kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine olan etkileri incelendiğinde en iyi sonuçların A2 numaralı lateks de gözlendiği belirlendi. Bundan dolayı latekslerin yapıştırıcılık özelliklerinin belirlenmesinde sadece A2 numaralı lateks baz alınarak, testler gerçekleştirildi.

4.4.1 180° Soyulma Testi

Sentezlenen VAc-DOM kopolimer latekslerinin ve bu latekslere farklı oranlarda silika katılması ile elde edilen kompozit latekslerin test kağıtları üzerinde oluşturulan filmlerine uygulanan soyulma testi sonuçları Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de verildi. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde artan silika miktarı ile yapıştırıcılığın doğru orantılı bir şekilde arttığı gözlendi. Bu sonuçlar, anorganik bir tanecik olan silikanın latekslerin yapıştırıcılık özellikleri üzerinde beklenen etkiyi göstererek filmlerin yapışma özelliklerini iyileştirdiğini gösterdi.

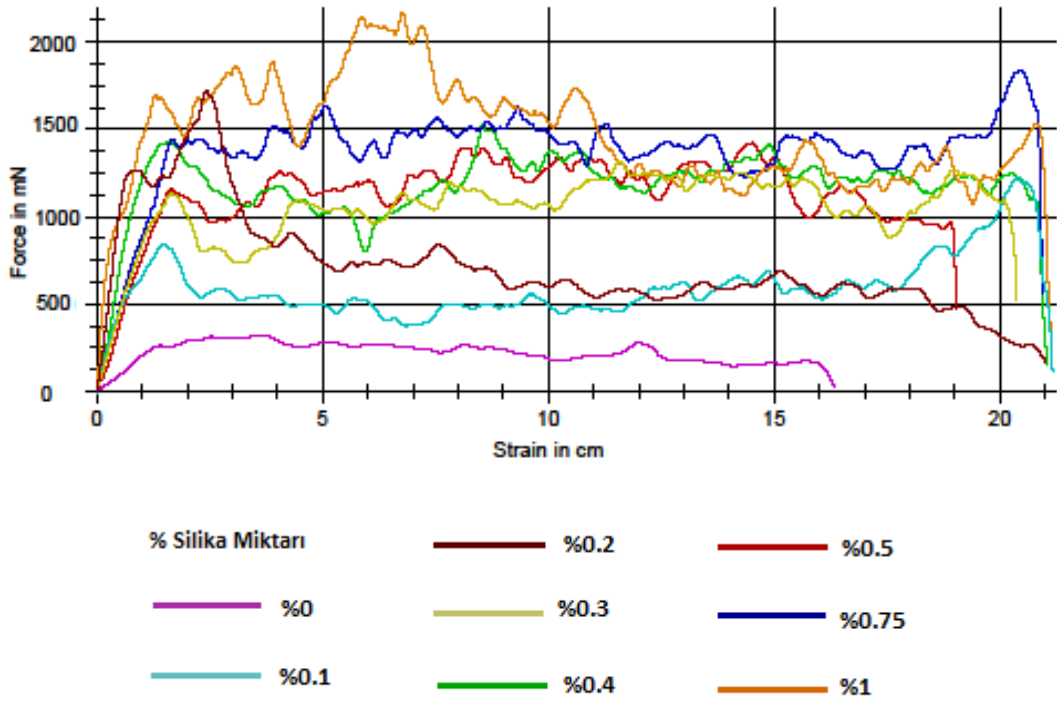
Çizelge 4.6 Farklı Oranlarda Silika Katılmış VAc -DOM Kompozit Lateksinin Test Kağıtları ve PP Matrikslerde Hazırlanmış Filmlerinin 180° Soyulma Testi Tablosu.

% Silika Miktarı	Test Kağıdı (mN/cm)	PP matriks (mN/cm)
0	0,513	676
0,10	196	879
0,20	211	934
0,30	228	986
0,40	235	1010
0,50	246	1080
0,75	294	1110
1	347	1130

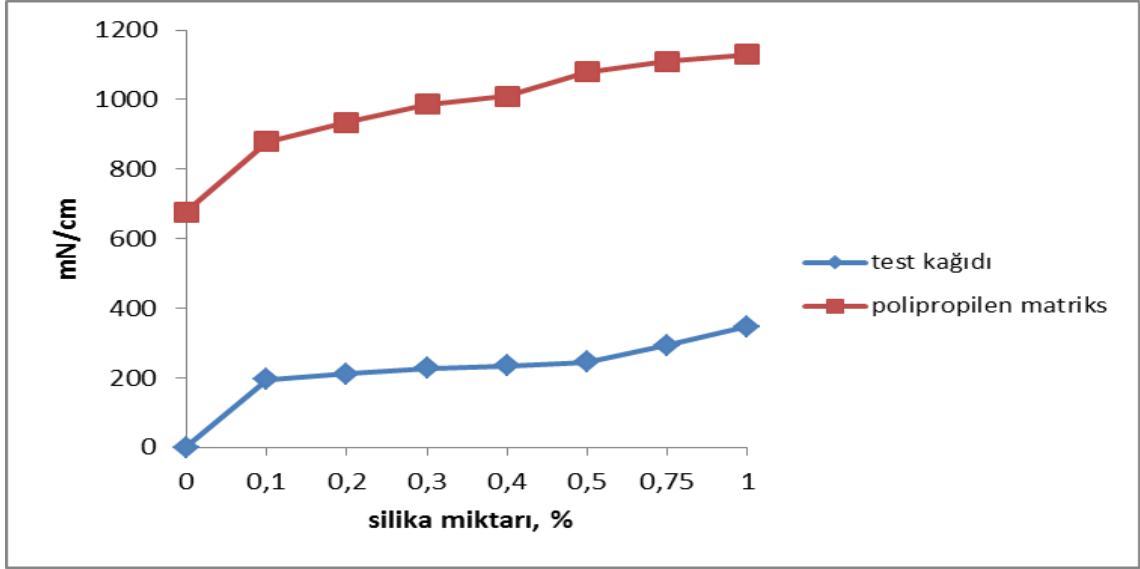


Şekil 4.23 Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kopolimer kompozit latekslerinin test kağıtlarında hazırlanmış filmlerinin 180° soyulma testi.

Şekil 4.25’de kopolimer lateksin ve kompozit latekslerin polipropilen filmler (matris) üzerinde oluşturulan filmlerine uygulanan soyulma testi sonuçları incelendiğinde, yapıştırıcılığın silika miktarının artması ile arttığı saptandı. Ancak elde edilen sonuçlar test kağıdı kullanılarak hazırlanan yapıştırıcı numunelerinin soyulma testi değerlerine göre çok yüksek bulundu.



Şekil 4.24 Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kopolimer kompozit latekslerinin polipropilen matrisi üzerinde oluşturulmuş filmlerinin 180° soyulma testi.



Şekil 4.25 Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kompozit lateksinin test kağıtları ve polipropilen matrikslerde hazırlanmış filmlerinin 180° soyulma testi.

4.4.2 Loop Tack Testi

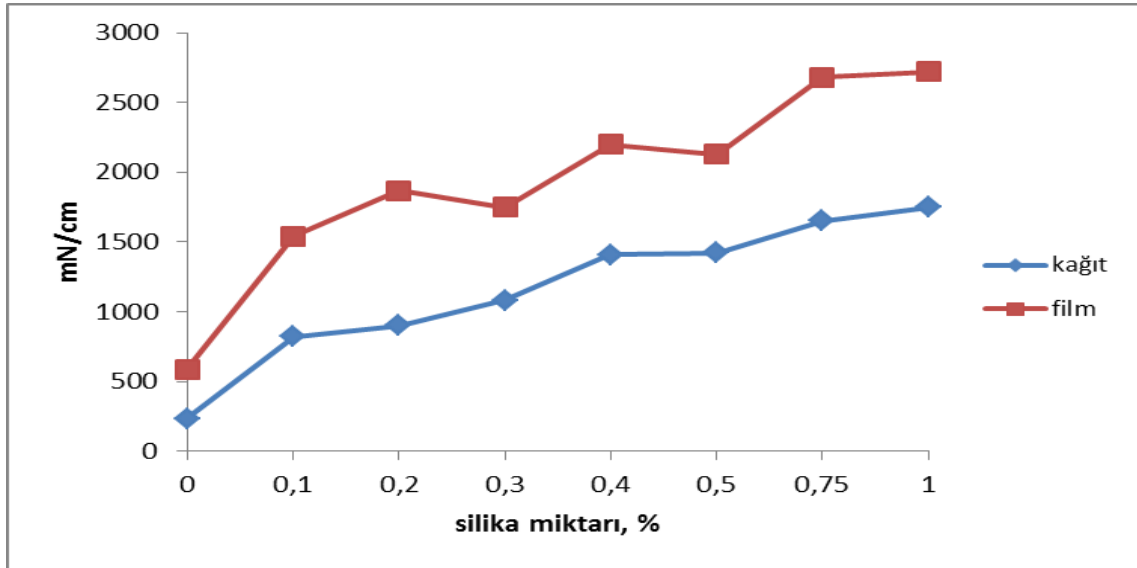
Birçok yapıştırıcı kullanım sırasında uygulanan basınca göre değişkenlik gösteren bir yapışma mukavemetine sahiptir. Yapışkanlık çevrim testi olarak ta bilinen Loop Tack Testi basınca duyarlı yapıştırıcılar için yapışma mukavemeti gibi sonuçları vermektedir.

Şekil 4.26’da VAc-DOM kopolimer ve kompozit latekslerinin test kağıtları üzerinde oluşturulan yapıştırıcı filmlerine uygulanan loop tack testi sonuçları verildi. Kompozit yapıdaki silika oranının artması ile yapıştırıcı numunelerinin yapışma mukavemetinin arttığı saptandı. Aynı etkinin polipropilen matris üzerinde oluşturulan yapıştırıcı filmlere uygulanan test sonuçlarında da görülmesi silikanın yapışkanlığı arttırdığını desteklemektedir.

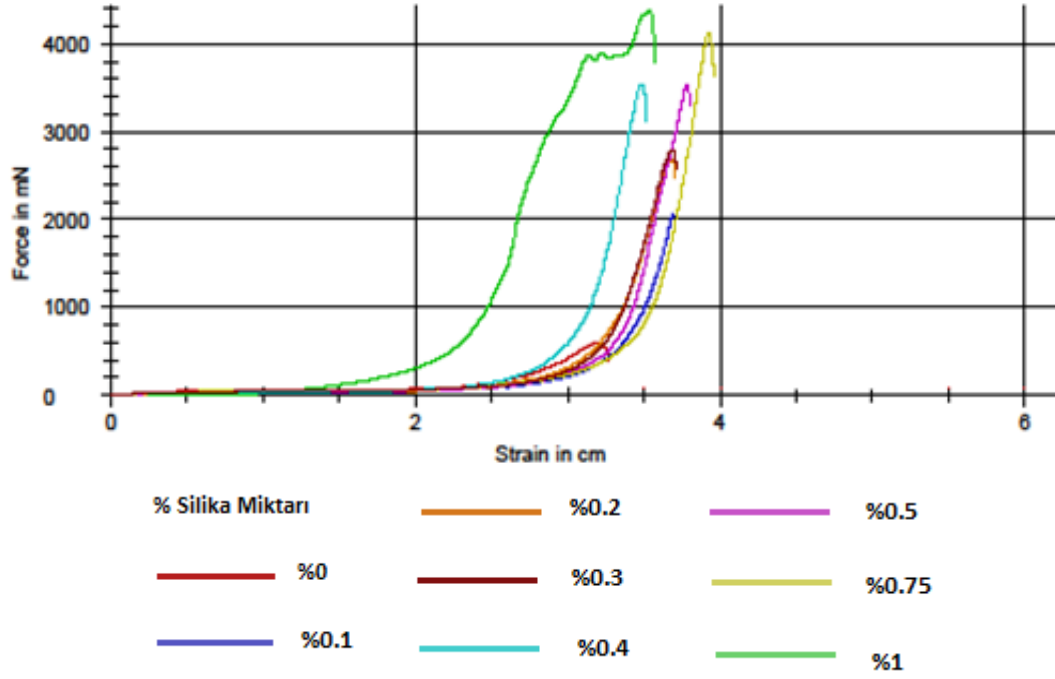
Bu sonuçlar ışığında sentezlenen yapıştırıcı lateksler;” test kağıtları üzerinde kullanıldığı durumlarda post-it kağıtlarına, polipropilen matrisle birlikte kullanıldığında ise koli bantlarına bir alternatif olacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4.7 Farklı Oranlarda Silika Katılmış VAc-DOM Kompozit Lateksinin Test Kağıtları ve Polipropilen Matrikslerde Hazırlanmış Filmlerinin Loop Tack Testi Tablosu.

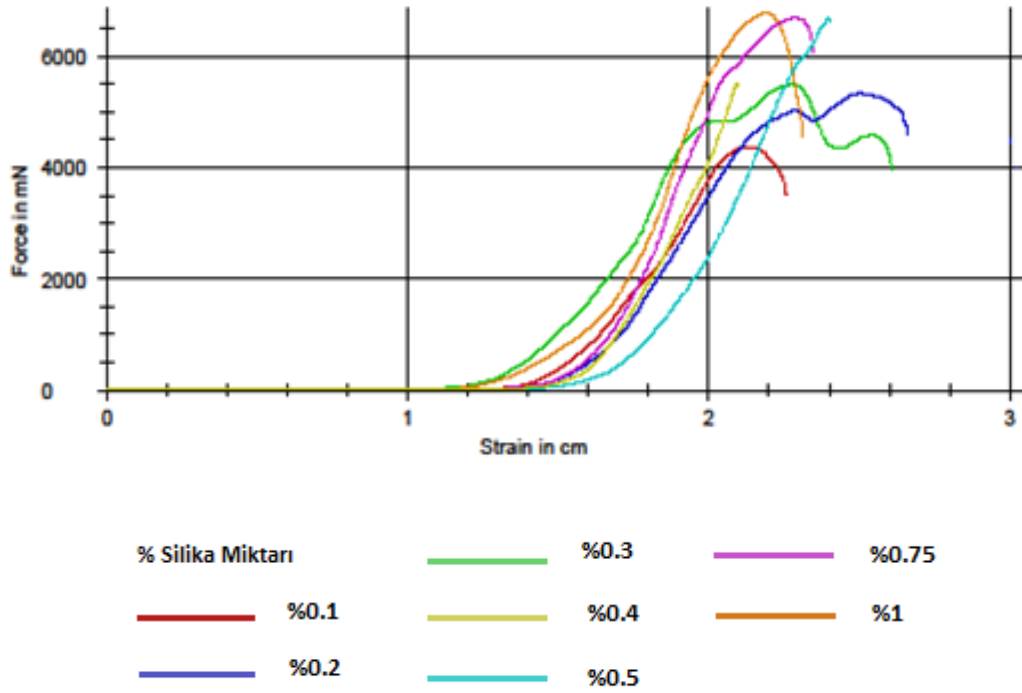
% Silika Miktarı	test kağıdı (mN/cm)	PP matriks (mN/cm)
0	234	587
0,10	823	1540
0,20	902	1870
0,30	1080	1750
0,40	1410	2200
0,50	1420	2130
0,75	1650	2680
1	1750	2720



Şekil 4.26 Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kompozit lateksinin test kağıtları ve polipropilen matrikslerde hazırlanmış filmlerinin loop tack testi.



Şekil 4.27 Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kopolimer kompozit latekslerinin test kağıtlarında hazırlanmış filmlerinin loop tack testi.



Şekil 4.28 Farklı oranlarda silika katılmış VAc-DOM kopolimer kompozit latekslerinin polipropilen matrisi üzerinde oluşturulmuş filmlerinin loop tack testi.

KAYNAKLAR

- [1] Blackley, D.C., (1975). Emulsion Polymerization, Applied Science Publishers, London.
- [2] Urban, D. ve Takamura, K., (2002). Polymer Dispersions and Their Industrial Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany.
- [3] Lovell, P.A. ve El-Aasser, M.S., (1997). Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons Ltd., England.
- [4] Fitch, M.R., (1997). Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction, Academic Pres, USA.
- [5] El-Aasser, M.S. ve Vanderhoff, J.W., (1981). Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, Applied Science Publishers, London ve New Jersey.
- [6] Erbil, H.Y., (2000). Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Pres, Florida.
- [7] Lazaridis, N., Alexopoulos, A.H. ve Kiparissides, C., (2001). Semi-batch Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using Oligomeric Nonionic Surfactants , Macromol.Chem.Phys., 202:2614-2622.
- [8] Flick, W.E., (1993). Plastics Additives- An Industrial Guide, Noyes Publications, Second Edition, USA.
- [9] Wu, X.Q., Schork, F.J., (2000). Batch and Semibatch Mini/Macroemulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Comonomers, Ind Eng Res. 39: 2855-2865.
- [10] Sajjadi, S. ve Brooks, B. W. (1999). Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate. I. Effect of Monomer Distribution, Journal of Applied Polymer Science, 74:3094-3095.
- [11] Sajjadi, S. ve Brooks, B. W. (2000). Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate. II. Effects of Emulsifier Distribution, Journal of Applied Polymer Science, 79:582-584.
- [12] F. Kaya, (2004). Ana Hatlarıyla Yapıştırıcılar, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [13] BS EN 1721:1999. Adhesive For Paper And Board, Packaging And Disposable Sanitary Products-Tack Measurement For Pressure Sensitive Adhesives- Determination Of Rolling Ball Tack, British Standart.

- [14] BS EN 1719:1999. Adhesive For Paper And Board, Packaging And Disposable Sanitary Products-Tack Measurement For Pressure Sensitive Adhesives-Determination Of Loop Tack, British Standart.
- [15] BS EN 1939:2003. Self Adhesive Tapes-Determination Of Peel Adhesyon Proporties, British Standart.
- [16] Odian, G., (2004). Principles of Polymerization, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [17] Dobler F. ve Holl Y., (1996), Mechanisms of Latekx Film Formation, TRIP, 4(5):145-151
- [18] 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.
- [19] Herk, A.V., (2005). Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization, Blackwell Publishing Ltd., Netherlands.
- [20] Baykut, S., Biran, M., (1986). Yüzey Aktif Maddeler Fizikokimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [21] Piirma, I., (1982). Emulsion Polymerization, Academic Press, Inc., New York.
- [22] Elvers, B., (1993). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., Germany.
- [23] Seidel, A., (1969). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [24] Tharwat, F. T., (2005). Applied Surfactants: Principles and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany.
- [25] Griffin, W. C., (1949). Classification of Surface-Active Agents by "HLB," J. Soc. Cosmet. Chem., 1: 311-326.
- [26] Saraç A.,(1998), Vinil Asetat Monomerinin Non-iyonik Emülgatörler ile Emülsiyon Polimerizasyonu ve Poli(Vinil Asetat) Latekslerinin Yüzey ve Koloidal Özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü
- [27] Berber H.,(2011), Fonksiyonlu Vinil Monomerleri Kullanılarak Nano Boyutlu Emülsiyon Polimerlerinin Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü
- [28] Billmeyer, F.W., (1962). Textbook of Polymer Science, Interscience Publishers, New York.
- [29] Anderson, C.D. ve Daniels, E. S., (2003). Emulsion Polymerization and Latex Applications, Volume 14, Number 4, 1. Edition, Rapra Technology, Shropshire.
- [30] Poehlein, G.W., (1986). Emulsion Polymerization pp.1-51 in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 6, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, eds., Wiley-Interscience, New York.
- [31] Co, C.C., Cotts, P., Burauer, S., Vries R., Kaler, E.W., (2001). Microemulsion Polymerization. 3. Molecular Weight and Particle Size Distrubitions,

- Macromolecules, 34: 3245-3254.
- [32] Dong, Y. ve Sundberg, D.C., (2001). Radical Entry in Emulsion Polymerization: Estimation of the Critical Length of Entry Radicals via a Simple Lattice Model, *Macromolecules*, 35: 8185-8190.
 - [33] Lopez, R.G., Trevino, M.E., Peralta, R.D., Cesteros, L.C., Katime, I., Flores, J., Mendizábal, E. ve Puig, J.E., (2000). A Kinetic Description of the Free Radical Polymerization of Vinyl Acetate in Cationic Microemulsions, *Macromolecules*, 33: 2848-2854.
 - [34] Mendizábal, E., Flores, J., Puig, J.E., Katime, I., Serrano, F.L., Alvarez, J., (2000). On the Modelling of Microemulsion Polymerization. Experimental Validation, *Macromol. Chem. Phys.*, 201: 1259-1265.
 - [35] Asua, J.M., (2002). Miniemulsion Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 27: 1283-1346.
 - [36] Antonietti, M. ve Landfester, K., (2002). Polyreactions in Miniemulsions, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 689-757.
 - [37] Betchold, N. ve Landfester, K., (2000). Kinetics of Miniemulsion Polymerization as Revealed by Calorimetry *Macromolecules*, 33: 4682-4689.
 - [38] Landfester, K., (2001). Polyreactions in Miniemulsions, *Macromol. Rapid Commun.*, 22: 896-936.
 - [39] Can S., (2003). Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu Kinetiği ve Polimerik Ürünün Özellikleri Üzerine Tuz Etkisi Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniveristesi, Kimya Bölümü
 - [40] Starck, W. ve Freudenberg, H., (1940). U.S. Patent, 2,227,163.
 - [41] Wu, J., Kwon, J., Yang J., Winnik M.A., Faewaha R. ve Rademacher J., (2003). Synthesis and Microstructure Characterization of Dye-Labeled Poly(vinyl acetate-co-dibutyl maleate) Ltex for Energy Transfer Experiments, *Macromolecules*, 36: 8139-8147.
 - [42] Donescu, D., Gosa, K., Languri, J. ve Ciupițoiu, A., (1985). Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part II. Copolymerization with Dibutyl Maleate *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 22: (5-7), 941.
 - [43] Twardoeski, T.E., (2007). Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization, DESTech Publications, 1. Edition, USA.
 - [44] Dušek, K. ve Joanny, J. F., (2010). Polymer Characterization: Rheology, Laser Interferometry, Electrooptics, 1. Edition, Springer, New york.
 - [45] Faridi-Majidi, R., (2007). Emülsifier-Free Miniemulsion Polymerization of Styrene and the Investigation of Encapsulation of Nanoparticles with polystyrene via This Procedure Using an Anionic Initiator, *Journal of Applied Polymer Science*, 105,1244-1245
 - [46] Ajayan, P. M., Schadler, L. S. ve Braun, P. V., (2003). Nanocomposite Science and

Technology, Wiley-VCH, 1. Edition, Germany.

- [47] Vanderhoff, J.W., (1993). Recent Advances in the Preparation of Latexes, Chem. Eng. Sci., 48:203-217.
- [48] Gennady, S. T. ve Zaikov, E., (2008). Polymer Nanocomposite Research Advances, 1. Edition, Nova Science Publishers, New York
- [49] Krackeler, J.J. ve Naidus, H., (1969). Particle Size and Molecular Weight Distributions of Various Polystyrene Emulsions, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 27: 207-235.
- [50] Chern, C., (2008). Principles and Applications of Emulsion Polymerizations, Wiley-VCH, Weinheim.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Buşra TÜRKOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 19.09.1987 / K. Ereğli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : bsrtrkgl@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya/Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya	Bülent Ecevit Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Fatih Kız Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010	MEB	Öğretmen

