

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ ORTAK PROGRAMI

**2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT (HEMA) MODİFİYE EDİLMİŞ STİREN-BÜTİL
AKRİLAT-AKRİLİK ASİT EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HÜLYA ÇINAR

TEZ DANIŐMANI

PROF. DR. BİLGE EREN

BİLECİK, 2022

10473381

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ ORTAK PROGRAMI

**2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT (HEMA) MODİFİYE EDİLMİŞ STİREN-BÜTİL
AKRİLAT-AKRİLİK ASİT EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HÜLYA ÇINAR

TEZ DANIŐMANI

PROF. DR. BİLGE EREN

BİLECİK, 2022

10473381

BEYAN

“2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA) Modifiye Edilmiş Stiren-Bütül Akrilat-Akrilik Asit Emülsiyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	X	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum; Bilecik Şeyh Edenbali Üniversitesi			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)		2018-01.BŞEÜ.04-07	
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/.....	

Hülya ÇINAR

Tarih

.../.../...

İmza

.....

ÖN SÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren, bilgi, birikim ve tecrübelerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle elinden gelenden fazlasını sunan, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde katkılarını esirgemeyen, beni hep motive ederek bu çalışmamın güzel sonuçlanmasını sağlayan ve üzerimde büyük emeği olan kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Bilge EREN'e içtenlikle sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi tarafından 2018-01.BŞEÜ.04-07 proje numarası ile desteklenmiştir. Hazırlanan akrilik latekslerin DSC ve MFFT ölçümlerini gerçekleştiren DYO Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş., İzmir Ar-Ge birimine ve Dr. Beyhan ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Her zaman ve her türlü koşulda yanımda olan, her konuda desteklerini ve sevgilerini gösteren sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Her ihtiyacım olduğunda yanımda olan, anlayışını, desteğini ve sevgisini her zaman hissettiğim sevgili eşim İlkay ÇINAR'a, canım çocuklarım Yusuf ve Zeynep Yade ÇINAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Hülya ÇINAR

2022

ÖZET

2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT (HEMA) MODİFİYE EDİLMİŞ STİREN- BÜTİL AKRİLAT-AKRİLİK ASİT EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri kullanılarak yarı kesikli çekirdekli emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile bir dizi hidroksil fonksiyonelleştirilmiş stiren (Sty)- bütül akrilat (BA)- akrilik asit (AAc) emülsiyon polimerleri (SBA) hazırlanmıştır. HEMA içeriğinin kütlece % 0'dan % 10'a artırılmasıyla polimer lateks yapısı, termal davranışı, film özellikleri ve morfolojisinde meydana gelen değişimler FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC, MFFT, DLS ve SEM teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde anyonik/noniyonik yüzey aktif madde yapısı ve miktarının SBA-HEMA kopolimer lateksin özelliklerinde meydana getirdiği değişimler incelenmiştir. Monomer emülsiyonuna HEMA ilavesi çekirdek oluşumu sonrasındaki besleme adımında yapılmıştır

HEMA içeriğinin kütlece % 0'dan % 10'a artırılmasıyla polimerlerin T_g değerlerinde ~ 10-20 °C artış oluşmaktadır. HEMA miktarı sabit tutularak yüzey aktif maddelerin T_g değerlerine etkisi araştırıldığında anyonik yüzey aktif maddeler SLS veya SLES miktarlarının (toplam monomer kütlece % 0,9 dan % 6 ya artırılmasıyla T_g değerlerinde ~ 1-2 °C azalma meydana gelmektedir. Çalışılan HEMA ve yüzey aktif madde miktarlarında hazırlanan polimer lateksler için MFFT değerleri 0-7,6 °C aralığında değişmektedir. HEMA içeriğinin kütlece % 0'dan % 10'a artırılmasıyla ortalama tanecik boyutunda artış meydana gelmektedir ve PDI değerleri homojen dağılıma işaret etmektedir. Hazırlanan bir grupta DLS ile belirlenen ortalama tanecik boyutu, HEMA içermeyen SBA lateks için 95,30 nm iken kütlece % 10 HEMA içeren lateks için 153,50 nm'dir. SLS veya SLES ile hazırlanan lateks serilerinde artan anyonik yüzey aktif madde miktarı ile birlikte tanecik çapı belirgin şekilde azalmakta fakat, ilave olarak nonyoniklerin kullanılması durumunda daha küçük tanecikler oluşmaktadır. PDI verileri SLES için % 3 ve üzeri miktarlarda ve nonyonik yüzey aktif madde olarak NP-10 kullanıldığında homojen tanecik dağılımının azaldığına işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Emülsiyon polimerizasyonu, 2-Hidroksietil metakrilat, Stiren akrilik kopolimer, Lateks, Su-bazlı boya.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE (HEMA) MODIFIED STYRENE-BUTYL ACRYLATE-ACRYLIC ACID EMULSION POLYMERS

In this study, a series of hydroxyl functionalized styrene (Sty)-butyl acrylate (BA)-acrylic acid (AAc) emulsion polymers were prepared via the semi-batch seeded emulsion polymerization method by using the 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) monomer. The changes in the polymer latex structure, thermal behavior, film properties and morphology by increasing the HEMA content from 0 % to 10 % by mass were determined using FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC, MFFT, DLS and SEM techniques. In the second part of the study, changes in the properties of SBA-HEMA copolymer latex depending on the anionic/nonionic surfactant structure and amount were investigated. The addition of HEMA to the monomer emulsion was made in the feeding step after nucleation.

Increasing the HEMA content from 0 % to 10 % by mass results in an increase of ~ 10-20 °C in the T_g values of the polymers. When the effect of surfactants on T_g values is investigated by keeping the amount of HEMA constant, a decrease of ~ 1-2 °C occurs in T_g values by increasing the amount of anionic surfactants SLS or SLES (according to the total monomer mass) from 0.9 % to 6 % by mass. The MFFT values for polymer latexes prepared in the studied amounts of HEMA and surfactant changes in the range of 0-7.6 °C. Increasing the HEMA content from 0 % to 10 % by mass results in an increase in average particle size and PDI values indicate homogeneous distribution. The average particle size determined by DLS in one of the prepared group was 95.30 nm for SBA latex without HEMA, while it was 153.50 nm for latex containing 10 % HEMA by mass. In the latex series prepared with SLS or SLES, the particle size decreases significantly with the increasing amount of anionic surfactant, but smaller particles are formed when nonionics are used in addition. PDI data indicate that homogeneous particle distribution is decreased for SLES at 3% and higher amounts and when NP-10 is used as a nonionic surfactant.

Keywords: Emulsion polymerization, 2-Hydroxyethyl methacrylate, Styrene acrylic copolymer, Latex, Water-born paint.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ.....	i
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR VE VE SİMGELER LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	3
2.1.1. Polimerizasyon bileşenleri.....	3
2.1.2. Serbest radikal zincir polimerizasyonu mekanizması	6
2.1.3. Emülsiyon polimerizasyonu teorisi	7
2.1.4. Polimerizasyon sistemleri ve proses çeşitleri	10
2.1.5. Emülsiyon polimerlerinde tanecik kararlılığını etkileyen faktörler	12
2.2. Akrilik Emülsiyon Polimerleri	14
2.2.1. Akrilik emülsiyon polimerlerinin genel özellikleri ve kullanım alanları.....	15
2.2.2. Fonksiyonel grup içeren akrilik emülsiyon polimerleri	17
2.2.3. Akrilik polimerlerin ve latekslerinin karakterizasyonu.....	20
3. MATERYAL VE METOT	28
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
3.2. SBA ve SBA-HEMA Latekslerin ve Filmlerinin Hazırlanması	28
3.3. Karakterizasyon Yöntemleri, Kullanılan Alet ve Cihazlar	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
4.1. SBA ve SBA-HEMA Lateks Filmlerinin Spektroskopik Karakterizasyonu	32
4.1.1. FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi	32
4.1.2. ¹ H-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	33

4.2. SBA Lateks ve Filmlerin Fizikokimyasal Özelliklerine Fonksiyonel Monomer HEMA'nın Etkisi.....	34
4.2.1. HEMA miktarının termal davranışa etkisi	34
4.2.2. HEMA miktarının camsı geçiş sıcaklığı (<i>T_g</i>) ve minimum film oluşum sıcaklığı (MFFT) değerlerine etkisi	38
4.2.3. HEMA miktarının ortalama tanecik boyutu ve boyut dağılımına etkisi.....	42
4.3.1. Yüzey aktif maddelerin termal davranışa etkisi	46
4.3.2. Yüzey aktif maddelerin camsı geçiş sıcaklığı (<i>T_g</i>) ve minimum film oluşum sıcaklığı (MFFT) değerlerine etkisi	50
4.3.3. Yüzey aktif maddelerin ortalama tanecik boyutu ve boyut dağılımına etkisi	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	58
KAYNAKÇA	60

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan tipik monomerler ve özellikleri.....	16
Tablo 3.1. Hazırlanan SBA ve SBA-HEMA türevlerinin kütlece % monomer oranları.....	30
Tablo 4.1. Farklı oranlarda HEMA içeren SBA(5) lateks filmlerinin TG eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları.....	37
Tablo 4.2. Farklı oranlarda HEMA içeren SBA(10) lateks filmlerinin TG eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları.....	38
Tablo 4.3. SBA(5)HEMA ve SBA(10)HEMA lateks taneciklerinin T _g ve MFFT değerleri..	41
Tablo 4.4. SBA(5)HEMA ve SBA(10)HEMA lateksleri için ortalama tanecik boyutu (SEM/DLS) ve PDI değerleri.....	45
Tablo 4.5. SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filminin termal davranışı üzerindeki etkisi.....	47
Tablo 4.6. SLES miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filmlerinin termal davranışı üzerindeki etkisi.....	49
Tablo 4.7. SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateks ve filmlerinin T _g , ve MFFT değerlerine etkisi.....	51
Tablo 4.8. SLES miktarının SBA(5)HEMA6 lateks ve filmlerinin T _g , ve MFFT değerlerine etkisi.....	53
Tablo 4.9. Anyonik yüzey aktif madde SLS miktarındaki değişimin ve nonyonik yüzey aktif maddelerin SBA(5)HEMA6 lateksin DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyutuna etkisi.....	54
Tablo 4.10. Anyonik yüzey aktif madde SLS miktarındaki değişimin ve nonyonik yüzey aktif maddelerin SBA(5)HEMA6 lateksin DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyutuna etkisi.....	56

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Misel çekirdeklenme modelinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.2. Monomer dönüşüm yüzdesi- Polimerleşme hızı değişimi	10
Şekil 2.3. Lateks üretim prosesleri şeması	10
Şekil 2.4. Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyon işlemi şeması.....	12
Şekil 2.5. Polimerik maddeler için önemli termal değişimleri gösteren bir termogram.....	21
Şekil 2.6. DSC grafiğinin oluşumu.....	22
Şekil 2.7. Bir camsı geçişin DSC görüntüsü.....	23
Şekil 2.8. Camsı geçişi, kristalleşme ve erime geçiren bir polimer için ısı akışına karşı sıcaklık grafiğinin örnek grafiği.....	24
Şekil 2.9. Emülsiyonlar için örnek DLS boyut dağılımı grafiği.....	26
Şekil 3.1. SBA ve SBA-HEMA lateksler için deney düzeneği.....	28
Şekil 3.2. SBA ve SBA-HEMA oluşum reaksiyonları.....	30
Şekil 4.1. Farklı miktarlarda HEMA içeren SBA(5) lateks filmlerin ATR-IR spektrumları (a) 0 % (b) 2,5 % (c) 4 % (d) 6 % (e) 10 % HEMA.....	33
Şekil 4.2. SBA(5)HEMA6 lateks filminin DMSO- d_6 içerisindeki ^1H -NMR spektrumu.....	34
Şekil 4.3. SBA(5) lateks filminin azot atmosferinde kaydedilmiş TG eğrilerine HEMA oranlarındaki değişimin etkisi.....	35
Şekil 4.4. SBA(10) lateks filminin azot atmosferinde kaydedilmiş TG eğrilerine HEMA oranlarındaki değişimin etkisi.....	35
Şekil 4.5. Kütlece % 0 (a), 2,5 (b), 4 (c), 6 (d), ve 10 (e) HEMA içeren SBA(5) lateks filmlerinin DSC eğrileri.....	39
Şekil 4.6. Kütlece % 0 (a), 2,5 (b), 4 (c), 6 (d), ve 10 (e) HEMA içeren SBA(10) lateks filmlerinin DSC eğrileri.....	39
Şekil 4.7. Kütlece % 2,5 (a), % 4 (b), 6% (c), 10% (d) HEMA içeren SBA(5) lateks taneciklerinin SEM görüntüleri.....	42

Şekil 4.8. Kütlece % 0, 2,5, 4, 6 ve 10 HEMA içeren SBA(5) latekslerinin DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyut dağılımları.....	43
Şekil 4.9. Kütlece % 0, 2,5, 4, 6 ve 10 HEMA içeren SBA(10) latekslerinin DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyut dağılımları.....	43
Şekil 4.10. Kullanılan yüzey aktif maddelerin yapıları.....	46
Şekil 4.11. SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filminin TG eğrilerine etkisi.....	47
Şekil 4.12. SLES miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filmlerinin TG eğrilerine etkisi.....	49
Şekil 4.13. SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filminin DSC eğrilerine etkisi; a) kütlece % 0,9, b) % 3,0 c) % 6,0 SLS.....	50
Şekil 4.14. SLES miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filminin DSC eğrilerine etkisi; kütlece a) % 0,9, b) % 3,0 c) % 6,0 SLES.....	52
Şekil 4.15. Farklı miktarlarda SLS kullanılarak hazırlanmış SBA(5)HEMA6 lateksleri için DLS ile elde edilen tanecik boyut dağılım grafikleri.....	54
Şekil 4.16. Farklı miktarlarda SLES kullanılarak hazırlanmış SBA(5)HEMA6 lateksleri için DLS ile elde edilen tanecik boyut dağılım grafikleri.....	55

KISALTMALAR VE VE SİMGELER LİSTESİ

AAc: Akrilik Asit

BA: Bütil Akrilat

HEMA: 2-Hidroksietil Metakrilat

T_g: Camı Geçiş Sıcaklığı

MFFT: Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı

HEA: 2-Hidroksietil Akrilat

MMA: Metil Metakrilat

BMA: Bütil Metakrilat

PE: Polietilen

SLS: Sodyum Lauril Sülfat

TGA: Termal Gravimetrik Analiz

FTIR: Fourier Döşümlü İnfrared

DTA: Diferansiyel Termal Analiz

DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

DLS: Dinamik Işık Saçılımı

SLES: Sodyum Lauril Eter Sülfat

Sty: Stiren

SBA: Stiren- Bütil Akrilat- Akrilik Asit kopolimeri

1. GİRİŞ

Boya uygulamalarında kullanılan polimer lateksler, lateks partiküllerin yüzeyinde ortaya çıkan karboksil grupları nedeniyle alkali solüsyonda lateksleri stabilize eden az miktarda akrilik asit (AAc) veya metakrilik asit (MAA) ile kopolimerizasyon yoluyla hazırlanır. Lateks yapısındaki AAc veya MAA miktarı sınırlıdır çünkü kulombik itme sadece partiküller arasında değil aynı partiküle ait iyonize gruplar arasında da mevcuttur. Ayrıca, bu tür bir lateks, AAc, MAA içeriği yeterince yüksek olduğunda alkalinizasyon üzerine şişebilir veya hatta parçalanabilir. Bu nedenle, sadece AAc, MAA miktarını arttırmak yerine bir başka iyonize olmayan hidrofilik monomer kullanmak gereklidir.

Bu sebeple hidroksil ve amino gibi hidrofilik reaktif gruplar içeren kopolimerlerin akrilik kafesleri, boyama endüstrisinde umut verici materyallerdir. Bu gruplar, kaplama filmlerinin özelliklerinin geliştirilmesine yol açan çeşitli poliizosiyanatların yanı sıra melamin reçineleri ile çapraz bağlanmayı mümkün kılar. Bu gruplar uygulamadan sonra çeşitli reçinelerle veya poliizosiyanatlarla ek çapraz bağlamadan dolayı kaplamaların özelliklerinin önemli ölçüde geliştirilmesini sağlar. 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) fonksiyonel monomerinin ilavesi akrilik latekse fonksiyonellik kazandıracak ve farklı alanlardaki (ağaç, beton ve metal yüzeyi gibi) kaplama uygulamalarında kullanılabilirliklerini sağlayacaktır. 2-hidroksietil metakrilat yüksek hidroksil taşıması nedeni ile stiren akrilik latekslerin sert yüzeylere daha sağlam kaplanmasını sağlayacaktır. Çapraz bağlama reaksiyonlarına katılmak için fonksiyonel gruplar olarak % 10-20 ağırlığa sahip toplam monomere sahip olmak arzu edilir. Bununla birlikte, polimerizasyon yolları, parçacık yapısı ve sonuç olarak film özellikleri, fonksiyonel içeriğin artmasından da etkilenebilir. Ayrıca, bu tür hidrofilik grupların dahil edilmesinin, su bazlı boyaların formülasyonunu nasıl etkileyebileceği bilinmemektedir. Bu konuda detaylı araştırmaların yapılmasına ihtiyaç bulunmaktadır.

Tez çalışmasının amacı HEMA modifikasyonunun stiren-bütül akrilat-akrilik asit (SBA) latekslerde ve filmlerinde oluşturduğu değişiklikleri incelemektir. Bu amaçla yarı-kesikli, çekirdekli emülsiyon polimerizasyonu ile farklı oranlarda HEMA içeren bir seri SBA lateks hazırlanarak spektroskopik ve termal kararlılık, tanecik büyüklüğü, camsı geçiş sıcaklığı, minimum film oluşturma sıcaklığı gibi fizikokimyasal özelliklerde oluşan değişimler incelenmiştir. Ayrıca SBA-HEMA latekslerinin özelliklerinde çeşitli anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddelerin ve miktarlarının değiştirilmesi ile oluşan farklılaşmalar belirlenmiştir. Bunun için ¹H-NMR, FTIR, DSC, TG/DTG, SEM, MFFT ve DLS yöntemleri kullanılmıştır. Bu çalışma ile poli-(stiren-bütül akrilat-akrilik asit-2-hidroksietil metakrilat)

kopolimerinin sentezi, morfolojik özellikleri ve ısısız davranışları literatürde ilk defa sistematik olarak incelenmiş olup, bu anlamda literatüre, ilgili sektörler ve ekonomiyeye fayda sağlanmış olacaktır. Aynı zamanda tez çalışması HEMA yapısındaki yüksek hidroksil grupları nedeni ile izosiyanatlar kullanılarak yapılan 2K kürelemeli reçine uygulamalarının geliştirilmesi için bir ön çalışma niteliği taşımaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, bir monomerin veya bir monomer karışımının lateks olarak adlandırılan bir ürün oluşturmak için bir yüzey aktif maddenin sulu bir çözeltisinde polimerize edildiği, serbest radikalle başlatılan bir zincir polimerizasyonudur. Lateks, sulu ortamda polimer partiküllerinin koloidal dispersiyonu olarak tanımlanır. Polimer parçacıkları genellikle küresel şekildedir, ancak genellikle son kullanım özelliklerini etkileyecek morfolojiye sahiptirler. Taneciklerin ortalama boyutları 0,05 ile 5 nm arasındadır. Bu süreçte üretilen lateks kararlı bir sistemdir. Yüklü parçacıklar sıradan ayırma prosedürleri ile geri kazanılamaz. Literatürde emülsiyon polimerizasyonu için birçok model mevcuttur (Loke, 2013: 5).

Emülsiyon polimerizasyonu önemli bir endüstriyel uygulamadır. Bu işlem; boyalar, yapıştırıcılar, kaplamalar, vernikler, SBR kauçuğu ve PVC "macun" polimerleri gibi çok sayıda kullanıma sahip olup çeşitli polimerleri üretmek için yaygın olarak kullanılır. Molekül ağırlığı dağılımı, polimer mikroyapısı, T_g , DLS ve tanecik morfolojisi, ürünün özelliklerini etkileyebilecek faktörlerdir. Belirli özelliklere sahip spesifik lateks tanecikleri üretmek için, tüm bu parametrelerin proses özelliklerine ve optimizasyonuna dahil edilmesi gerekir. Emülsiyon polimerizasyonu, çoğunlukla su olmak üzere sürekli bir ortamda dağılmış koloidal polimer taneciklerinin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Heterojen koşullar altında gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonudur (Loke, 2013: 1).

2.1.1. Polimerizasyon bileşenleri

Emülsiyon polimerizasyonundaki tipik reaksiyon karışımı, **su (dispersiyon ortamı)**, **monomerler**, **yüzey aktif maddeler**, **yardımcı maddeler** ve suda çözünür bir **başlatıcı** bileşenlerinden oluşur.

a) Su (dispersiyon ortamı)

Su, ucuz ve çevre dostu olduğu için emülsiyon polimerizasyonunda sıklıkla kullanılan dispersiyon ortamıdır. Monomerin damlacıklardan partiküllere ve emülgatör, başlatıcı ve diğer bileşenler için bir çözücü olarak transfer ortamını temsil eder (El-hoshoudy, 2018: 5). Su iyi ısı transferinin yanında düşük vizkozite sağlar.

b) Monomerler

Emülsiyon polimerizasyonu için serbest radikal polimerize edilebilir monomerler gereklidir. Emülsiyon polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan monomerler, stiren, bütadien, akrilonitril, akrilat ester ve metakrilat ester monomerleri, vinil asetat, akrilik asit ve metakrilik asit ve vinil klorürdür. Farklı yapı, kimyasal ve fiziksel özelliklere bu monomerler emülsiyon polimerizasyonunun seyri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Özdamar, 2016;4 Yılmaz, 2018:35). Emülsiyon polimerizasyon işleminin ilk sınıflandırması, o zamana kadar incelenen monomerlerin doğasına göre yapılmıştır. Bu sınıflandırma, monomerlerin sudaki farklı çözünürlükleri için verilere ve sudaki monomer çözünürlüklerinin neden olduğu farklı başlangıç polimerizasyon hızlarına dayanır. Bu sınıflandırmaya göre monomerler üç gruba ayrılır. I. grupta sudaki çözünürlükleri en az % 8 olan suda büyük çözünürlüğe sahip monomerler (akrilonitril), II. grupta suda % 1-3 çözünürlüğe sahip monomerler (metil metakrilat ve farklı akrilatlar), III. grupta ise suda çözünmeyen monomerler (bütadien, izopren, stiren, vinilklorür vb.) yer alır (Yamak, 2013:39).

Monomerler bir amaca ulaşmak için seçilirler ve lateksin temel fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerini belirler. Polimerin sert, kırılğan, cam benzeri bir durumdan yumuşak, esnek, lastiksi bir duruma geçtiği sıcaklık olan T_g monomer seçimini büyük ölçüde etkiler. Sürekli film elde etmek için hedef partikül polimer T_g ortam sıcaklığının çok altında olmalıdır. Bu da film oluşumu sırasında parçacık zincirlerinin interdiffüzyonu için yeterli polimer hareketliliği sağlar. Buna ek olarak, sertlik ve bir filmin gücü derecesi kullanılan monomer konsantrasyonuna göre değişir. Kauçuksu polimerler esnekliğe, yapışmaya ve yapışkanlığa katkıda bulunurken, camsı polimerler sertliğe, dayanıklılığa ve berraklığa katkıda bulunur (Yılmaz, 2018: 36).

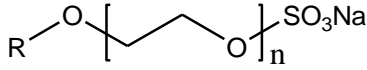
c) Yüzey aktif maddeler (Emülgatörler)

Yüzey aktif maddeler polimerizasyon sürecinde önemli bir rol oynar. Kullanılan yüzey aktif maddeler, polar baş kısımlar ve apolar kuyruklar bulundurmaları sebebiyle amfifilik yapıdadır ve katı/sıvı olarak farklı yüzeyler arasında etkileşime girebilir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan yüzey aktif maddeler moleküler yapılarına göre anyonik ve nonyonik olmak üzere ikiye ayrılır. (Cochin vd., 1997: 2278)

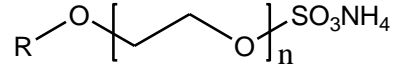
Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan yaygın anyonik yüzey aktif maddeler, ya alkil sülfatlar ya da alkil eter sülfatlar biçimindeki sülfat esterleridir. Ayrıca alkil ve olefin sülfonatlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda ise fosfat esterleri ve sülfosüksinatlar tercih edilen ürünlerdir. Anyonik yüzey aktif maddelerin temel görevleri

şunlardır; kararlı monomer emülsiyonları üretmek, polimer emülsiyonunun tanecik boyutunu ve dağılımını kontrol etmek, polimer parçacıklarının pıhtılaşmasını önlemek veya azaltmaktır (Clariant International, 2014:10).

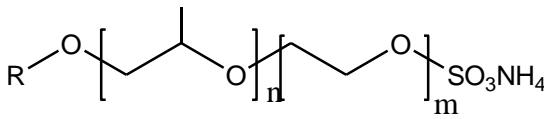
Anyonik yüzey aktif maddelerin genel yapısı



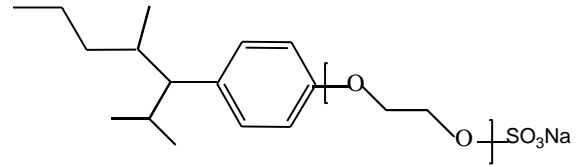
Sodyum alkil eter sülfat



Amonyum alkil eter sülfat



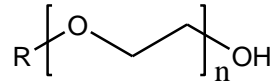
EO/PO alkilen glikol eter sülfat,
amonyum tuzu



Sodyum NPEO eter sülfat

Nonyonik yüzey aktif maddelerin öne çıkan türleri, yağ alkolü etoksilatları ve etilen ve propilen oksidin blok kopolimerleridir (Clariant International, 2014: 17).

Nonyonik yüzey aktif maddelerin genel yapısı



n= etoksilasyon derecesi
R= nonil fenol veya okso alkol

d) Yardımcı maddeler

Diğer bileşenler, genellikle deiyonize su olan emülsiyon polimerizasyon ortamını içerir. 0 °C'nin altındaki sıcaklıklarda polimerizasyona izin vermek için inorganik elektrolitler, etilen glikol, gliserol, metanol ve etilen glikolün monoalkil eterlerini içeren antifriz katkı maddeleri kullanılır. Başlatıcı sistemini çözümdürmek veya etilen diamin tetraasetik asit veya alkali metal tuzları gibi sertlik elementlerinin (Ca⁺², Mg⁺² iyonları) izlerini devre dışı bırakmak için kullanılan ayırma ajanları, lateksi fosfat veya sitrat tuzları gibi pH değişikliklerine karşı kararlı kılmak için kullanılan tamponlar, merkaptanlar gibi zincir transfer ajanları da diğer bileşenler arasında sayılabilir (El-hoshoudy, 2018: 5).

e) Başlatıcı

Emülsiyon polimerizasyonu, radikal katılma polimerizasyonunun heterojen bir sistemde devam ettiği karmaşık bir süreçtir. Başlatıcı serbest radikaller üretir, polimerizasyon başlar ve bu da polimer moleküllerinin yayılmasına neden olur. Termal bozunma ve redoks reaksiyonu, serbest radikal üretmenin iki ana yoludur.

Peroksidisülfatlar en yaygın olarak suda çözünür başlatıcılar olarak kullanılır. Örneğin; potasyum persülfat, sodyum persülfat ve amonyum persülfat 70-90 °C arasında termal enerji ile ayrıştırılır. Ayrıştırılan iki sülfat radikali anyonu, reaksiyonu başlatır. Peroksitler ve ayrıca termal aktivasyon başlatıcıları su fazında ve monomerle şişmiş polimer fazında çözülür. Suda çözünür peroksit başlatıcıların aksine, benzoil peroksit (BPO) ve azobisisobütironitril (AIBN) emülsiyon polimerizasyonunda termal başlatıcı olarak kullanılan yağda çözünür başlatıcılardır. Diğer bir başlatma sistemi, oksidasyon-indirgeme reaksiyonları yoluyla serbest radikal salan redoks reaksiyonudur. Redoks başlatma sisteminin avantajlarından biri, reaksiyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesidir. Ayrıca kauçuk sentezindeki zincir dallanma ve çapraz bağlanma, düşük sıcaklıkta azalır.

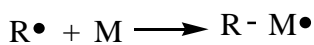
Emülsiyon polimerizasyon işlemi sırasında, bileşenlerden biri veya her ikisi beslenmelidir. Sıcaklık değişimlerinin kontrolünü sağlayan redox başlatıcı sistemleri, emülsiyon polimerizasyonlarında güvenlik için iyi bir yardımcı yoldur. Başka bir başlatıcı türü, yüzey aktif başlatıcılardır (inisurfler), örneğin 2,2'-azobis (N-2'-metilpropanoil-2-amino-alkil-1-sülfonat) s ve bis [2- (4'-sülfofenil) alkil] - 2,2'-azodiizobutirat amonyum tuzlarıdır (Yılmaz, 2018).

2.1.2. Serbest radikal zincir polimerizasyonu mekanizması

Emülsiyon polimerizasyonu bir serbest radikal polimerizasyon işlemi olup, üç farklı aşamada gerçekleşir. Bunlar; başlama, çoğalma ve sonlanma şeklindedir.

i. Başlama

Başlatıcı, termal ayrışma veya radyasyon yoluyla homolitik fizyon (homoliz) ve redoks reaksiyonları yoluyla kimyasal reaksiyon ile serbest radikallere ayrıştırır.

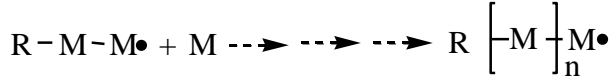
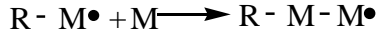


R : Serbest radikal

M : Akrilik monomer (H₂C = CHY)

ii. Çoğalma

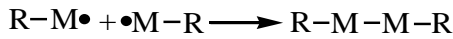
Polimer zincirleri oluşturmak için monomer parçacıklarının aktif merkezlere (RM•) sürekli eklenmesini içeren art arda tekrarlayan reaksiyon zincirleri şeklindedir.



iii. Sonlanma

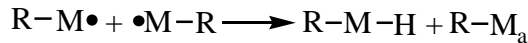
Sonlanma, büyüyen iki polimer zincirinin tüketilmesidir. Birleşme veya orantısız sonlanma olmak üzere iki türlü olabilir. Birleşmeyle sonlanma, bir polimer zincirinin diğer bir büyüyen polimer zinciri ile birleşmesi şeklinde olup aşağıda görülebilir.

Birleşme ile sonlanma;



Bir zincirin diğerinden bir hidrojen protonunu ayırdığı orantısızlık, onu aşağıdaki denkleme göre doymamış uç grupla bırakır. Bu sonlandırma mekanizması, biri doymuş ve diğeri doymamış olan iki polimer zincir fraksiyonu ile sonuçlanır.

Orantısız sonlanma;



M_a : Doymamış uç grup($-CH = CHY$)

Sonlanma, polimer zinciri üzerindeki herhangi bir bölgeden bir atomun ayrılması ile yeni bir radikalın oluşması ve bu radikal ile farklı parçaların reaksiyonu sonucu çoğalma ilerlemesinin durması şeklindeki zincir transfer reaksiyonları şeklinde de gerçekleşebilir. Fenoller ve katekoller gibi geciktirici veya inhibitörlerin yardımıyla sonlanma da literatürde mevcuttur (El-hoshoudy, 2018: 7).

2.1.3. Emülsiyon polimerizasyonu teorisi

Tipik bir emülsiyon polimerizasyon reaksiyonu Aşama I, II ve III olarak adlandırılan üç ayrı aşamadan oluşur. **I. Aşama**, tanecik oluşumunun gerçekleştiği; monomer damlalarının, yüzey aktif maddelerin (misel halde) ve polimerleşmenin devam ettiği taneciklerin bir arada bulunduğu aşamadır (Thickett ve Gilbert., 2007: 6966).

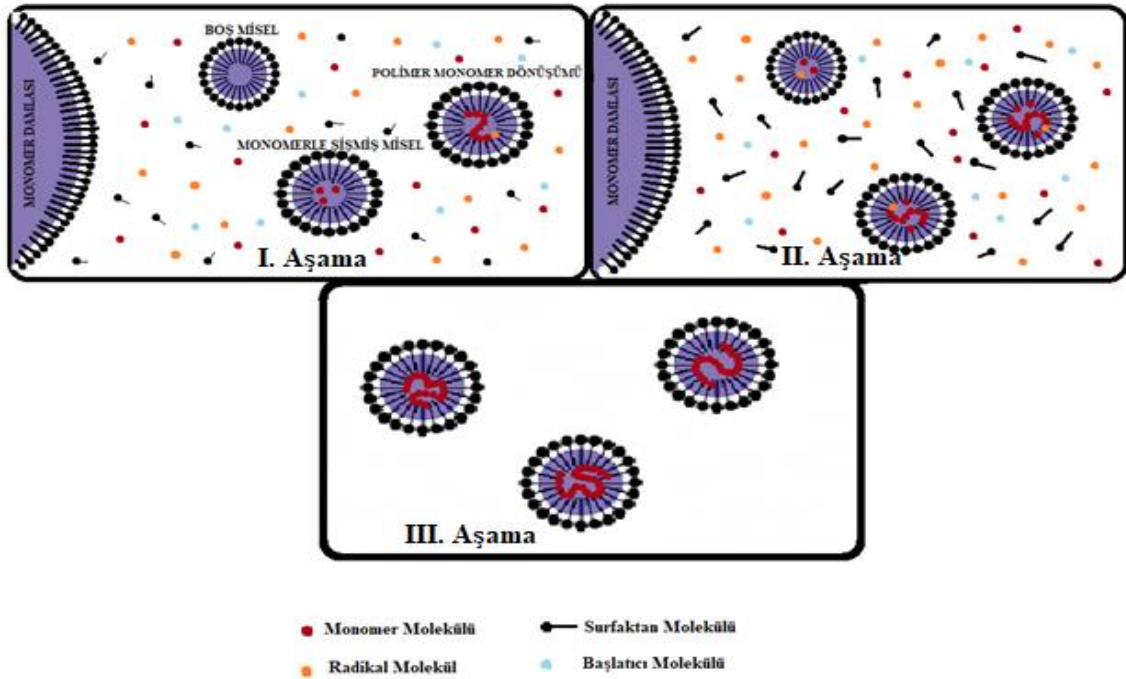
Su bazlı serbest radikaller önce sürekli sulu fazda çözünen monomer molekülleri ile polimerize olur. Polimerleşme, oligomerik radikallerin hidrofobikliğinin giderek artmasına neden olacaktır. Kritik bir zincir uzunluğu elde edildiğinde, bu oligomerik radikaller o kadar hidrofobik hale gelirler ki, monomerle şişmiş misellere girme eğilimi gösterirler ve daha sonra buradaki monomer molekülleri ile reaksiyona girerek büyümeye devam ederler. Sonuç olarak, monomerle şişmiş miseller, başarıyla tanecik çekirdeklerine dönüştürülür. Bu embriyo tanecikleri, reaktif türleri monomer damlacıklarından ve monomerle şişmiş misellerden alarak büyümeye devam eder. Büyüyen tanecik çekirdeklerinin koloidal kararlılığını sağlamak gerektiğinden, tanecik çekirdeklenmesine katkıda bulunmayan miseller, yüzey aktif maddeye yönelik artan talebi karşılamak için bozularak dağılır. İlâveten, monomer damlacıkları üzerine adsorbe olmuş yüzey aktif madde molekülleri de damla yüzeyinden ayrılabilir ve sürekli sulu faz boyunca dağılarak genişlemekte olan tanecik yüzeyine adsorbe olabilir. Misellerin tükenmesinden sonra **tanecik çekirdeklenmesi aşaması (I. Aşama)** sona erer. Yaklaşık her $10^2 - 10^3$ miselden biri başarılı bir şekilde lateks taneciklerine dönüştürülmüştür.

Smith-Ewart teorisi, birim hacim su başına çekirdeklenmiş lateks taneciklerinin sayısının yüzey aktif madde ve başlatıcı konsantrasyonlarıyla üstel olarak sırasıyla 0.6 ve 0.4 şeklinde doğru orantılı olduğunu öngörür. Bu durum, tanecik çekirdeklenme sürecini kontrol eden en önemli parametrenin yüzey aktif madde konsantrasyonu olduğunu göstermektedir. Tanecik çekirdeklenme periyodu nispeten kısa olmasına rağmen (yaklaşık% 10-20'ye kadar monomer dönüşümü), lateks ürünlerinin tanecik boyutunu ve tanecik boyutu dağılımını kontrol eder. Emülsiyon polimerlerinin reoloji ve film oluşumu gibi uygulama özellikleri, büyük ölçüde tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımına bağlıdır. Genel olarak, büyük boyutlu taneciklere sahip lateks ürünlerin, tanecik çekirdeklenmesi aşamasında nispeten düşük bir yüzey aktif madde konsantrasyonu kullanılarak oluşacağı söylenebilir. İlâveten bu durumda, tanecik boyutu dağılımı da dar olacaktır. Bunun nedeni, tanecik çekirdeklenme süresi kısa olduğunda (yani, yüzey aktif madde konsantrasyonu ne kadar düşükse), sonuçta ortaya çıkan tanecik boyutu dağılımında buna bağlı olarak küçülmesidir. Fakat koloidal sistemin kararlı tutulamaması sonucu tanecik çekirdeklerinin flokülasyonunun da gerçekleşebileceği unutulmamalıdır. Flokülasyon, lateks ürünlerin tanecik boyutu ve tanecik boyutu dağılımının kontrolünü zorlaştıracaktır (Chern, 2006: 446).

II. Aşama, Tanecik oluşum periyodunun sona ermesinden sonra meydana gelir, burada sadece olgunlaşmış lateks partikülleri mevcuttur; tanecik sayısı yoğunluğu (N_p , sürekli fazın (su) birim hacmi başına düşen tanecik sayısı) sabit kalır ve tanecikler monomer

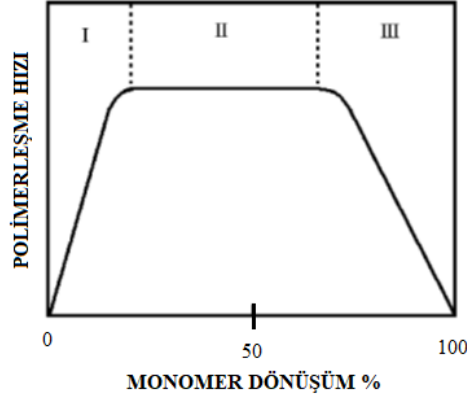
damlacıklarının yardımıyla çoğalma yoluyla büyür. Monomerin bir damlacıktan bir diğerine difüzyonu, polimerizasyon zaman ölçeğinde hızlı gerçekleştiğinden, damlacıklar, bir tanecik içindeki monomer konsantrasyonunun sabit kalmasını sağlayan monomer depoları olarak işlev görür (Thickett ve Gilbert., 2007: 6967).

Emülsiyon polimerizasyonu, tüm monomer damlacıkları kaybolduğunda II. Aşama'dan III. Aşama'ya geçer. **III. Aşama'da**, lateks tanecikleri monomerce yoksun hale gelir ve reaksiyon lokusundaki monomer konsantrasyonu, polimerizasyonun sonuna kadar sürekli azalmaya devam eder. Bu nedenle, II. Aşama'da gözlemlenen sabit polimerizasyon hızı artık korunamaz ve III. Aşama sırasında polimerizasyon hızı sürekli azalır. Diğer yandan, artan monomer dönüşümü ile birlikte polimerizasyon hızı artabilir. Bu durum polimerizasyonun, monomerden yoksun polimer çözeltisinin camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesi koşuluyla, çok viskoz tanecik içinde iki polimerik radikal arasında meydana gelen bimoleküler sonlanma reaksiyonuna atfedilir. Bu olaya **jel etkisi** denir. Son kullanıcılar için potansiyel tehlike oluşturan lateks ürünlerdeki monomer kalıntı miktarının en aza indirilmesi, ürün başarısı için çok önemlidir. Misel çekirdeklenme modelinin şematik gösterimleri (Şekil 2.1.) ve monomer dönüşümünün bir fonksiyonu olarak polimerizasyon hızı (Şekil 2.2.) aşağıda verilmiştir (Chern, 2006: 447).



Şekil 2.1. Misel çekirdeklenme modelinin şematik gösterimi.

Kaynak: (Blackly, 1975: 148)



Şekil 2.2. Monomer dönüşüm yüzdesi- Polimerleşme hızı değişimi.

Kaynak: (Chern, 2006: 447)

2.1.4. Polimerizasyon sistemleri ve proses çeşitleri

Emülsiyon polimerizasyonu sistemleri elde edilirken emülsiyonun doğasına göre makro emülsiyon, mini emülsiyon, mikro emülsiyon olmak üzere 3'e ayrılır.

Makro emülsiyon sistemleri başlangıçta nispeten büyük (1-100 μm) monomer damlacıklarından oluşan bir monomer emülsiyonundan ve önemli ölçüde serbest veya misel emülgatörden oluşur. Bu emülsiyon termodinamik olarak kararsızdır, ancak kinetik olarak kararlıdır. Sistem iyice karıştırılmadıkça faz ayrımı hızlıdır.

Emülsiyon polimerizasyon reaksiyon sistemleri II. ve III. Aşama reaksiyonlarını etkileme şekline bağlı olarak üç farklı tipte sınıflandırılmakta olup Şekil 2.3.'te şematize edilmiştir.



Şekil 2.3. Lateks üretim prosesleri şeması

Kaynak: (Chern, 2008: 7)

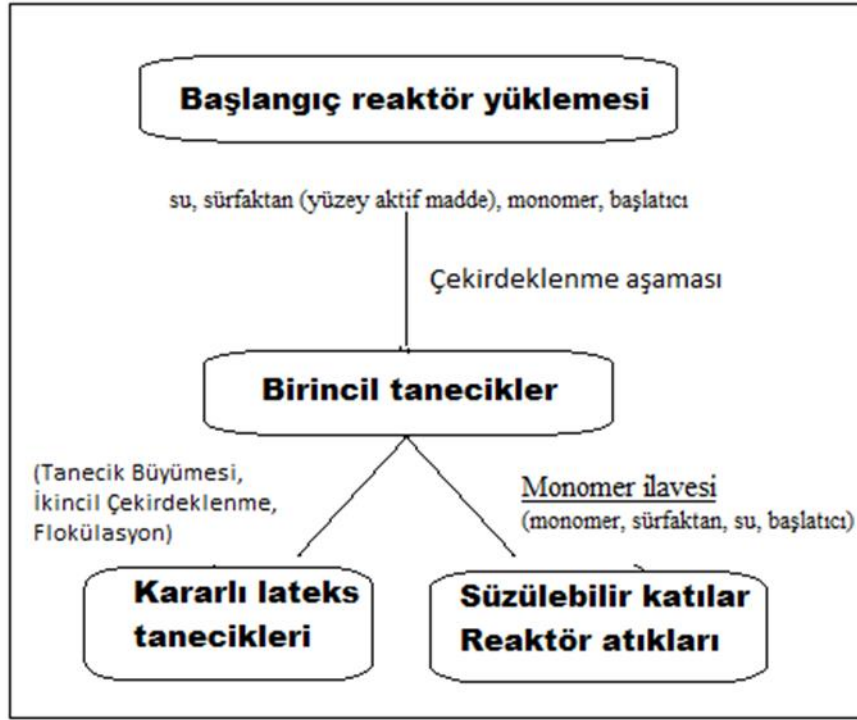
Kesikli proseste (a); tüm monomerler ve diğer bileşenlerin çoğu başlangıçta bir reaktöre yerleştirilir, sistem karıştırılır ve reaksiyon için gerekli sıcaklık-zaman profili oluşturulur. Reaksiyon yeterli dönüşüm derecesine kadar ilerletilir, gerekirse kısa durdurucu eklenir ve ürün reaktörden çıkarılır. Kesikli proses prensip olarak basit bir işlemdir fakat endüstriyel uygulamalar için önemli bir faktör olmasına rağmen reaksiyon lokuslarındaki monomer / polimer oranının kontrol edilememesi yönüyle ve kopolimerizasyon işlemlerinde homopolimerleşme gerçekleşmesi gibi dezavantajlara sahiptir. İstenmeyen bu özelliklerden dolayı çoğu ticari lateks bu işlemle üretilmez.

Yarı-kesikli proses (b); tüm reaksiyon sisteminin reaktörde barındırılabilir boyutta olduğu, ancak tüm monomerlerin ve muhtemelen diğer tüm bileşenlerin başlangıçta bu reaktörde yer almadığı sistemdir (Şekil 2.4.).

Sürekli proses (c); burada reaksiyon sistemi tümüyle belirsiz boyuttadır ve yürümekte olan reaksiyonun gerçekleştiği reaktöre herhangi bir anda toplam hacmin sabit kalması koşuluyla reaktöre sürekli olarak besleme ve eş zamanlı olarak ürünü uzaklaştırma yapılır.

Kesikli ve yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonları, üretilecek lateks miktarı nispeten küçük olduğunda ve talebe göre farklı lateks sınıflarının üretilmesi istendiğinde kullanılır. Sürekli emülsiyon polimerizasyonu, kesin bir talep olan tek bir lateks sınıfının büyük ölçekli üretimi için uygundur.

Kesikli emülsiyon polimerizasyonu, laboratuvarında reaksiyon mekanizmalarını incelemek, yeni lateks ürünleri geliştirmek ve proses geliştirme ve reaktör ölçeğini büyütme için kinetik veriler elde etmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari lateks ürünlerinin çoğu, serbest radikal polimerizasyonunun yüksek ekzotermik doğası ve reaktörlerdeki oldukça sınırlı ısı transfer kapasitesi nedeniyle yarı kesikli veya sürekli reaksiyon sistemleri ile üretilmektedir. Polimerizasyon prosesleri arasındaki en büyük fark büyüyen taneciklerin reaktör içinde kalma süresi dağılımıdır. Reaktör içinde kalma süresi dağılımı sürekli>yarı kesikli>kesikli şeklinde sıralanır. Kalma süresi dağılımının artması tanecik büyüklüğü sıralamasını da sürekli>yarı kesikli>kesikli şeklinde olmasına neden olur. Buna karşılık polimerizasyon hızı kalma süresi ve tanecik boyutuyla ters orantılı (kesikli>yarı kesikli>sürekli) dir. Ayrıca, çok yönlü yarı kesikli ve sürekli emülsiyon polimerizasyon prosesleri, polimer bileşimi ve parçacık morfolojisi kontrolü sağlama yönü ile lateks ürünler üretmek için operasyonel esneklik sunar (Chern, 2008: 7-8).



Şekil 2.4. Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyon işlemi şeması

Kaynak: (Chern, 2006: 473)

2.1.5. Emülsiyon polimerlerinde tanecik kararlılığını etkileyen faktörler

Lateks tanecikleri aralarında itici boşluklar oluşturan yüklü gruplar ve amfifilik moleküller tarafından stabilize edilir. Stabilizatörler, lateks taneciklerinin etrafında bir tabaka oluşturarak iki lateks taneciğini Van der Waals çekimini azaltacak yeterli bir mesafeyi sağlarlar. Bu nedenle stabilizatör moleküller tercihen, substrat yüzeyinin ya fiziksel etkileşim ya da kimyasal bağlanma yoluyla yüzeye bağlı kalması için afinitesi bulunan bir gruba ve sulu dispersiyon ortamı için afinitesi bulunana diğer bir gruba sahiptir. Bu nedenle tanecik stabilizasyonunun üç bileşeni vardır;

- Anyonik yüzey aktif madde ile elektrostatik stabilizasyon
- Nonyonik yüzey aktif madde ile sterik stabilizasyon
- Anyonik yüzey aktif madde ile elektrosterik stabilizasyon

Her durumda, tanecik boyutu ile stabilize edici moleküllerin boyutu arasındaki ilişki dikkate alınmalıdır. İyi düzeyde tanecik kararlılığı elde etmek için stabilize edici makromoleküller lateks taneciklerinden çok daha küçük olmalıdır. Stabilize edici moleküller çok büyükse, çok sayıda bağlanma noktası meydana gelebilir ve bu durum flokülasyona, ağ oluşumuna ve jelleşmeye yol açabilir.

Daha önce açıklandığı gibi, yüzey aktif maddeler miseller oluşturabilir, burada hidrofobik kuyruklar, agreganın iç kısımlarındaki çekirdeğini oluşturur ve polar olmayan maddeleri, polimerleri çözebilir. Hidrofilik baş kısımlar ise çevreleyen su ile temas halinde kalır. Yüzey aktif maddeler suda yayılır ve katı tanecikleri stabilize etmek için katı lateks taneciklerinde apolar kuyruk kısımlarıyla adsorbe edilir. Tanecik boyutu ve dağılımını etkileyerek polimerizasyon reaksiyonunda yer alan mikro reaktörler oluşturarak monomerlerin emülsifikasyonuna yardımcı olurlar. Böylece polimer taneciklerinin ve nihai lateksin kararlılığı da korunur.

Ayrıca polimeri ve emülsiyon özelliklerini aşağıdaki yollarla etkilemek ve kontrol etmek önemlidir:

- Camsı geçiş sıcaklığının düzenlenmesi
 - Film oluşum sıcaklığının (MFFT) düzenlenmesi
- } Polimer özellikleri
(monomerden etkilenir)
- Katı içeriği maksimuma çıkarmak
 - Gerekli viskoziteye ulaşmak
 - Artık monomer içeriğinin azaltılması
- } Emülsiyon özellikleri
(monomer ve yüzey aktif maddeden etkilenir)

Tipik olarak, emülsiyon polimerizasyonu sırasında iki sınıf yüzey aktif madde kullanılır: anyonik ve nonyonik yüzey aktif madde. Uygun özelliklerin elde edilmesi için anyonik ve nonyonik yüzey aktif maddelerin kombinasyonunun kullanılması tavsiye edilir.

Anyonik yüzey aktif maddeler büyük öneme sahiptir. Temel görevleri kararlı bir monomer emülsiyon oluşturmak ve üretim kesintilerini önlemek için üretim sürecinde koagülasyon oluşumunu önlemektir. Ek olarak, anyonik yüzey aktif maddeler tanecik boyutu ve tanecik boyutu dağılımı üzerinde bir etkiye sahiptir.

İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, işleme ve formülasyonda polimeri emülsifiye ederek nihai lateksin kalitesine güçlü bir katkıda bulunur. Örneğin, bir formülasyonda temel gereksinim, boyalarda uygulama için geliştirilmiş bir elektrolit ve emülsiyon kararlılığıdır. Genellikle boya formülasyonları, sudaki mevcut elektrolitler veya ilave elektrolitler örn. boyalar için dolgu maddesi olarak kullanılan kalsit (kalsiyum karbonat) tarafından destabilize edilirler. Nonyonik yüzey aktif maddeler elektrolitlerle etkileşime girebilecek iyonik gruplara sahip olmadıklarından, elektrolitler ile etkileşerek elektrostatik/sterik stabilizasyona engel olarak çözünmeyen çökeltilerin oluşumuna sebep olmazlar. Bu sayede polimer, elektrolitlerin

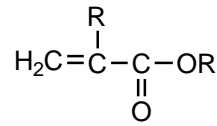
varlığında bile stabilize edilebilir. Bu sebeple nonyonik yüzey aktif maddelerin varlığı raf ömrünü etkiler ve depolama ve nakliye kolaylaştırmaya yardımcı olan donma-çözülme kararlılığı için faydalıdır.

Polimerizasyon sırasında ve sonrasında pıhtı oluşumu temel sorunlardan biridir. 40 – 100 µm üzerindeki partikül çapları, boya uygulamalarında genellikle tolere edilmez. Daha büyük partiküller, karıştırıcı ve reaktör duvarlarında birikebilir, bu da temizleme için reaktörün kapalı kalmasına ve elemenden sonra polimer kaybına neden olabilir.

Nonyonik yüzey aktif maddelerin öne çıkan türleri, yağ alkolü etoksilatları ve etilen ve propilen oksidin blok kopolimerleridir. Toplam pıhtı oluşumu, etoksilasyon derecesine göre gösterilir. Artan etoksilasyon derecesi, daha az pıhtılaşma oluşumu gösterir. Özellikle > 20 EO'luk bir etoksilasyon derecesi, düşük bir pıhtı oluşumu sağlar (Clariant International, 2014: 9).

2.2. Akrilik Emülsiyon Polimerleri

Akrilik monomerler, akrilik ve metakrilik asit esterleridir. Polimerdeki bu esterlerin miktarı, film oluşumu sırasında malzeme özelliklerini, sertliği, esnekliği, kimyasal direnci ve seviyelendirmeyi belirtir. Bazı yaygın esterler metil, etil, izobutil, n-butil, 2-etilheksil, oktil, lauril ve stearildir. Esterler, esterlenmemiş monomerin karboksilik asit işlevselliğine ek olarak hidroksil grupları (örn. hidroksietil metakrilat), amino grupları (örn. dimetilaminoetil metakrilat), amid grupları (akrilamid) gibi benzer fonksiyonel grupları içerir. Akrilik monomerlerin büyük işlevsellik özelliğinden dolayı özel polimer sistemi tasarlanırken çok çeşit monomerler kullanılabilir. Akrilik monomerler bir çeşit alkil akrilat olup akrilik asit türevleriyle alkollerin reaksiyonundan elde edilir (Uzun, 2016: 32).



alkil akrilat

Emülsiyon polimerizasyonu, nispeten suda çözünmeyen bir monomerin reaksiyon sıcaklığında suda dispersiyonunu içerir, Sürfaktanların yardımıyla persülfat başlatıcı çözeltiyi başlatır. Emülsiyon polimerizasyon sisteminde, aniyonik yüzey aktif madde ve iyonik olmayan yüzey aktif madde genellikle polimer latekslerini stabilize etmek için emülgatör olarak kullanılır.

2.2.1. Akrilik emülsiyon polimerlerinin genel özellikleri ve kullanım alanları

Polimer lateksler; sentetik kauçuk üretimi, yapıştırıcılar, yüzey kaplamaları, kağıt, tekstil ve birçok üründe katkı maddesi olarak endüstriyel süreçte önemli bir yere sahiptir. Akrilik polimer latekslerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntemler, BA ve MMA emülsiyon polimerizasyonudur. Ayrıca benzer şekilde davranan vinil asetat ve stiren gibi akrilik olmayan monomerlerde kullanılır. Bu monomerlerin homopolimer lateksleri, boya, kaplama, tekstil, deri, inşaat gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir. Bu polimerler kararlıdır, iyi pigment bağlama kapasitesine, dayanıklılığa, kimyasal dirence, darbe direncine sahiptir. Geniş bir yelpazede kopolimerler üretilebilir ve bunların monomerlerinin oranı değiştirilerek, geniş bir camsı geçiş sıcaklıklarına sahip bir dizi polimer, emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile üretilebilir.

Akrilik polimerler, polivinil asetat emülsiyonları, fenolikler ve stiren-bütadien latekslerine kıyasla daha yüksek esneklik ve yapışma özelliklerine sahiptir. Bununla beraber maliyetin düşük olması sonucu kaplamalarda ve ilgili endüstrilerde güçlü bir yer edinmiştir. Ultraviyole bozulmaya karşı direnç, dış mekan dayanıklılığı, çeşitli uygulamalarda kullanılmasını zorunlu kılmıştır. Günümüzde akrilikler, katı boncuklar, çözelti polimerler ve emülsiyonlar olmak üzere üç fiziksel formda mevcuttur. Emülsiyon formu, yaygın kullanılan baskın formdur. Bunun nedeni genellikle uygulama kolaylığı ve katı çözelti polimerlere kıyasla daha düşük tehlike ve üretim maliyetleridir (Uzun, 2016: 32).

Termoplastik akrilik mükemmel dış dayanıklılığa sahiptir, ancak viskoziteyi düşürmek için çok fazla solvent gerektirirken, termoset akrilikler yüksek oranda katıdır ve uygulamadan sonra çapraz bağlama maddesiyle kimyasal olarak reaksiyona girecek şekilde tasarlanmıştır. Termoset akrilikler, film özelliklerini büyük ölçüde iyileştirmek için çapraz bağlayıcı ile reaksiyona giren –OH veya –COOH gibi fonksiyonel grupları içeren reçinelerdir. Hidroksil grupları genellikle HEMA veya HEA kullanılarak eklenir. Su ile indirgenebilir akrilik kaplama ve akrilik lateks için, suda çözünürlüğü ve kararlılığı artırmak için genellikle MAA veya AAc gibi karboksilik asitle işlevselleştirilmiş monomerler eklenir. Çapraz bağlayıcılar genellikle amino plazmaları, epoksi reçineleri, izosiyanat ve benzerleridir. (Zhong, 2015:3) Tablo 2.1 bazı monomerlerin suda çözünürlüklerini ve T_g değerlerini göstermektedir. Monomer bileşimi uygulama koşullarına göre belirlenir.

Tablo 2.1. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan tipik monomerler ve özellikleri

MONOMERLER	25°C suda çözünürlük (g/100cm ³)	Homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g)
Etil Akrilat	1.6	-8
n- Bütül Akrilat	0.15	-43
Metil Metakrilat	1.50	105
n-Bütül Metakrilat	0.08	32
Stiren	0.02	107
Akrilik Asit	-	105
2 Hidroksietil Metakrilat	-	70

Kaynak: (Uzun, 2016:32)

Akrilikler, yüzey uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır çünkü iyi dış dayanıklılık ve berraklık sağlayabilmektedirler. Otomobillere, konteynırlara, çelik bobinlere, makinelere uygulanabilir ve ayrıca mimari kaplamalar olarak da kullanılabilirler. Akrilik kaplamaların fiziksel özellikleri (örneğin parlaklık, sertlik, esneklik) sentez işleminde kullanılan monomerlerin oranı değiştirilerek değiştirilebilir. Yumuşak gibi özellikler ve esneklik isteniyorsa, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip n-butil akrilat (n-BA), izobutil akrilat (izo-BA) veya etil akrilat (EA) gibi monomerler, bir kaplamanın sertliğini ve esnekliğini değiştirmek için kullanılabilir. Bu sebeple bunlar gibi düşük T_g 'li monomerlere yumuşak monomer diğerlerine ise sert monomer adı verilir. Oldukça yüksek sertlik gerektiren kaplamalarda ise, MMA, stiren veya butil metakrilat (BMA) gibi yüksek T_g 'ye sahip sert monomerler formülasyona uygun bir oranda konulabilir (Zhong, 2015: 3).

Polimerizasyon morfolojisinden gelen emülsiyon polimerizasyonunda özel polimerizasyon tekniği kullanılabilir. Çekirdek kabuk teknolojisi, polimerizasyonda en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Düşük sıcaklıkta meydana gelen yumuşak film oluşumu ile aynı tanecikte yüksek sıcaklıkta film oluşumu meydana gelen sert bir monomeri birleştirerek ve tanecik morfolojisini uyarlayarak, daha iyi polimer elde etmek bile mümkündür. Bu tür çekirdek-kabuk sistemi, düşük bir MFFT'ye ve yüksek elastikiyetin yanı sıra iyi yapışkanlık özelliği, mükemmel blokaj direnci ve iyi kaplama sertliğine sahip olacaktır. Özellikle ahşap

kaplama, metal kaplama, doğrama, çekirdek-kabuk morfolojisi gibi özel kaplama uygulama sistemlerinde tercih edilmektedir.

Akrilik asit veya metakrilik asit esterleri, çift bağlarının reaktivitesi ile ayırt edilir. Başlatmadan sonra bu çift bağlar birbirine bağlanır ve polimerizasyon meydana gelir. Polimerler için yapı blokları görevi gören akrilik asit ve metakrilik asit esterleri monomer olarak adlandırılır. Akrilik ve metakrilik esterlerle birleşik polimer oluşturabilen diğer yapı bloklarına komonomerler denir. Su bazlı akrilik dispersiyonlar genellikle emülsiyon polimerizasyonu yoluyla hazırlanır. Emülsiyon polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonuna kıyasla daha fazla avantaja sahiptir. Her şeyden önce, çok daha yüksek moleküler ağırlıklı polimerler sentezlenebilir. Yüksek katı içerikli (% 50 veya daha yüksek) polimerler, emülsiyon polimerizasyon ile üretilebilir. Diğer bir avantaj, reçinenin düşük viskoziteye sahip olması ve dolayısıyla suyun buharlaşmasıyla hızlı hava kurumasına izin vermesidir (Uzun, 2016:34).

2.2.2. Fonksiyonel grup içeren akrilik emülsiyon polimerleri

PE harika bir malzemedir, ancak doğası gereği fonksiyonel grup kazandırılması zordur. Fonsiyonelleştirmenin bir yolu, polimere küçük miktarlarda fonksiyonel gruplu bir komonomer eklemektir. Hidroksil grubu taşıyan uygun bir komonomer, 2-hidroksietil metakrilattır (HEMA). PE-HEMA kopolimerleri, maliyeti düşük olmakla birlikte, hidroksil grubu kullanılarak fonksiyonel grubunun eklenmesine izin vermiştir. Yapılan çalışmada farklı miktarlarda HEMA içeren kopolimerlerde, artan HEMA içeriğinin numunelerde kristallik azalmasını sağlamakla birlikte mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. HEMA miktarındaki artışla kristallik derecesindeki artma polimerlerdeki ilave hidrojen bağlarının oluşmasına bağlanmıştır. 220 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, HEMA gruplarının trans-esterifikasyon reaksiyonu yoluyla kalıcı bir çapraz bağlanması gözlemlenebilir ve bu, talep üzerine çapraz bağlamanın gerekli olduğu uygulamalarda kullanılabilir. Son olarak, kopolimerlerin artan hidrofiliği nedeniyle, kopolimerlerin çeliğe ve alüminyuma geliştirilmiş yapışması, bindirme kesme testlerinde gösterilmiştir (Tellers vd., 2020: 1).

Zhang vd., BA, MMA, AAc ve komonomer olarak hidroksietil metakrilat, başlatıcı olarak amonyum persülfat ile birlikte, yüksek hidroksil içeriği (% 10-35) emülsiyonlar kullanılarak ve karboksil gruplarını yarı kesikli çekirdek emülsiyon polimerizasyon yöntemlerinden sentezlendiler. Yüzey aktif madde çeşidi ve miktarı, reaksiyon sıcaklığı, hidroksil monomer miktarı ve emülsiyon polimerizasyonlarının kararlılığı üzerine monomer

karboksil miktarını inceleyerek polimerizasyon yöntemlerinde emülsiyonun viskozitesini tartıştılar. Reaksiyon sıcaklığı 65-75 °C olmak üzere % 3 miktarda sodyum lauryl sülfat (SLS) ve p-oktil polietilen glikol fenil eter (OP) karışık yüzey aktif maddeler kullanıldığında, SLS/OP oranı 4/6 olması durumunda polimerizasyon işleminin daha düşük koagülasyon (pıhtılaşma) gösterdiğini belirlediler. Hidroksil monomer ve karboksil monomer miktarları arttıkça, koagülasyon ve elde edilen emülsiyonun viskozitesinin arttığı sonucuna varılmıştır (Zhang vd., 2004: 15).

Panpinit vd., yeni poli (2-hidroksietil metakrilat-ko-akrilamid) / polivinil alkol / kitosan (P (HEMA-co-AM) / PVA / CS) iç içe geçen polimer ağı (IPN-CS) hidrojel filmlerini iki aşamalı serbest radikal ile üreterek ve kitosan içermeyen hidrojel ile karşılaştırarak çekme mukavemetini, su şişmesini ve antibakteriyel aktiviteyi artırmayı amaçladılar. PVA ve CS bileşenlerinin ilk olarak glutaraldehit ile çapraz bağlandığını gördüler. Daha sonra P(HEMA-ko-AM) kopolimerlerinin birincil PVA/CS ağlarına nüfuz ettiği ve IPN-CS hidrojelini oluşturmak için etilen glikol dimetakrilat ile çapraz bağlandığı belirlendi. Fonksiyonel grup analiziyle, IPN-CS hidrojelinin başarıyla sentezlendiğini doğruladılar. Kristallik, T_g , T_e , mikrogözeneklilik ve yüzey alanı değerlerinin IPN-CS hidrojellerdeki CS miktarı artışıyla önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. IPN-CS hidrojelinde şişme dengesi ve yüzey alanı CS miktarı ile doğrusal bir ilişki göstermiştir. Tüm IPN-CS hidrojelinde, E. coli'ye karşı mükemmel bir antibakteriyel aktivite göstermiştir. Buna göre, IPN-CS hidrojel filmleri yara sargısı olarak kullanımda umut vericidir (Panpinit vd., 2020: 1)

Bari vd., kitosan ve hidroksietil metakrilat (HEMA) kopolimerlerini, in situ polimerizasyon yöntemi ile sentezledikten sonra çözelti harmanlama işlemi ile kalsiyum sülfat nanokompozitlerini hazırladılar. Hidrofiliklik çalışmaları, hidrofobik kitosan zincirlerinin omurgasında HEMA'nın aşılmasının, kitosanın hidrofilikliğinde iyileşmeyi indüklediğini, nanokompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirdiğini gördüler (Bari vd., 2017: 409).

Kwon vd., hidroksietil metakrilatın (HEMA) hidrofilik özelliğinden, emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan stiren-akrilat lateksinin özelliklerini değiştirmekte faydalanarak kaplamalı kağıdın özellikleri üzerindeki etkilerini araştırdılar. HEMA içeren stiren-akrilat lateksin kaplanmış kağıdın daha pürüzlü ve daha az parlak bir yüzeye sahip olduğunu buldular. Ancak baskı kalitesi, yani baskı parlaklığı alma direnci ve baskı homojenliği önemli ölçüde geliştirildiğini gördüler (Kwon vd., 2020: 1).

Bir çalışmada, ipek lifleri HEMA ve 4-hidroksibütül akrilat (HBA) ikili karışımı ile aşılantmıştır. Poly-HEMA, elyafları daha hidrofilik hale getirdi ve sadece elektrospilneme ve sulu metanol ile işlemden geçirildikten sonra tabaka halinde kristalleşmeyi engellemiştir. Aşılama karışımında HBA bileşenin in mevcudiyeti, kullanılan deneysel koşullar altında düşük muhtevası (% 5'in altında) nedeniyle ipek liflerinin tabakaya yeniden düzenleme yeteneğini etkilememiştir. Aşılantmış kumaşlarda kısmen fibrilasyon meydana gelmiş elektrospun numuneleri nanoyapılı morfolojilerini korumuş. İncelenen substratların yüzeyi, nano elyaflar için daha yüksek olan hücre bağlanmas ı ve büyümesi sağlanmıştır. Aşılama, biyomedikal uygulamalar açısından gelişmiş fonksiyonel performans için ipek liflerinin yüzey özelliklerini geliştirmiştir (Taddei vd., 2018: 537).

Qie ve Dube basınca duyarlı yapıştırıcıları butil akrilat, metil metakrilat ve bazen ek monomerler, 2-hidroksi etil metakrilat veya akrilik asit kullanarak çekirdekli yarı kesikli emülsiyon polimerizasyon ile lateksler ürettiler. Büt il akrilat metil metakrilat komonomer lateksleri için, çapraz bağlayıcı miktarı (allil metakrilat), monomer emülsiyonu ve başlatıcı besleme süreleri ve BA/MMA ağırlık oranlarını değiştirerek polimer özelliklerini incelediler. Polimer özelliklerinin basınç duyarlı yapıştırıcıların (PSA) performansı üzerindeki etkisi, PSA'ların viskoelastik özellikleri ile ilgiliydi HEMA ekleyerek, hem yüksek (ağırlıkça% 60) hem de düşük (ağırlıkça% 20) jel içerikleri için lateks polimer özellikleri ve ayrıca PSA performansı üzerinde önemli bir etki sağladılar. Emülgatör miktarını azaltıp hem AA hem de HEMA ekleyerek, benzer jel içeriğine (% 60 ağırlık) sahip bir BA / MMA PSA'dan çok daha iyi performansa (yani, daha yüksek yapışma, sıyrılma mukavemeti ve kesme mukavemetine) sahip bir PSA elde ettiler (Qie ve Dube, 2010: 654).

Quadrat vd., lateks polimerlerde çeşitli miktarlarda 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) içeren akrilat kopolimer örgülerinin hidrofobik etoksi üretan içerikli ticari bir koyulaştırıcı olan SER-AD FX 1070 (CONDEA Servo BV) kullanılarak kalınlaştırılması işleminde kalınlaşma veriminin HEMA içeriği ile birlikte azaldığını gördüler. HEMA komonomeri olmadan latekste meydana gelen güçlü vizkozite artışı kalınlaştırıcının hidrofobik uçlarının adsorpsiyonu ile lateks parçacıklarının köprülenmesi nedeniyle ağ alanı yapısının oluşumudan kaynaklandığı düşünülmüştür (Quadrat vd., 2001: 110).

Vargün vd., Emülsiyon polimerleşme tekniği kullanarak polimetilmetakrilat-co-hidroksietilmetakrilat kopolimerlerinin bir serisini sentezlediler. PMMA-ko-PHEMA kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), HEMA içeriği arttıça 119 °C'den 100 °C'ye değişmiştir. Termogravimetrik analiz, kopolimerlerin 330 °C'ye kadar kararlı olduğunu

göstermiştir. Kopolimerin limit viskozite değerlerinin yüksek olması esnek döküm filmlerinin oluşumuna yol açmıştır (Vargün vd., 2010: 1).

Pedraza vd., fonksiyonelleştirilmiş çekirdek-kabuk lateksleri, bütül akrilat ve metil metakrilatın sırasıyla polimerizasyonun birinci veya ikinci aşamalarında eklenen 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) veya metakrilik asit (MAA) ile kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Fonksiyonel grupların eşdeğer oranı sabit kalırken, HEMA ve MAA konsantrasyonları artmıştır. Kolloidal kararlılık, partikül boyutu, partikül boyutu dağılımı, film özellikleri ve morfoloji fonksiyonel monomer içeriğinin fonksiyonları olarak incelenmiştir. Fonksiyonel monomerlerin yüksek konsantrasyonları için iki modlu bir partikül boyutu dağılımı gözlenmiştir (Pedraza vd., 2005: 1).

Bir başka çalışmada Yarı kesikli Çekirdekli Emülsiyon Polimerizasyonu ile Çekirdek-Kabuk Akrilik Mikro Emülsiyonlar hazırlamaya çalışmışlardır. Sonuçlar, m (MMA)/ m (NMA) 3/1 ile 3/2 arasında olduğunda emülsiyonun küçük partikül boyutlarında (57.92nm, dar boyut dağılımı (PDI0.053) ve kararlı olarak elde edildiğini göstermiştir. Çapraz bağlayıcı (bu çalışmada HEMA) ve yüzey aktif madde sırasıyla % 1 ve % 10 tutulmuş ve araştırmacılar beklenen sonuçları üretmede başarılı olmuşlardır. Çok Katmanlı Çekirdek-Kabuk Stiren-Akrilik Emülsiyonunun sentez işlemi sırasında ortalama lateks tanecik boyutu kademeli olarak artmış ve çok katmanlı çekirdek-kabuk yapısı oluşmuştur. Sonuçlar, yüzey aktif madde miktarının lateks tanecik boyutuyla ters orantılı olduğunu gösterdi, bu nedenle emülsiyon kararlı bir performans gösterdi ve ayrıca yüzey aktif madde miktarı uygunsa yeni polimer partiküllerinin oluşumunun önlenilebileceği kanıtlandı (Zhang vd., 2015: 1).

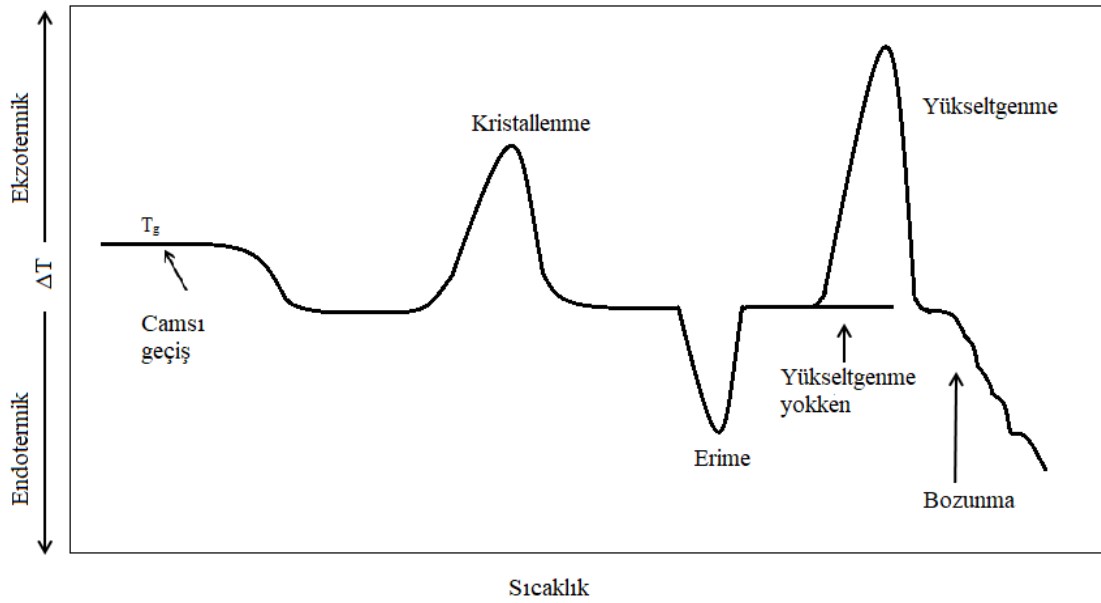
2.2.3. Akrilik polimerlerin ve latekslerinin karakterizasyonu

Akrilik polimerlerin ve latekslerinin karakterizasyonunda kullanılan farklı yöntemler mevcut olup bunlar ; Spektroskopik Yöntemler (Kızılötesi Spektroskopisi, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Elektron Paramagnetik Rezonans Spektroskopisi), X Işını Difraksiyonu, Optiksel Karakterizasyon Teknikleri, Fiziksel Karakterizasyon Testleri, Termal analizler kullanılır. Aşağıda tez çalışmamız sırasında kullandığımız polimer karakterizasyon modellerine değinilmiştir.

Termal analiz teknikleri maddeye uygulanan kontrollü sıcaklık ile maddenin veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir. Polimer, ilaç, metaller ve alaşımlar gibi birçok çeşit endüstri ürününün bu teknikler ile hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılır.

TGA (termogravimetrik analiz); kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır (Şekil 2.5.). Analizler numunenin yükseltgenmesini engellemek amacıyla argon veya azot ortamında gerçekleştirilir. Özel bir kroze içine numuneden 2-20 mg konularak fırın bölmesine yerleştirilir. Numune istenilen sıcaklığa kadar ısıtıldığı ve ağırlığı sürekli olarak kaydedilir.

Belirli sıcaklıkta kütle kaybını belirlemek için kullanılan TGA kütle değişimindeki türleri belirleyemez. Bu tür bilgileri elde etmek için termogravimetrik analiz cihazından çıkan ürünler, termal sistemle birleştirilmiş FTIR veya kütle spektrometre sistemine beslenir.



Şekil 2.5. Polimerik maddeler için önemli termal değişimleri gösteren bir termogram

Bir polimerin uygun sıcaklık altında ısıtılması ve bozunması sonucunda elde edilecek diferansiyel termogram Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Birçok diferansiyel denklemin başlangıcında görülen ΔT 'deki azalma camsı geçişten kaynaklanmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı T_g karakteristik bir sıcaklıktır, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılan polimerler camsı yapıdan kauçuk yapıya geçerler. Isı alışverişiyle olmayan bu geçiş sonucu entalpi değişmez. Fakat kauçuğun ısı kapasitesi camınkinden farklı olduğu için şekilde de görüldüğü gibi bir azalma meydana gelir.

Şekil 2.5.'deki termogramda iki maksimum ve bir minimum gözlenir. Maksimum noktalar ekzotermik bir sürecin sonucu oluşur ve ısı açığa çıkar bu da sıcaklığın yükselmesine neden olur. Erimeyi gösteren aşağı doğru olan pik ise, ısının analit tarafından absorblandığı endotermik bir süreçtir. Amorf polimerlerin bir çoğunda belirli bir sıcaklığın üstünde ısıtılmasıyla, kristallenmeye başlar ve ısı açığa çıkarır.

Kristal oluşumu şekil 2.5.'de gösterilen ilk pikin oluşmasına neden olur. İkinci pik ise endotermiktir ve daha önceki mikro kristallerin erimesi ile ilgilidir. Son pik olan üçüncü pik ise ısıtma işleminin hava veya oksijen varlığında yapılması sonucu gözlenir ve polimerin ekzotermik yükseltgenmesiyle oluşur.

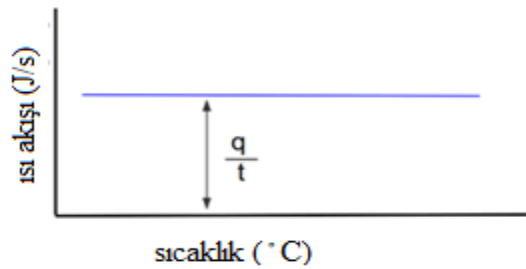
DTA pikleri numunede meydana gelen sıcaklık değişimlerinin yol açtığı kimyasal reaksiyon ve fiziksel değişimler sonucu oluşur. Kimyasal reaksiyonlar endotermik ya da ekzotermik olabilirken, fiziksel değişimler endotermiktir (erime, buharlaşma, süblimleşme vb.) (Skoog vd., 2013: 894-899).

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC); polimerlerin ısıl davranışlarını araştırmak için kullanılan bir tekniktir. Kristalin bir polimerin erimesini veya camsı geçişini incelemek için kullanılabilir. DSC, bir ölçüm haznesi ve bir bilgisayardan oluşur. Ölçüm haznesinde iki tava aynı anda ısıtılmaktadır. Numune haznesine incelenen malzeme koyulur. Tipik olarak boş olan ikinci tava referans olarak kullanılır. Bilgisayar, sıcaklığı izlemek ve tavaların sıcaklığının değişme hızını düzenlemek için kullanılır.

Belirli bir ısı miktarının sıcaklık farkına oranı iki kap arasında farklılık gösterecektir. Bu fark, faz değişiklikleri gibi fiziksel değişikliklerin yanı sıra kap içeriğinin bileşimine de bağlıdır. Sistem, her iki kabın sıcaklığını da aynı tutmak için tavalardan birine sağlanan ısıyı değiştirir ve iki ısıtıcının ısı çıkışındaki fark kaydedilir. Sonuç, ısı farkına (q) karşı sıcaklık (T) grafiğidir. Bir sistemin ısı kapasitesi (Cp), sıcaklığını 1 °C yükseltmek için gereken ısı miktarıdır. Genellikle Joule /°C birimlerinde verilir.

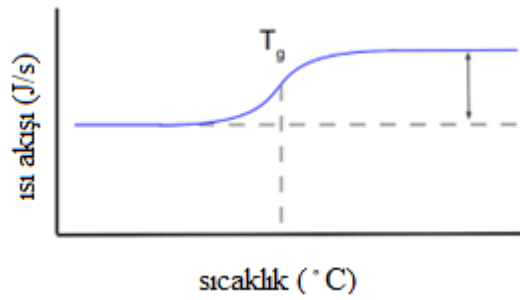
$$(C_p) = \frac{q}{\Delta T}$$

Bir malzemenin Cp'si belirli bir sıcaklık aralığında sabitse, sıcaklığa karşı ısı akışının grafiği Şekil 2.6'da gösterildiği gibi sıfır eğimli bir çizgi olacaktır.



Şekil 2.6. DSC grafiğinin oluşumu

Erimiş haldeki bir polimer soğutulursa, bir noktada camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ulaşacaktır. Bu noktada, zincir hareketliliğindeki değişikliklerden dolayı polimerin mekanik özellikleri elastik bir malzemeden kırılğan olana dönüşür. Bir camsı geçiş sıcaklığındaki ısı akışına karşı sıcaklık grafiğinin bir örneği Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Polimerin ısı kapasitesi, camsı geçiş sıcaklığından önce ve sonra farklıdır. Polimerlerin ısı kapasitesi C_p genellikle T_g 'nin üzerindedir. DSC, T_g 'yi belirlemek için önemli bir yöntemdir. Geçişin tek bir sıcaklıkta aniden meydana gelmediğini, bunun yerine bir sıcaklık aralığında meydana geldiğini belirtmek önemlidir. Cam geçiş, eğrinin iç kısmında bir bükülme ile sonuçlanır. Eğik bölgenin ortasındaki sıcaklık T_g olarak alınır.

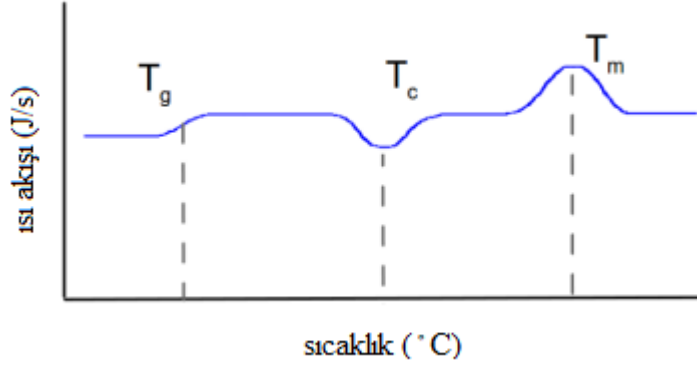


Şekil 2.7. Bir camsı geçişin DSC görüntüsü.

Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimer zincirleri yüksek hareketliliğe sahiptir. T_g 'nin üzerindeki bir sıcaklıkta zincirler, düzenli düzenlemeler oluşturmak ve **kristalleşmeye** uğramak için yeterli enerjiye sahiptir. Kristalizasyon ekzotermik bir işlemdir, bu nedenle çevreye ısı salınır. Numune kabının ısıtma hızını referans kabınıninkiyle aynı tutmak için daha az ısı gerekir. Bu, kaydedilen ısı akışında bir azalmaya neden olur. 'Egzotermik - aşağı' kuralı kullanılırsa, sonuç Şekil 2.7’de görüldüğü gibi ısı akışının sıcaklığa karşı grafiğinde bir düşüş şeklinde kristalleşme sıcaklığı, eğrinin en düşük noktası olarak tanımlanır. Kristalleşme entalpisi eğrinin altındaki alandan belirlenir.

Polimer zincirleri, **erime** sıcaklığında (T_g) serbestçe hareket edebilir ve bu nedenle düzenli değildir. Erime, ısının absorpsiyonunu gerektiren endotermik bir süreçtir. Devam eden ısıtmaya rağmen, erime sırasında sıcaklık sabit kalır. Bu süre içinde verilen enerji, kristal bölgeleri eritmek için kullanılır ve halihazırda eriyikte bulunan zincirlerin ortalama kinetik enerjisini artırmaz. Sıcaklığa karşı ısı grafiğinde bu, Şekil 2.7’de görüldüğü gibi erime noktasında bir sıçrama süresizliği olarak görünür. Eritme işlemi sırasında sisteme eklenen ısı, erime entalpisidir. T_e , tepe noktasındaki sıcaklık olarak tanımlanır. Eridikten sonra sıcaklık ısıtma ile tekrar artar. Bununla birlikte, bir polimerin eriyik içindeki ısı kapasitesi,

katı kristalli bir polimerinkinden daha yüksektir. Bu, sıcaklığın öncekinden daha yavaş bir oranda arttığı anlamına gelir. Camsı geçişi, kristalizasyon ve erime olaylarını gösteren bir DSC grafiği örneği Şekil 2.8’de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Camsı geçiş, kristalleşme ve erime geçiren bir polimer için örnek DSC grafiği (Ekzotermik- aşağı).

Tüm polimerlerin ısıtma sırasında üç geçişin hepsinden geçmediğini belirtmek gerekir. Kristalleşme ve erime tepeleri sadece kristal oluşturabilen polimerler için gözlenir. Tamamen amorf polimerler sadece bir camsı geçişe maruz kalırken, kristalli polimerler tipik olarak amorf alanlara sahiptir ve ayrıca bir camsı geçiş sergileyecektir.

Polimer zincirlerinin bu geçişlere maruz kaldığı kesin sıcaklıklar, polimerin yapısına bağlıdır. Polimer yapısındaki küçük değişiklikler T_g 'de büyük değişikliklere neden olabilir. Mükemmel kristalli bir polimer söz konusu olduğunda, sıcaklığa karşı ısı grafiği, erime noktasında bir sıçrama süresizliğine sahiptir. Camsı geçiş için ısıya karşı sıcaklık grafiği sürekli, ancak düzgün değildir. Eğim ısı kapasitesini verir. Isı kapasitesi daha yüksek olduğu için T_g ve T_m 'den sonra eğim artar (Berlin, 2009: 1-4).

Minimum Film Oluşum Sıcaklığı (MFFT) lateks karakterizasyonunda önemli bir başka parametredir. Bir yüzey üzerinde farklı dağılımdaki lateks tanecikleri kümelenmişse, buharlaşmanın devam etmesine izin verildiği uygun koşullar altında sürekli ve homojen bir film oluşur. Bu işleme **film oluşumu** denir. İronik olarak, kararlı bir dağılım elde etmek için tanecikleri ayrı tutmak ve deflokülasyondan kurtulmak için lateks sentezinde büyük çaba harcanmaktadır. Bununla birlikte, film oluşumu sırasında aynı parçacıkların sürekli bir film oluşturmak için karşılıklı itici güçleri yenebilmesi gerekir. Yüzey aktif maddelerin ve stabilizatörlerin sıklıkla film oluşumunu engellemesi de şaşırtıcı bir durum değildir.

"**Film oluşumu**" tabiri literatürde birden fazla şekilde kullanılmaktadır. Bazen bu ifade, sulu, polimerik bir süspansiyonun sürekli bir kaplamaya dönüştürüldüğü tüm süreci tanımlamak için kullanılır. Bazı araştırmacılar, "film oluşumunun çeşitli aşamalarına" atıfta bulunurlar ve bu nedenle ifadenin bu anlamına başvururlar. Aşamaların isimleri araştırmacılar arasında farklılık gösterse de, film oluşumu sırasında meydana gelen üç temel fiziksel süreç veya aşama vardır: (1) suyun buharlaşması ve tanecik sıralanması, (2) tanecik deformasyonu, ve (3) tanecik-tanecik sınırları boyunca polimerlerin interdifüzyonu. Dillon ilk olarak 1953'te film oluşumunun iki aşamadan oluştuğunu öne sürdü: buharlaşma ve tanecik deformasyonu. Daha sonra Voyutskii, "otohezyon"un (ya da iç sınırların çözülmesine yol açan difüzyon) önceki iki aşamayı takip ettiğini söyledi. Diğer araştırmacılar, farklı bir geleneği takip ederek, sıralı fiziksel süreçlerle birbirine bağlanan çeşitli morfolojileri tanımlamak için "aşama" kullanmışlardır. Bu kullanımda, bir lateks bir aşamadan diğerine gelişir. Kolloidal bir dağılımdan, parçacıkların yakın bir paketlenmesine; yoğun bir şekilde paketlenmiş deforme parçacıklar dizisine ve son olarak sürekli bir malzemeye dönüşür

Bazı araştırmacılar ise kuruyan bir lateks kaplamada optik netlik veya mekanik bütünlük noktası anlamına gelen "film oluşumunun başlangıcı" na atıfta bulunur. Minimum film oluşturma sıcaklığı bazen MFT bazen de MFFT olarak kullanılır. 1960 yılında Protzman ve Brown, "minimum çekim sıcaklığı" ifadesini ve bunu belirlemek için bir yöntem önerdi. Doğrudan Protzman ve Brown'ın çalışmalarından geliştirilen standart bir test olan ASTM D-2354-68, MFT'yi çatlama veya beyazlaşmanın görsel olarak gözlemlenmesiyle belirlendiği üzere film oluşumunun meydana gelebileceği mümkün olan en düşük sıcaklık olarak tanımlar. Film oluşumunu ölçmek için bir cihaz, üzerine lateks dökülmüş üzerinde bir sıcaklık gradyanı bulunan bakır bir plakadan oluşur. MFFT sıcaklığından sonraki daha yüksek sıcaklıklı palka bölgelerinde ile film oluşumu devam edecektir.

Eckersley ve ark. MFT'yi "bir lateks döküm filmin sürekli ve berrak hale geldiği minimum sıcaklık" olarak tanımladı. Bu kritik sıcaklığın altında kuru lateks opak ve tozudur. Ayrıca "çatlak noktası" (lateksin sürekli ve çatlaksız hale geldiği minimum sıcaklık) ile bulanıklığın ortadan kalktığı minimum sıcaklık arasında ayırım yaptılar. Optik netlik noktasının genellikle daha düşük bir sıcaklıkta olduğunu söylediler. Çatlak noktası tanecik-tanecik yapışmasının başlangıcını gösterirken, optik netlik noktası ortalama boşluk boyutunun görünür ışığın dalga boylarının çok altında olduğunu gösterir (Keddie, 1997: 102).

Dinamik Işık Saçılımı (DLS); tanecik boyutu dağılımı analizi gerçekte her numunede olan farklı boyutlardaki tanecikler ve saçılmış ışınların şiddet dağılımı, boyut dağılımını

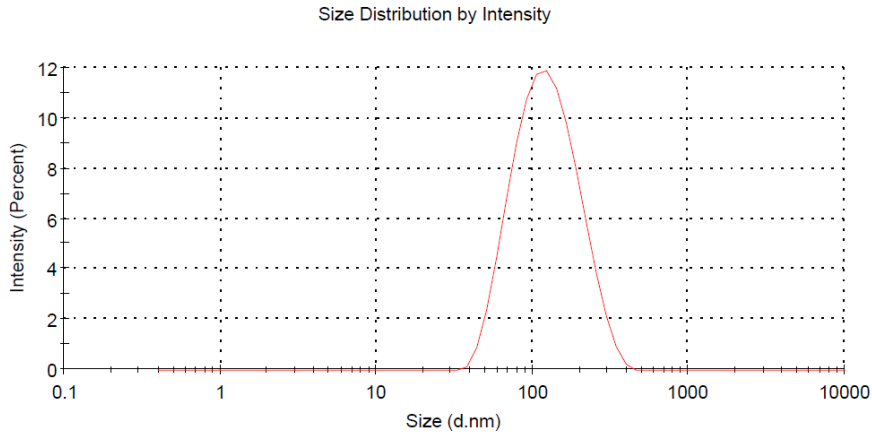
hesaplama kullanılır. DLS deneylerinde numune, uygun bir süspansiyon ortamında iyi bir şekilde dağılır. Tipik bir DLS deneyinde numune, tek dalga boylu bir lazer demetiyle aydınlatılır. Doppler genişlemelerini ölçmek için DLS cihazı optik karıştırma veya ışın girişirme teknikleri kullanarak optik frekansları kolay ölçülebilir hale getirir (Skoog vd., 2013: 953).

Tanecik boyutu, öteleme difüzyon katsayısı D_T ve tanecik biçimi bilgilerinden yararlanılarak bulunur. Küresel bir tanecik için, hidrodinamik tanecik çapı (d_h) Stokes-Einstein bağımsından bulunur:

$$d_h = \frac{kT}{3\pi\eta D_T}$$

Burada k , Boltzmann sabiti; T , mutlak sıcaklık ve η , ortamın viskozitesidir. Stokes-Einstein Eşitliği sadece ortamları ve birbirleriyle etkileşmeyen küresel tanecikler içindir. Küresel olmayan tanecikleri için hidrodinamik çap, öteleme difüzyon katsayısı bu taneciğinkine eşit çıkacak küre biçimli sanal taneciğin çapı demektir (Skoog vd., 2013: 957).

Emülsiyon numuneleri için bu eşitlik kullanılarak DLS cihazı tarafından hesaplanan birinin tanecik boyut ve boyut dağılımları ile aşağıdaki Şekil 2.9. gibidir.



Şekil 2.9. Emülsiyonlar için örnek DLS boyut dağılımı grafiği

DLS’de çoğu zaman kuvvet tipi bir numune hücresi kullanılır. Numune sıvı banyosunda sabit sıcaklıkta tutulur. Bu sıvının kırılma indisi süspansiyonda kullanılan sıvınınki ile aynı olmalıdır. Numune süspansiyon sıvısında iyice süspansiyon yapılmalıdır. Bunun için hafif çalkalamak ya da kimi zaman ultrasonik çalkalama gerekebilir. Çok aşırı çalkalama bazı

maddelerde topaklaşmaya bazılarında da taneciklerin bölünmesine yol açabilir. Kullanılan çözücüler, saçılmaya yol açabilir bundan dolayı toz tanecikleri ve diğer kirlilikler giderilecek şekilde süzülmalıdır. Tozların dağıldığı ortamın kırılma indisi ile dağılan fazing kırılma indisi farklı olmalı ve çözücünün kırılma indisi bilinmelidir. Stokes-Einstein bağıntısının kullanılabilmesi için ölçme sıcaklığındaki viskozitenin bilinmesi gerekir.

Analiz için kullanılan numunenin derişimi, tanecik boyutuna, kullanılan lazerin gücüne ve taneciklerin kırılma indisine bağlıdır. Çalışılabilir üst derişim sınırı çoklu saçılım olayı tarafından belirlenir. Çoklu saçılım olayı bir tanecikten saçılan ışığın ikinci bir tanecik tarafından tekrar saçılması olayıdır. Derişim üst sınırı ayrıca boyuta da bağlı olup 100 nm boyutlu saçma özelliği yüksek tanecikler için tipik maksimum derişim değeri % 0,01'dir. Deişim alt sınırı ise, saçılma hacmi içindeki tanecik sayısına bağlıdır. Tipik olarak, bu hacim içinde en az 1000 tanecik bulunmalıdır. Uygun çalışma derişimini belirlemek için genelde ön sınaama-yanılma işlemleri yapmak gerekir (Skoog vd., 2013: 958).

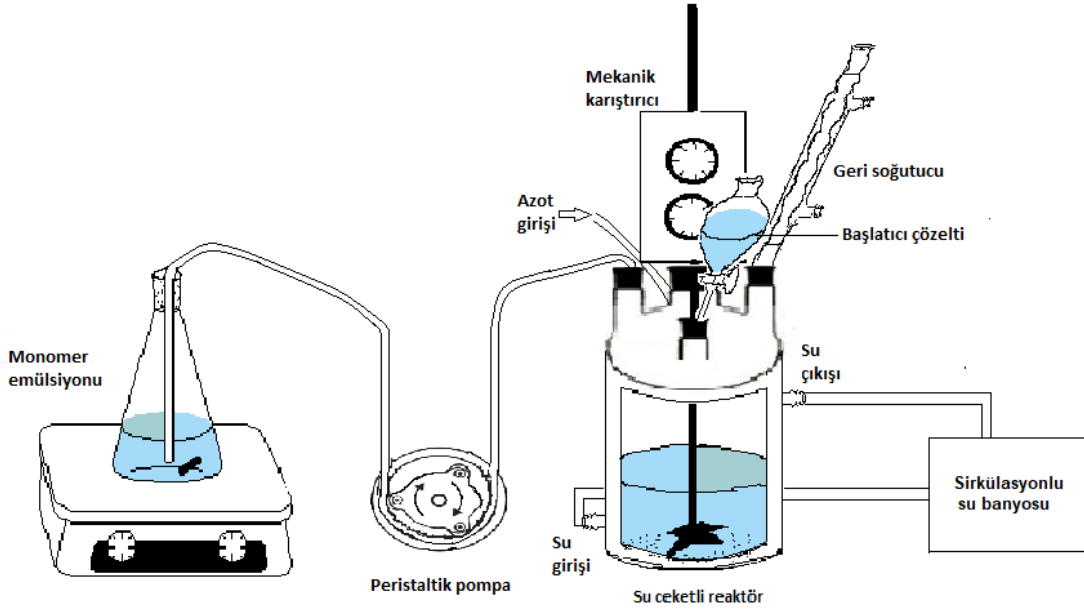
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Emülsiyon polimerlerinin sentezlerinde ve karakterizasyonlarda kullanılan kimyasal maddeler şunlardır; Stiren (\geq % 99, Abcr), Bütül akrilat (\geq % 99, Aldrich), Akrilik Asit (99 %, Aldrich), APS (Amonyum Peroksodisülfat, \geq 98 %, Merck), Sodyum Karbonat (Panreac), 2-Hydroxyethyl methacrylate (% 98, Sigma-Aldrich), SLS (Sodium Lauryl Sulfate, % 99), SLES (Sodium Lauryl Ether Sulfate, % 70), NP-40 (Nonyl phenoxypolyethoxyethanol, % 99), NP-10 (Nonylphenol Ethoxylate, % 99).

3.2. SBA ve SBA-HEMA Latekslerin ve Filmlerinin Hazırlanması

Lateksler, bir geri soğutucu, paslanmaz çelik uçlu mekanik karıştırıcı, azot gazı, termometre, başlatıcı çözeltisi ve monomer emülsiyonu girişleri bulunan beş boyunlu 1 L'lik bir su ceketli cam reaktörde yarı kesikli çekirdekli emülsiyon prosesi ile sentezlenmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.1'de görülmektedir.



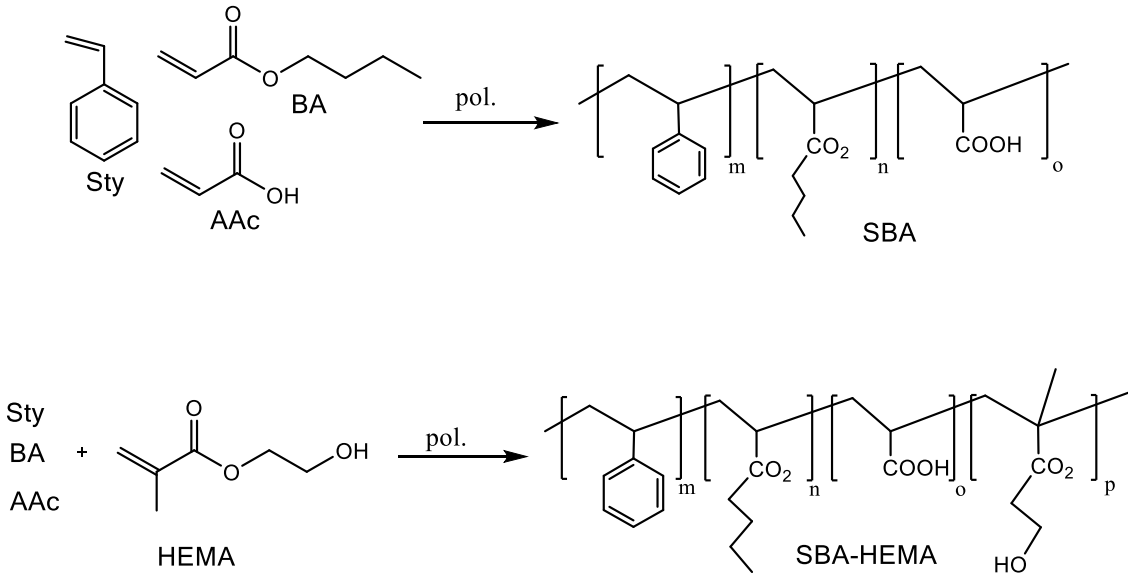
Şekil 3.1. SBA ve SBA-HEMA lateksler için deney düzeneği

Lateks kütlesi 200 g ve toplam monomer içeriği 90 g olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaktöre öncelikle miktarları toplam monomer miktarının ağırlıkça % 98, % 0,8 ve % 0,9'u olacak şekilde sırasıyla su, Na_2CO_3 ve yüzey aktif madde (SLS) yüklenmiştir. Latekslerin

özelliklerine HEMA miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan tüm çalışmalarda yüzey aktif madde olarak SLS kullanılmış olup miktarı toplam monomer kütlesinin ağırlıkça % 0.9'u olacak şekilde sabit tutulmuştur. Reaktör, azot atmosferi altında mekanik karıştırıcı ile karıştırılmakta iken sirkülatörlü su banyosu ile 80°C'ye ısıtıldı. Suda hazırlanan başlatıcı çözeltisindeki APS miktarı, toplam monomer miktarının ağırlıkça % 0.4'ü kadardır. Bir erlen içerisinde su (monomerlerin ağırlıkça % 16,5'i), Na₂CO₃ (monomerlerin ağırlıkça % 0,3'ü), SLS (monomerlerin ağırlıkça % 0,9'u), ve belirli oranlarda monomerlerin karıştırılmasıyla monomer emülsiyonu hazırlandı (Eren ve Solmaz, 2020a: 1332). Hazırlanan SBA ve SBA/HEMA latekslerin Sty, BA, AAc ve HEMA oranları Tablo 3.1'de ağırlıkça % olarak verilmiştir. Lateks ve film özelliklerine çekirdek miktarının etkisinin de görülebilmesi için çekirdek miktarı monomer emülsiyonun % 5'i ve % 10'u olacak şekilde iki seri lateks hazırlanmış olup lateks kodlarındaki (5) ve (10) ibareleri çekirdek miktarını ifade etmektedir. SBA(5)HEMA serisi için başlatıcı çözeltisinin % 25'i ve monomer emülsiyonunun ağırlıkça % 5'i reaktördeki karışım üzerine damla damla eklenmiş olup yaklaşık 30 dakika sonra açık mavi renkli emülsiyon oluşumu gözlemlenmiştir. Monomer emülsiyonuna HEMA ilavesi besleme adımında yapılmıştır. Latekslerdeki HEMA içerikleri ağırlıkça % 2,5, % 4,0, % 6,0, % 10,0 şeklinde olup lateks kodlarında da görülmektedir. Başlatıcı çözeltisinin geri kalanı ve HEMA içerikli monomer emülsiyonu 4 saat içinde peristaltik bir pompa ile sisteme beslenmiştir. Ardından sistem karıştırma yapılarak oda sıcaklığına soğutulmuş ve lateksler elde edilmiştir. Lateks filmleri ise belirli kalınlıkta cam yüzeylere sürülerek suyun oda sıcaklığında uzaklaştırılması ardından elde edilmiştir. SBA-HEMA latekslerin oluşumunu gösteren reaksiyonlar Şekil 3.2'de görülmektedir.

Tablo 3.1. Hazırlanan SBA ve SBA-HEMA türevlerinin kütlece % monomer oranları

Lateks	BA	Sty	AAc	HEMA
SBA(5/10)	54	44	2	0
SBA(5/10)HEMA2,5	52,5	43	2	2,5
SBA(5/10)HEMA4	51,5	42,5	2	4
SBA(5/10)HEMA6	50,5	41,5	2	6
SBA(5/10)HEMA10	48	40	2	10



Şekil 3.2. SBA ve SBA-HEMA oluşum reaksiyonları

Deneyisel çalışmaların ikinci bölümünde yüzey aktif maddelerin çeşidi ve miktarının SBA/HEMA lateks ve filmlerinin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Anyonik yüzey aktif madde olarak SLS ve SLES, nonyonik yüzey aktif maddeler olarak NP-40 ve NP-10 kullanılmıştır. Yüzey aktif maddeler haricindeki diğer değişkenleri sabit tutmak amacıyla SBA(5)HEMA6 lateksi yukarıda verilen genel yöntem değiştirilmeden hazırlanmış, SLS ve SLES miktarları toplam monomer kütlelerinin % 0,9, % 3,0 ve % 6,0'sı olacak şekilde bir seri lateks hazırlanmıştır. Nonyonik yüzey aktif madde miktarı ise boya bağlayıcı lateksler için literatürde verildiği gibi anyonik yüzey aktif madde miktarının 3/2'si olacak şekilde

ayarlanmış olup toplam monomer kütlesine göre % 3,0 anyonik / % 4,5 nonyonik oranında hazırlanmıştır.

3.3. Karakterizasyon Yöntemleri, Kullanılan Alet ve Cihazlar

Lateks parçacıklarının FTIR spektrumları Kimya Bölümü Araştırma laboratuvarında bulunan, Spectrum-100, Perkin Elmer marka Fourier transform infrared (FTIR) spektrometresi ile 4000-600 cm^{-1} aralığında ATR tekniği ile kaydedilmiştir. Lateks filmlerin termal gravimetrik analiz (TG/DTG) eğrileri EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG cihazı kullanılarak azot atmosferi altında $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızla 1000°C 'ye kadar ısıtılarak elde edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Oxford-NMR300 marka NMR spektrometresi ile kaydedilmiştir.

Lateks filmlerin DSC eğrileri, DYO-İzmir Ar-Ge Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer DSC 6000 cihazı ile -50°C - 100°C ($10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı) arasında azot atmosferi altında elde edilmiştir. Latekslerin MFFT aynı laboratuvardaki Rhopoint MFFT 90 cihazı ile belirlenmiştir.

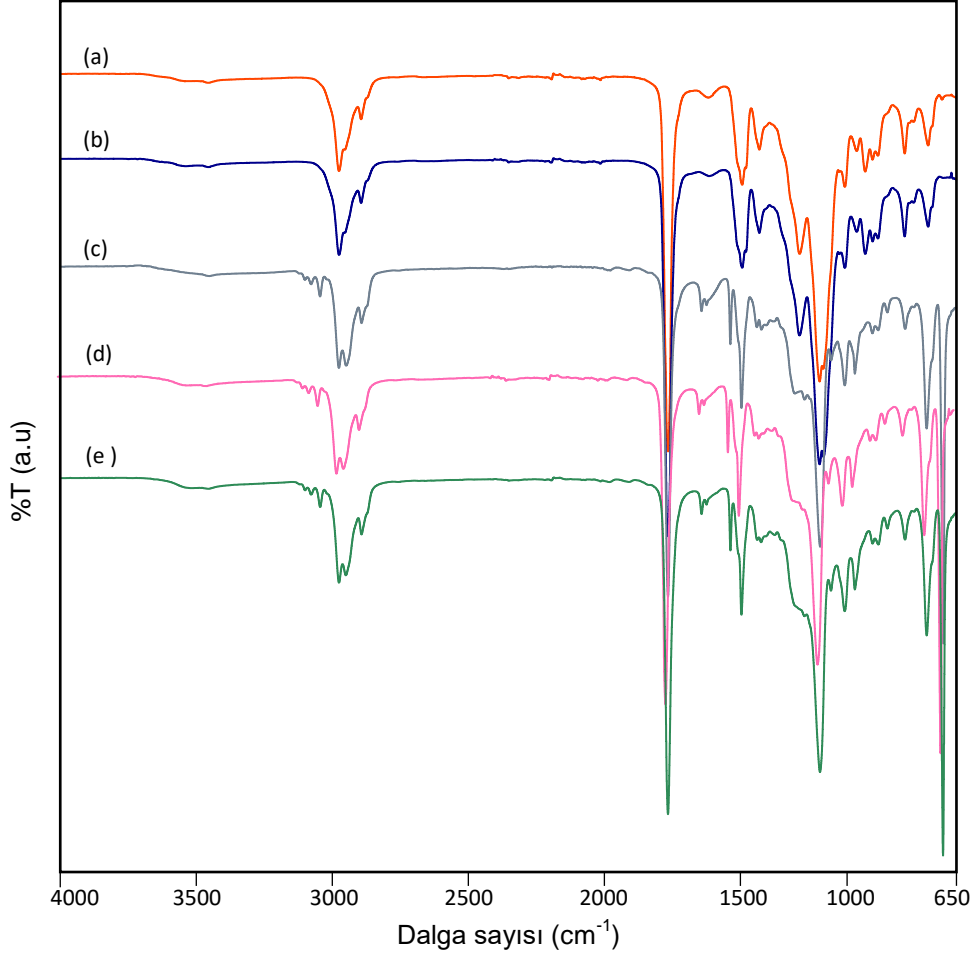
Lateks taneciklerinin boyutu ve morfolojisi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan ZEISS Supra 40 VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak kaydedilmiştir. Boyut Dağılımları DLS yöntemi kullanılarak aynı laboratuvar tarafından MALVERN Nano-ZS marka Zeta Potansiyometre ile belirlenmiştir. Bu amaçla latekslerin kırılma indisleri refraktometre ile ölçülmüş ardından yarı yarıya seyreltilerek Boyut Dağılım grafikleri ve ortalama tanecik büyüklükleri (nm) ve PDI (polidispersite indeksleri) belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SBA ve SBA-HEMA Lateks Filmlerinin Spektroskopik Karakterizasyonu

4.1.1. FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi

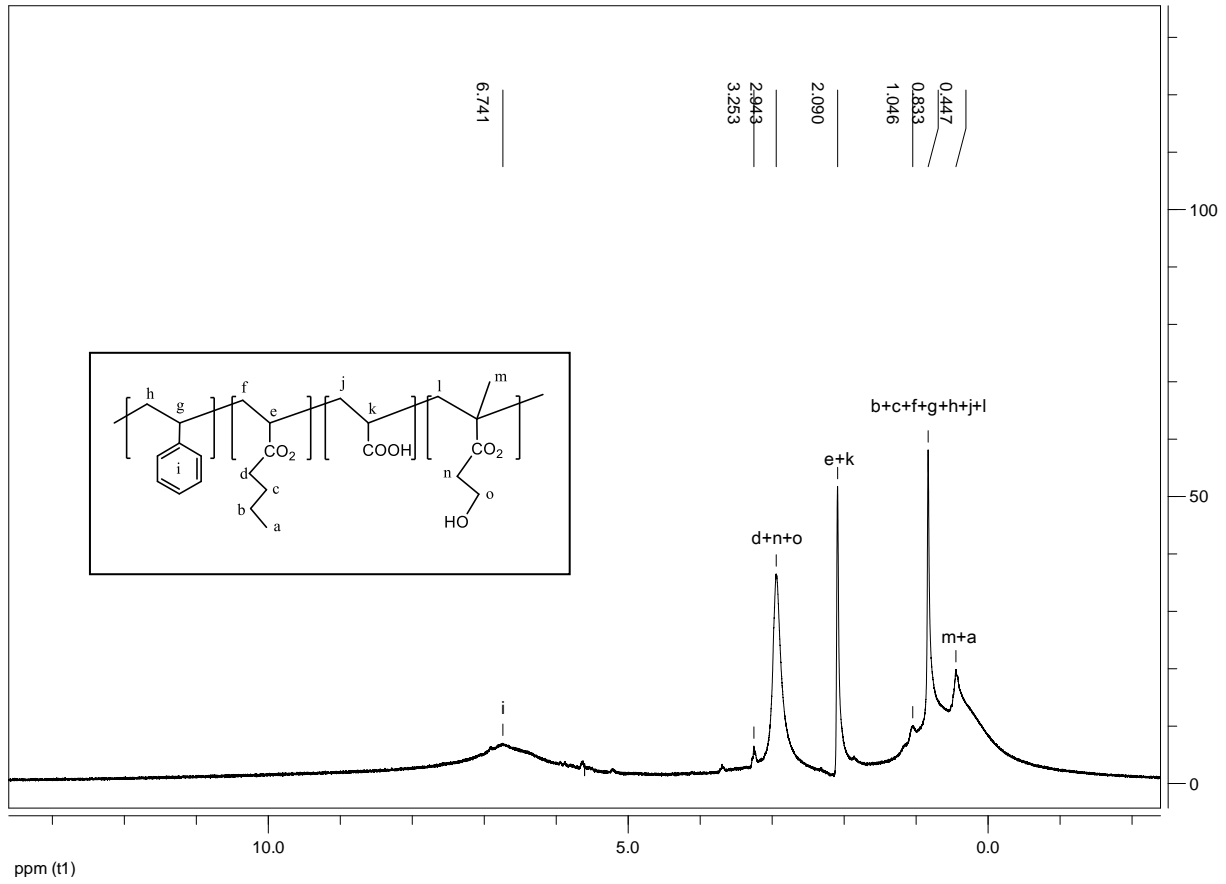
HEMA ilavesiyle SBA(5) kopolimerinin moleküler yapısında meydana gelen değişmelerin belirlenmesi için lateks filmlerinin ATR-IR spektrumları kaydedilmiştir. Kütlece 0-10 % HEMA içerikli filmlerin ATR-IR spektrumları Şekil 4.1'de görülmektedir. Polimer zincirindeki akrilik asit ve bütül akrilat karbonil C=O gruplarının karakteristik gerilme titreşimi 1727 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2958 cm^{-1} ve 2875 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 3028 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} 'de gözlenen gerilme titreşimleri polimer zincirine stiren monomerinin katıldığını kanıtlamaktadır. Bu titreşimler benzen halkasının C-H gerilmesine ve C-C iskelet gerilmelerine karşılık gelmektedir. -C-O-C- birimine işaret eden ester gerilme titreşimleri 1160 cm^{-1} ve 1066 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Inas vd., 2016:137; Vargün vd., 2010: 237). SBA lateksinin spektrumundan farklı olarak, HEMA içerikli tüm latekslerde, serbest OH gerilme titreşimlerine karşılık gelen 3510 cm^{-1} ve 3444 cm^{-1} 'de oluşan pikler, HEMA monomerinin polimer zincirine katıldığını gösterir. Bununla birlikte HEMA katkısı diğer monomerlere oranla oldukça düşük olduğundan spektrumdaki diğer piklere oranla OH pik şiddetleri beklendiği gibi zayıftır.



Şekil 4.1. Farklı miktarlarda HEMA içeren SBA(5) lateks filmlerin ATR-IR spektrumları (a) 0 % (b) 2,5 % (c) 4 % (d) 6 % (e) 10 % HEMA

4.1.2. ¹H-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

SBA(5)HEMA6 lateks filmin DMSO-*d*₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.2.'de görülmektedir. Polimer zincirindeki stiren halkasına ait aromatik protonlar, 6.74 ppm'de geniş bir singlet olarak gözlenmektedir. 3.25 ve 2.94 ppm'deki geniş singlet sinyaller, polimer zincirindeki bütül akrilat ve HEMA birimlerinin d, n ve o olarak işaretlenen metilen protonlarına ait olmalıdır. e ve k, olarak işaretlenmiş CH protonları 2.09 ppm'de singlet sinyal şeklinde gözlenmiştir. Ayrıca ¹H-NMR spektrumunda en yukarı alanda, 0.45-1.05 ppm bölgesinde yer alan multipler sinyaller ise, beklendiği gibi polimer omurgasında yer alan alifatik CH₃, CH₂ ve CH protonlarına atfedilmiştir (Vargün vd., 2010:237, Eren ve Solmaz, 2020a: 1333).



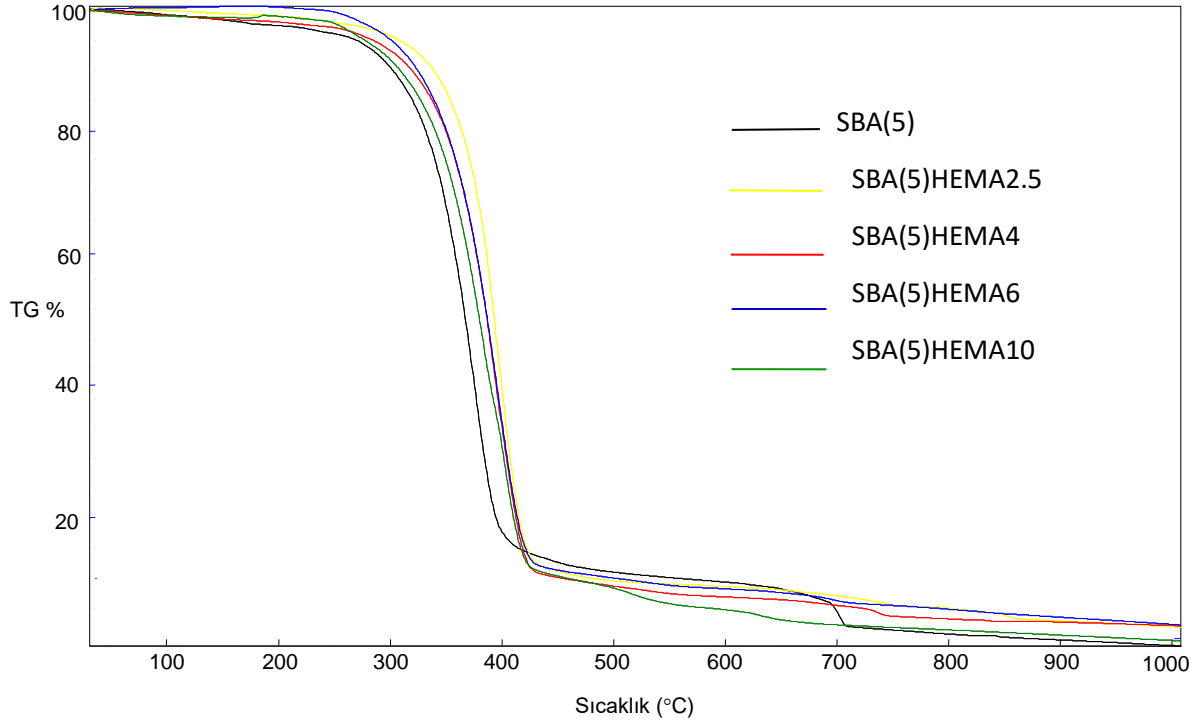
Şekil 4.2. SBA(5)HEMA6 lateks filminin DMSO-*d*₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumu.

4.2. SBA Lateks ve Filmlerin Fizikokimyasal Özelliklerine Fonksiyonel Monomer HEMA'nın Etkisi

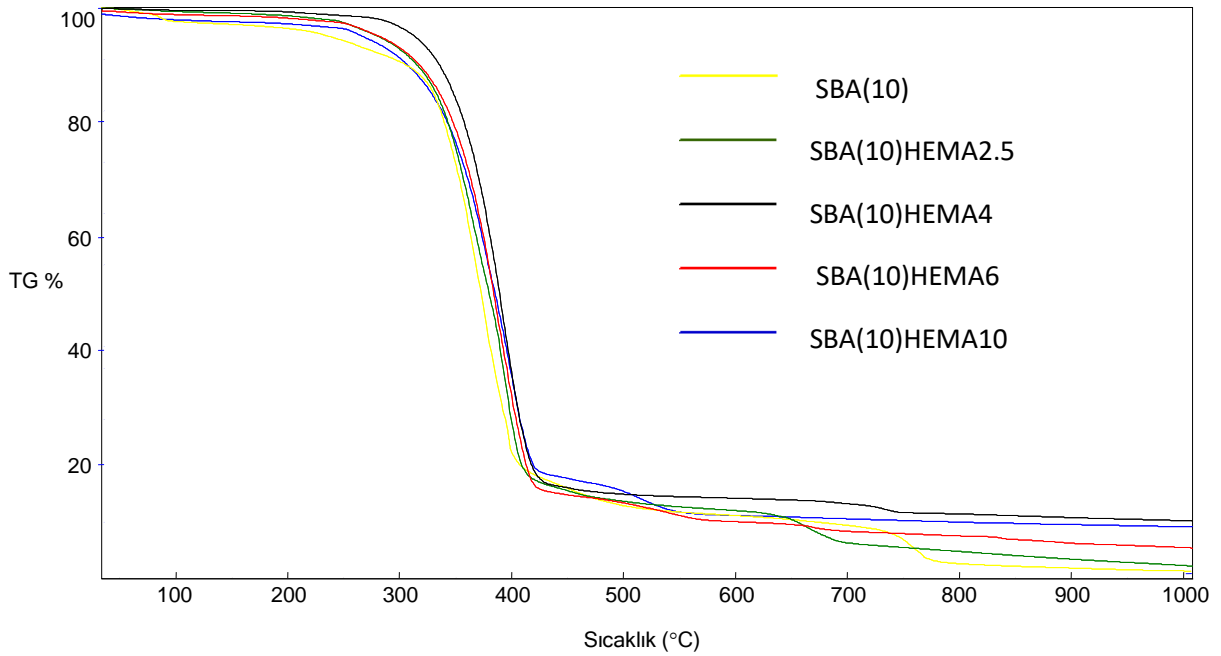
SBA lateklere HEMA monomerinin etkisi çekirdek miktarı monomer emülsiyonun kütlece % 5'i veya % 10'u olacak şekilde iki seri halinde çalışılmıştır. Reaktör ve monomer emülsiyonundaki SLS miktarı toplam monomerin kütlece % 0,9'u olacak şekilde sabit tutulmuştur. SBA(5)HEMA ve SBA(10)HEMA olarak adlandırılmış olan her iki grupta da HEMA ilavesi besleme (feeding) aşamasında yapılmış ve kütlece % 2,5, % 4, % 6 ve % 10 oranlarında değiştirilmiştir.

4.2.1. HEMA miktarının termal davranışa etkisi

HEMA monomerinin termal davranışa etkisini değerlendirmek amacıyla farklı oranlarda HEMA içeren SBA(5)HEMA ve SBA(10)HEMA lateks filmlerinin TG/DTG eğrileri kaydedilmiştir (Şekil 4.3 ve 4.4).



Şekil 4.3. SBA(5) lateks filminin azot atmosferinde kaydedilmiş TG eğrilerine HEMA oranlarındaki değişimin etkisi.



Şekil 4.4. SBA(10) lateks filminin azot atmosferinde kaydedilmiş TG eğrilerine HEMA oranlarındaki değişimin etkisi.

TG eğrilerinden belirlenen bozunma sıcaklıkları ve bozunma hızları ise Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablolarda T_{50} : bozunmanın % 50’sinin gerçekleştiği sıcaklık; T_{max} : maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık ve bozunma hızı: %/dak cinsinden maksimum bozunmanın gerçekleşme hızına karşılık gelmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi, tüm lateks numuneleri için TG eğrileri üç ayrı bozunma basamağı içermektedir. İlk basamaklar (I) lateks filmlerinin yapısındaki adsorbe suyun kaybına (kütlece % 1-5) karşılık gelmekte olup ~ 150 °C’de tamamlanmaktadır. İkinci bozunma basamağı, 200-500 °C, üçüncü bozunma basamağı ise 500 ile 850 °C arasında gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağı, kopolimer ester bağlarının parçalanması ile ilişkilendirilebilir. Üçüncü bozunma basamağının ise kopolimerlerin toplam bozunmasına ve karbonlaşmaya karşılık geldiği düşünülmektedir (Podkoscielna ve Worzakowska, 2010:240).

Lateks filmlerinin termal kararlılığı, TGA termogramlarındaki II. bozunma basamaklarının maksimum bozunma sıcaklıklarından belirlenmiştir. Çekirdek miktarının monomer emülsiyonunun % 5’i olacak şekilde ayarlandığı SBA(5)HEMA lateks filmleri için, HEMA içeriği arttıkça T_{max2} değerlerinde belirgin bir artış görülmektedir (32 °C). Örneğin, T_{max2} değeri SBA(5) lateks filmleri için 371 °C olup buna karşılık kütlece % 2,5, 4, 6 ve 10 oranında HEMA içeren SBA(5) filmleri için sırasıyla 396, 394, 398 ve 403 °C olarak bulunmuştur (Tablo 4.1). T_{50} değerleri dikkate alındığında da HEMA içeriğindeki artışla benzer davranış gözlemlenmekle birlikte düzenli değildir. Bu sonuçlar, HEMA içeriğindeki artışla birlikte termal kararlılıkta artmaya işaret eder (Biryan ve Pihitli, 2020:3862; Fujita vd., 2021:1830; Zhang ve Loo, 2009:2647). Ayrıca II. bozunma basamağında tek bir pikin varlığı, lateks taneciklerin homojenliğini göstermektedir. Hidroksil fonksiyonel grubu içeren HEMA katkılı latekslerin bozunma mekanizmasını anlamak için termal bozunma basamaklarının kinetiği de incelenmiştir. SBA(5) lateks için II. basamağın maksimum bozunma hızı 15,29 %/dak iken, HEMA içeriği kütlece % 10’a yükseltildiğinde bu değer 12,27 %/dak’ya düşmektedir. Bu durum da, HEMA içeriğindeki artışla birlikte artan termal kararlılık ile uyumludur. Çekirdek miktarının monomer emülsiyonunun %10’u olacak şekilde ayarlandığı SBA(10)HEMA lateks filmlerinde de T_{max2} değerleri dikkate alındığında HEMA artışıyla birlikte benzer şekilde kararlılıkta artma görülmektedir (Tablo 4.2). Bununla birlikte çekirdek miktarının bozunma basamaklarını belirgin şekilde etkilemediği görülmüştür

Tablo 4.1. Farklı oranlarda HEMA içeren SBA(5) lateks filmlerinin TG eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları.

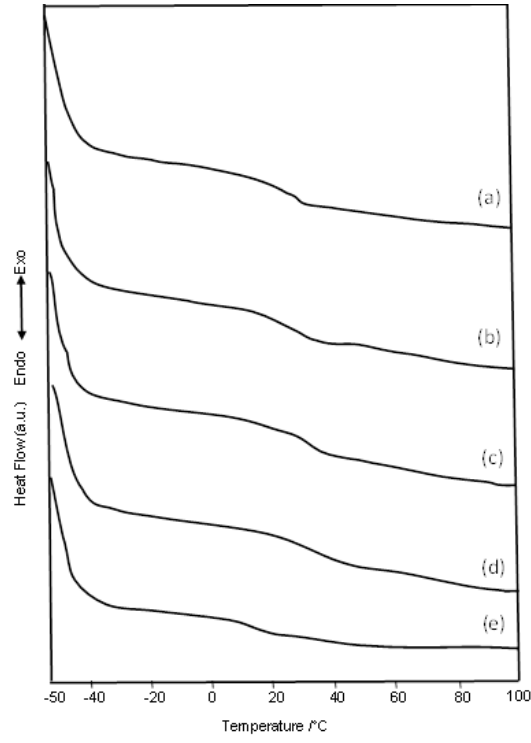
Lateks	Termal bozunma basamağı	T _{max} (°C)	Bozunma hızı (%/dk.)	T _{%50} (°C)
SBA(5)	I	100	0,26	366
	II	371	15,29	
	III	699	4,27	
SBA(5)HEMA2,5	I	106	0,15	392
	II	396	17,31	
	III	849	0,63	
SBA(5)HEMA4	I	97	0,15	385
	II	394	14,82	
	III	737	0,79	
SBA(5)HEMA6	I	-	-	386
	II	398	14,03	
	III	695	0,45	
SBA(5)HEMA10	I	55	0,20	378
	II	403	12,27	
	III	629	0,50	

Tablo 4.2. Farklı oranlarda HEMA içeren SBA(10) lateks filmlerinin TG eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları.

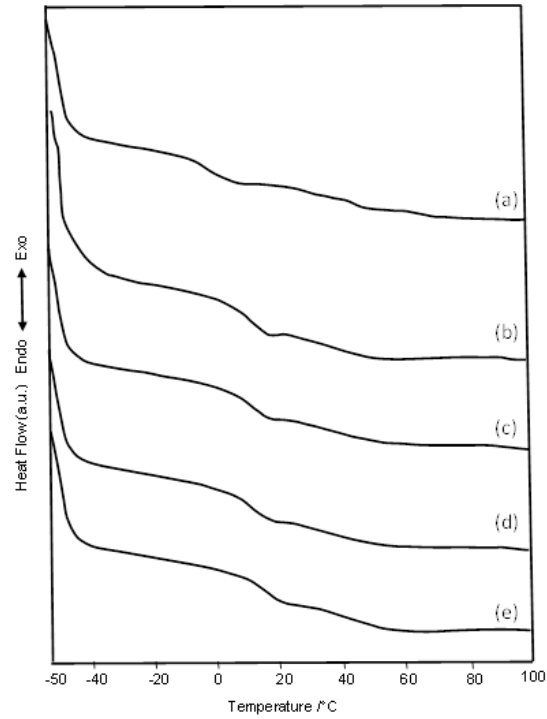
Lateks	Termal bozunma basamağı	T _{max} (°C)	Bozunma hızı (%/dk.)	T _{%50} (°C)
SBA(10)	I	86	1,20	
	II	377	19,87	369
	III	795	1,30	
SBA(10)HEMA2,5	I	82	0,23	
	II	394	19,17	374
	III	661	1,29	
SBA(10)HEMA4	I	-	-	
	II	394	14,87	385
	III	733	0,60	
SBA(10)HEMA6	I	54	0,14	
	II	386	14,06	379
	III	539	0,59	
SBA(10)HEMA10	I	58	0,20	
	II	399	12,97	379
	III	514	1,01	

4.2.2. HEMA miktarının camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve minimum film oluşum sıcaklığı (MFFT) değerlerine etkisi

SBA(5) ve SBA(10) lateks filmlerinin DSC eğrilerinin fonksiyonel monomer HEMA miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’de görülmektedir.



Şekil 4.5. Kütlece % 0 (a), 2,5 (b), 4 (c), 6 (d), ve 10 (e) HEMA içeren SBA(5) lateks filmlerinin DSC eğrileri



Şekil 4.6. Kütlece % 0 (a), 2,5 (b), 4 (c), 6 (d), ve 10 (e) HEMA içeren SBA(10) lateks filmlerinin DSC eğrileri

DSC eğrilerinden belirlenen T_g değerleri ve MFFT değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. HEMA homopolimeri sert bir polimer olduğu bilinmekle birlikte (poli-HEMA $T_g=70$ °C) higroskopik oluşu ve az miktarda suyun değeri değiştirebilmesi sebebiyle kesin T_g değerinin tespit edilmesi oldukça problemlidir (Kataoka vd. 1998:111). Tüm latekslerin yalnızca bir T_g değeri göstermesi tüm komonomerlerin lateks oluşturmak üzere reaksiyona girdiğini gösterir. HEMA içermeyen SBA(5) ve SBA(10) lateks taneciklerinin T_g değerleri sırasıyla 7,5 °C ve -0,7 °C olarak belirlenmişti. Çekirdek miktarından bağımsız olarak lateks taneciklerindeki HEMA içeriği arttıkça latekslerinin T_g değerlerinde düzenli bir artış belirlenmiştir. T_g değerleri SBA, SBA(5)HEMA2,5, SBA(5)HEMA4, SBA(5)HEMA6, SBA(5)HEMA10 lateks tanecikleri için sırasıyla 7,5, 13,9, 14,8, 19,0 ve 18,8 °C'dir. Bu beklenen bir durumdur ve kopolimerin artan molekül ağırlığına, polimer omurgasında sert monomer olan HEMA birimleri içeren kopolimer zincirlerinin moleküler mobilitesinin azalmasına bağlanabilir (Eren ve Solmaz, 2020a: 1334). Bu sonuç, monomer çözünürlüğü ve kopolimerizasyon etkisi ile de açıklanabilir (Pedraza ve Soucek, 2005:11180). Sulu fazdaki Sty ve BA konsantrasyonları, HEMA'ya kıyasla suda daha düşük çözünürlükleri nedeniyle HEMA'ya göre daha düşüktür (100 mL sudaki çözünürlükler: HEMA, Sty ve BA için sırasıyla 81, 0,03 ve 0,2 g) (Pedraza ve Soucek, 2005:11180). Böylece sulu ortamdaki HEMA miktarı Sty ve BA'a göre daha yüksek olur.

Benzer şekilde HEMA içeriğinin kütlece % 0'dan % 10'a çıkarılması durumunda SBA(10) lateks taneciklerinin T_g değerinde de yaklaşık 20 °C'lik bir artış oluşturmaktadır. Aynı miktarda HEMA içeren SBA(5) ve SBA(10) lateks taneciklerinin T_g değerleri kendi aralarında kıyaslandığında ise çekirdek miktarındaki artmanın latekse az miktarda sertlik kazandırdığını söylemek mümkündür.

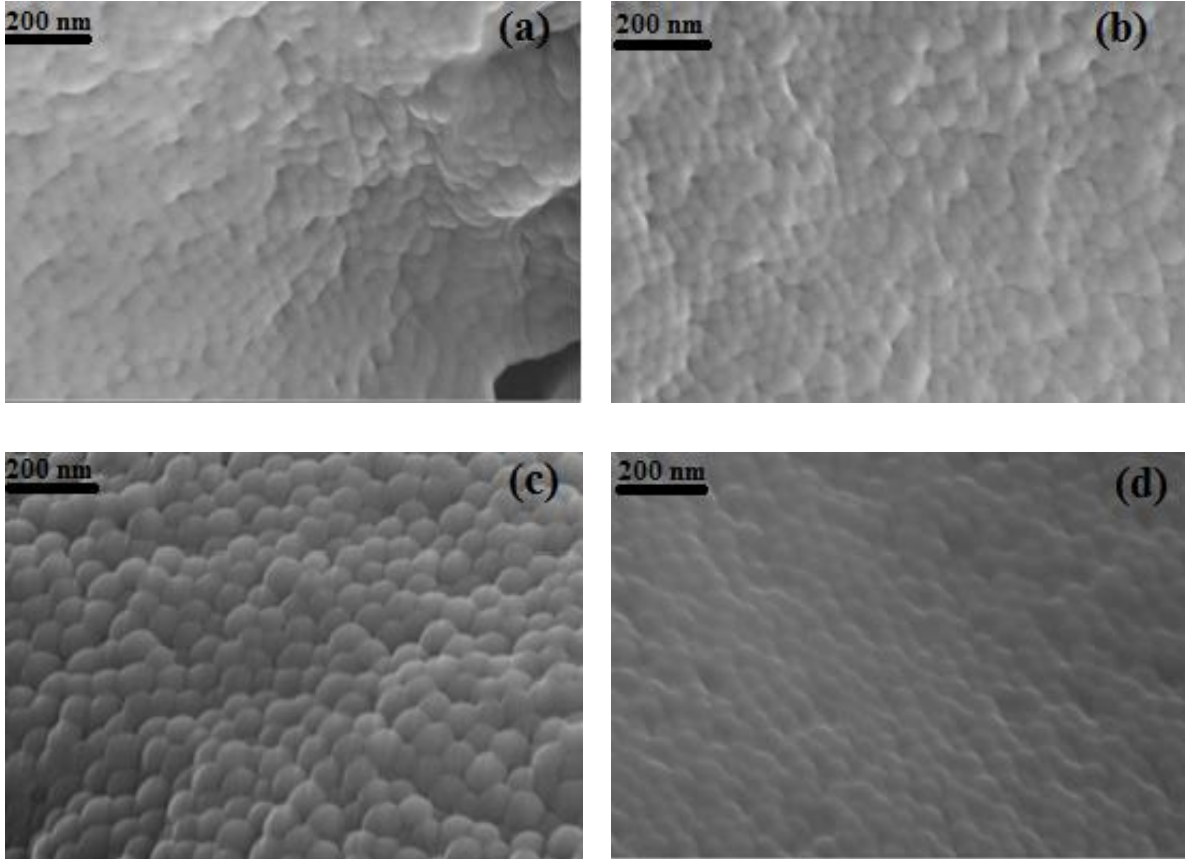
Tablo 4.3. SBA(5)HEMA ve SBA(10)HEMA lateks taneciklerinin T_g ve MFFT değerleri.

Lateks	T _g (°C)	MFFT (°C)
SBA(5)	7,5	3,0
SBA(5)HEMA2,5	13,9	3,3
SBA(5)HEMA4	14,8	3,7
SBA(5)HEMA6	19,0	5,5
SBA(5)HEMA10	18,8	6,6
SBA(10)	-0,7	0
SBA(10)HEMA2,5	14,9	2,9
SBA(10)HEMA4	16,8	2,7
SBA(10)HEMA6	15,4	5,1
SBA(10)HEMA10	20,1	7,6

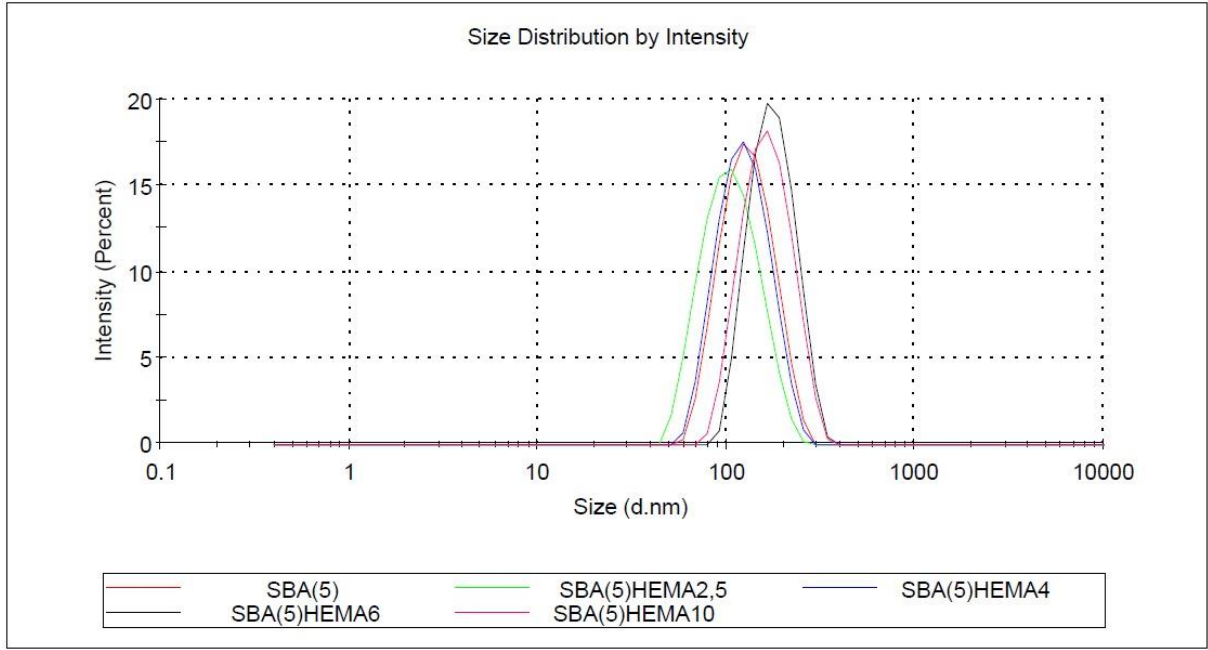
Tablo 4.3'te verildiği gibi, lateksteki HEMA içeriği film oluşumunu ve buna bağlı olarak minimum film oluşum sıcaklığını da (MFFT) etkilemiştir. HEMA monomeri içeren SBA(5) latekslerin MFFT değerleri 3,3-6,6 °C aralığında, SBA(10) latekslerin MFFT değerleri ise 2,7-7,6 °C aralığında değişmektedir. Her iki grupta da MFFT değerleri ktलेce % 2,5'ten % 10'a artan HEMA miktarı ile birlikte artmakta olup, pratik uygulamalar için istenilen aralık içinde (MFFT ~ 0-15 °C) kalmaktadır. Böylece pratik uygulamalarda kullanılabilecek zincir yapısında -OH fonksiyonel grubu içeren SBA latekslerin eldesi mümkün olmuştur. Hidroksil fonksiyonel gruplu latekslerin MFFT değerleri, T_g değerinden düşüktür. Bu sonuç, lateksteki HEMA içeriğinin, taneciklerin sertliğini/yumuşaklığını ve film oluşum özelliklerini etkilediğini göstermiştir.

4.2.3. HEMA miktarının ortalama tanecik boyutu ve boyut dağılımına etkisi

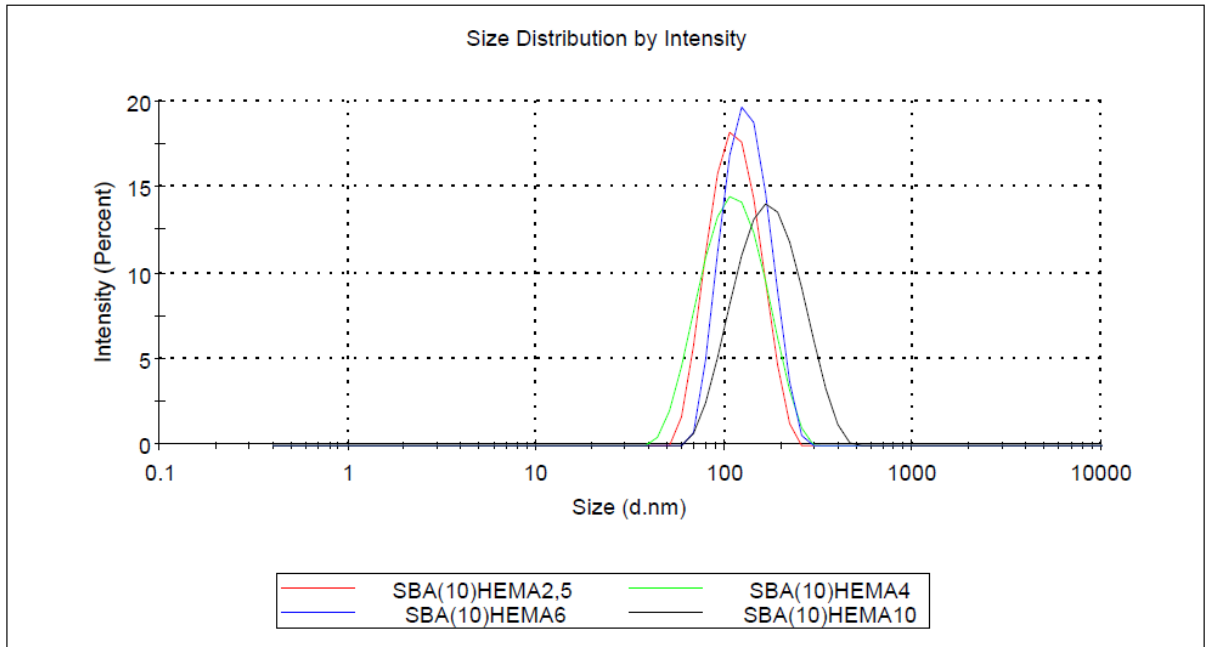
HEMA miktarının SBA(5) ve SBA(10) latekslerin morfolojik yapıları, ortalama tanecik boyutları ve boyut dağılımlarına etkisi SEM ve DLS teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. HEMA içerikli SBA(5) serisi için SEM görüntüleri Şekil.4.7’de görülmektedir. HEMA içerikli SBA(5) ve SBA(10) lateksler için DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyut dağılım grafikleri sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da görülmektedir.



Şekil 4.7. Kütlece % 2,5 (a), % 4 (b), 6% (c), 10% (d) HEMA içeren SBA(5) lateks taneciklerinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.8. Kütlece % 0, 2,5, 4, 6 ve 10 HEMA içeren SBA(5) latekslerinin DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyut dağılımları.



Şekil 4.9. Kütlece % 0, 2,5, 4, 6 ve 10 HEMA içeren SBA(10) latekslerinin DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyut dağılımları.

Şekil.4.7’de görüldüğü gibi SEM ile lateks taneciklerinin küresel yapıları belirgin bir şekilde gözlenebilmektedir. Ayrıca, emülsiyondaki HEMA miktarındaki artış ile küresel yapı değişmemektedir. SBA(5)HEMA ve SBA(10)HEMA lateksleri için ortalama tanecik büyüklüğü (SEM/DLS) ve PDI değerleri Tablo 4.4’te verilmiştir. SEM gözlem sonuçları, DLS tanecik boyut analizi sonuçlarıyla iyi bir uyum içerisindedir. Bazı durumlarda, polimer film oluşumu sebebiyle SEM görüntüleri, DLS’dekinden daha küçük tanecik boyutlarını göstermektedir.

Kütlece % 0-10 HEMA katkılı SBA(5) latekslerin DLS ile elde edilen ortalama tanecik çapları 95,30 ile 167,00 nm arasında değişmekte olup SEM verileriyle uyumludur. HEMA miktarındaki artma ile birlikte lateks tanecik boyutu artmaktadır. HEMA'nın -OH ve akrilat fonksiyonel gruplarının suda şişme eğiliminde olduğu bildirilmiştir (Quadrat, 2001:110) ve HEMA homopolimerinin hidrojel karakterli olduğu bilinmektedir. Hidroksil grupları içeren lateks taneciklerinin tanecik boyutu, lateks taneciklerinin artan şişmesine bağlı olarak lateksin HEMA içeriğinin artışı ile birlikte artmıştır. Lateks taneciklerindeki Polidispersite indeksi (PDI), lateks tanecik boyut dağılım homojenliğinin bir ölçüsüdür ve 0-1 arasında değerler alır. 0'a yakın değerler homojen bir dağılıma işaret ederken 0,3'ten büyük değerler heterojenliğe işaretir (Wang ve Zhang, 2012: 56). Kütlece % 0-10 HEMA katkılı SBA(5) latekslerin çalışılan HEMA konsantrasyon aralığında PDI değerleri, 0,150'den 0,057'ye doğru azalmaktadır. Tüm latekslerin PDI değerlerinin 0.150'den az olduğu göz önüne alındığında, HEMA açısından zengin oligomerik radikallerin dar bir tanecik boyut dağılımına ve iyi dağılılabirliğe (homojen dağılım) sahip olduğu sonucuna varılabilir.

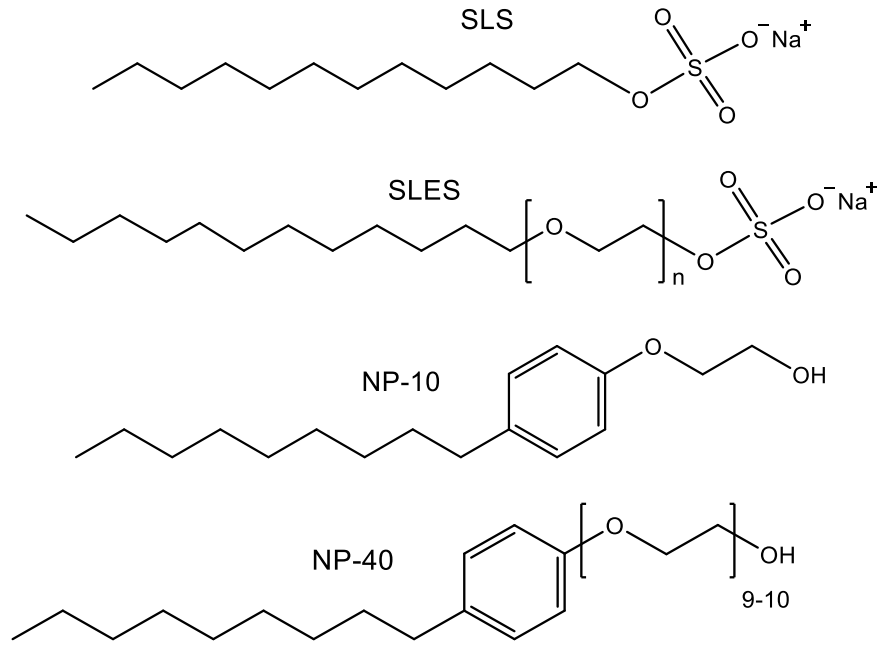
SBA(10)HEMA serisinde de HEMA miktarındaki artışla birlikte ortalama tanecik çapında bir artış gözlenmiştir. Bu seride PDI değerleri ise 0,071 ve 0,149 değerleri arasında değişmekte olup homojenitenin oldukça iyi olduğunu göstermiştir fakat SBA(5) serisine oranla daha düzensiz değişmektedir. Bu sonuç çekirdek miktarının polimer emülsiyonunun kütlece % 5'i olacak şekilde ilavesi durumunda elde edilen latekslerin tanecik boyut dağılımlarının nispeten daha homojen olduğunu göstermiştir.

Tablo 4.4. SBA(5)HEMA ve SBA(10)HEMA lateksleri için ortalama tanecik boyutu (SEM/DLS) ve PDI değerleri.

Lateks	Ortalama tanecik boyutu (nm)		PDI
	SEM	DLS	
SBA(5)	80	95,30	0,150
SBA(5)HEMA2,5	80	98,30	0,103
SBA(5)HEMA4	108	115,90	0,090
SBA(5)HEMA6	162	167,00	0,057
SBA(5)HEMA10	150	153,50	0,076
SBA(10)	-	103,90	0,068
SBA(10)HEMA2,5	-	107,20	0,136
SBA(10)HEMA4	-	100,70	0,071
SBA(10)HEMA6	-	123,80	0,074
SBA(10)HEMA10	-	153,50	0,149

4.3. SBA-HEMA Lateks ve Filmlerin Fizikokimyasal Özelliklerine Farklı Anyonik/Nonyonik Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi

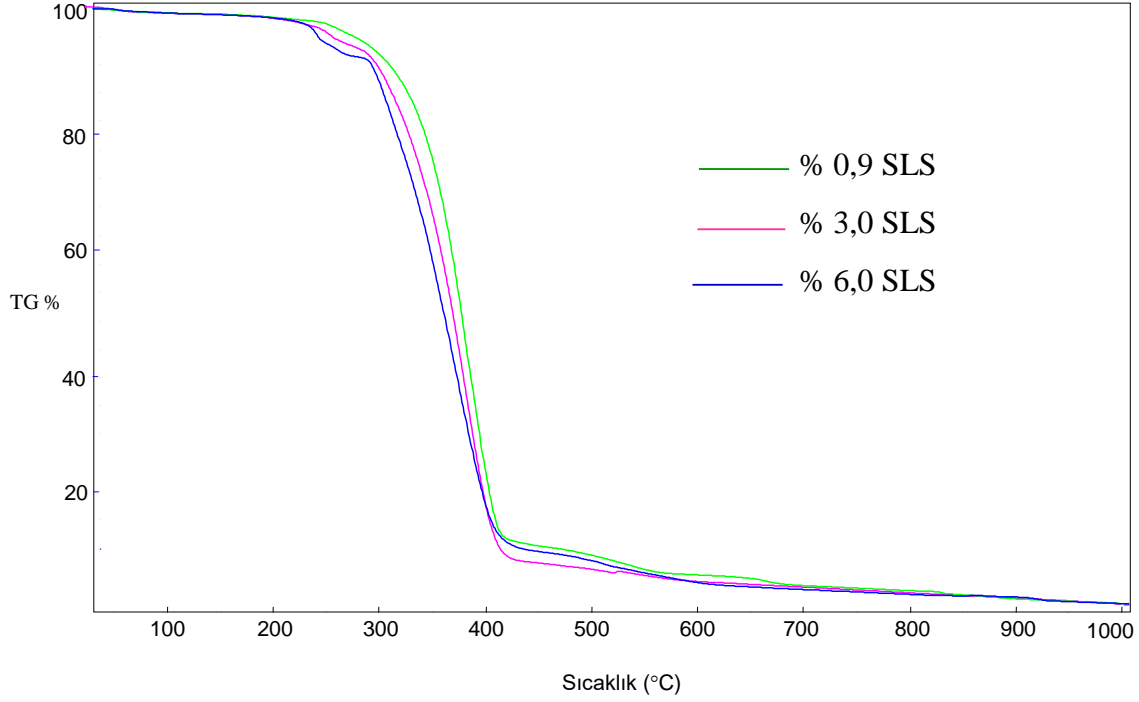
Yüzey aktif maddeler, emülsiyonun kararlılığı, tanecik oluşumu, polimerizasyon hızı ve latekslerin tanecik boyutu dağılımı özellikleri üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Bu amaçla yüzey aktif madde çeşidinin ve miktarının SBA(5)HEMA6 lateks taneciklerinin özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Anyonik yüzey aktif madde olarak SLS ve SLES, nonyonik yüzey aktif maddeler olarak NP-40 ve NP-10 kullanılmıştır. SLS ve SLES miktarları toplam monomer kütlelerinin % 0,9, % 3,0 ve % 6,0'sı olacak şekilde değiştirilmiştir. Nonyonik yüzey aktif madde miktarı ise toplam monomer kütlelerine göre % 3,0 anyonik / % 4,5 nonyonik olacak şekilde ayarlanmıştır. Kullanılan yüzey aktif maddelerin yapıları Şekil 4.10'da görülmektedir



Şekil 4.10. Kullanılan yüzey aktif maddelerin yapıları

4.3.1. Yüzey aktif maddelerin termal davranışa etkisi

Anyonik yüzey aktif SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateksinin TG eğrilerine etkisi Şekil 4.11'de ve termogramlardan belirlenen bozunma sıcaklık ve hızları Tablo 4.5'te verilmiştir. T_{max2} ve $T_{%50}$ değerlerine bakıldığında, SLS miktarı kütlece % 0,9'dan % 6'ya yükseltildiğinde, SBA(5)HEMA6 lateks filmlerinin termal kararlılığında ortalama 23-27 °C azalma meydana gelmektedir. SBA(5)HEMA6 lateksin $T_{%50}$ değeri SLS miktarı kütlece 0,9 % olduğunda 386 °C iken % 6 olduğunda 359 °C'ye düşmüştür. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi, kütlece % 3 ve % 6 SLS ile hazırlanmış SBA(5)HEMA6 lateks filmlerin TGA eğrileri SLS, II. bozunma basamağında (256 °C ve 242 °C'de omuzlar (om)), SLS'nin bozunmasına karşılık gelen bir omuz göstermiştir (Biryan ve Pihtili, 2020:3863) SLS, SBA kopolimerden termal olarak daha az kararlı olduğundan, termal kararlılıktaki azalma, kısmen lateks yapısında büyük miktarlarda bulunan SLS'ye bağlanabilir (Santos vd., 2021:2508) Kütlece % 3,0 SLS ile birlikte % 4,5 nonyonik yüzey aktif madde NP-40'ın ilavesiyle, hazırlanan SBA(5)HEMA6 lateks filminin $T_{%50}$ değeri 364 °C'den 375 °C'ye T_{max2} değeri ise 375 °C'den 390 °C'ye yükselmiştir. Benzer şekilde nonyonik yüzey aktif madde NP-10 da lateks taneciklerinin kararlılığında artışa sebep olmuştur.

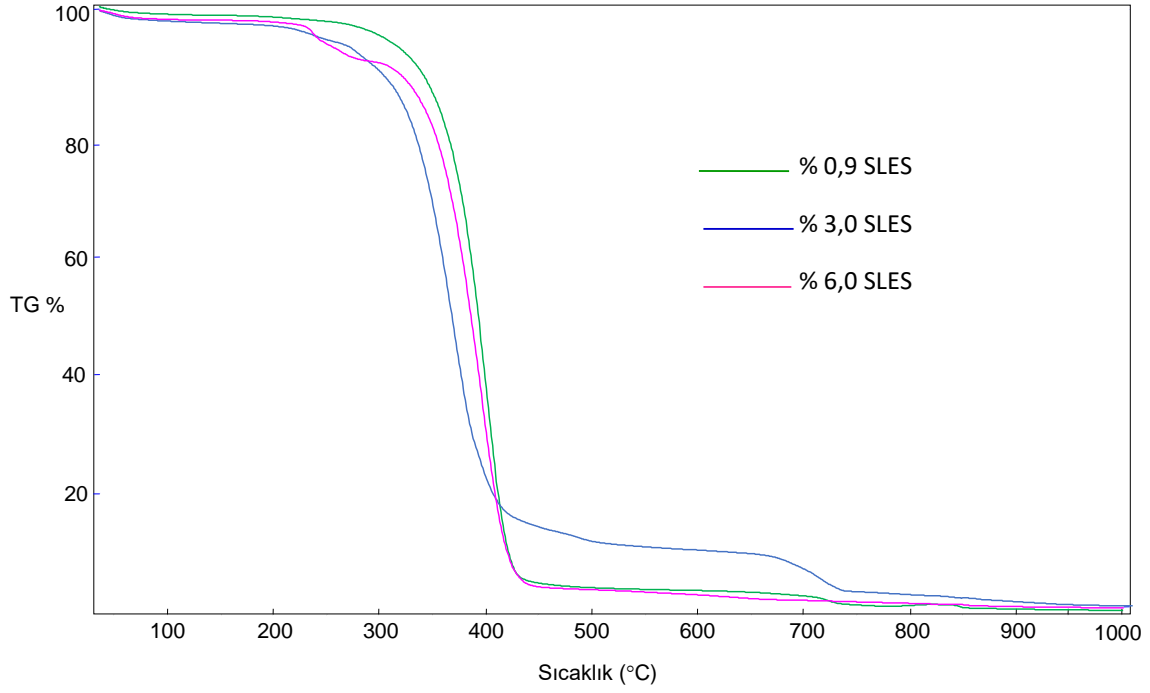


Şekil 4.11. SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filminin TG eğrilerine etkisi

Tablo 4.5. SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filminin termal davranışı üzerindeki etkisi

Yüzey aktif madde miktarı (kütlece %)	Termal bozunma basamağı	T _{max} (°C)	Bozunma hızı (%/dk)	T _{%50} (°C)
0,9 SLS	I	-	-	
	II	398	14,03	386
	III	695	0,45	
3,0 SLS	I	62	0,19	
	II	375 (256-om)	11,05	364
	III	511	1,33	
6,0 SLS	I	52	0,34	
	II	375 (242-om)	9,24	359
	III	509	0,65	
3,0 SLS / 4,5 NP40	I	39	0,27	
	II	390 (239-om)	11,70	375
	III	494	1,11	
3,0 SLS / 4,5 NP10	I	52	0,20	
	II	391 (247-om)	12,25	376
	III	510	1,19	

Anyonik yüzey aktif madde SLES miktarının lateks taneciklerinin termal kararlılığı üzerindeki etkisini belirlemek için farklı SLES içerikli SBA(5)HEMA6 lateks filmleri TG ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.12, Tablo 4.6). $T_{%50}$ ve T_{max} değerlerine bakıldığında SLES miktarı kütlece % 0,9'dan % 6'ya doğru artırıldıkça lateks taneciklerinin termal kararlılığında düzenli olmamakla birlikte ortalama 28-39 °C azalma oluşmuştur. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi yüksek SLS miktarlarında olduğu gibi SLES için de yüksek miktarlarda (kütlece % 6 SLES) ikinci bozunma basamağından maksimum bozunma sıcaklığından (T_{max2} , 396) hemen önce kararlılığı düşük olan SLES'in parçalanmasına karşılık geldiği düşünülen bir omuz meydana gelmektedir (236-om). SBA(5)HEMA6 lateks taneciklerinin $T_{%50}$ değeri kütlece % 0,9 SLES içeriğinde 392 °C iken, kütlece % 3,0 SLES için 364 °C'ye düşmüştür. Nonyonik yüzey aktif madde NP-40'ın varlığında, T_{max2} , 364'ten 397 °C'ye yükselmiştir ki, bu durum polimer zincirlerinin hareketliliğinin NP-40'ın varlığından etkilendiğini gösterir. NP-40 üzerindeki fenol grubu, lateks yapısındaki hidroksil grubu bulunduran HEMA ile $\pi-\pi$ etkileşimlerine ve hidrojen bağı etkileşimine sebep olmuştur. SBA(5)HEMA6 lateks taneciklerinin $T_{%50}$ değeri yüzey aktif madde içeriği kütlece % 3,0 SLES ve % 4,5 NP-40 iken 381 °C iken, NP-40 bulunmadığında 364 °C'ye düşmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda, oligomerik radikallerin oluşumunun, polimerizasyon sırasında emülsiyonun kararlılığını etkilendiği bilinmektedir. Kritik zincir uzunluğuna sahip HEMA oligomer çözeltide çöker ya da misel haldeki SLES fazına girer (Pedraza ve Soucek, 2005:11184). Bu sonuçlar, sulu faza NP-40 zincirlerinin eklenmesinin, polimerizasyon sırasında emülsiyonun kararlılığını sağladığı ve yeni parçacıkların oluşumuna yol açtığını göstermektedir. Aynı durum nonyonik yüzey aktif madde NP-10'da da benzer şekilde gözlenmiştir.



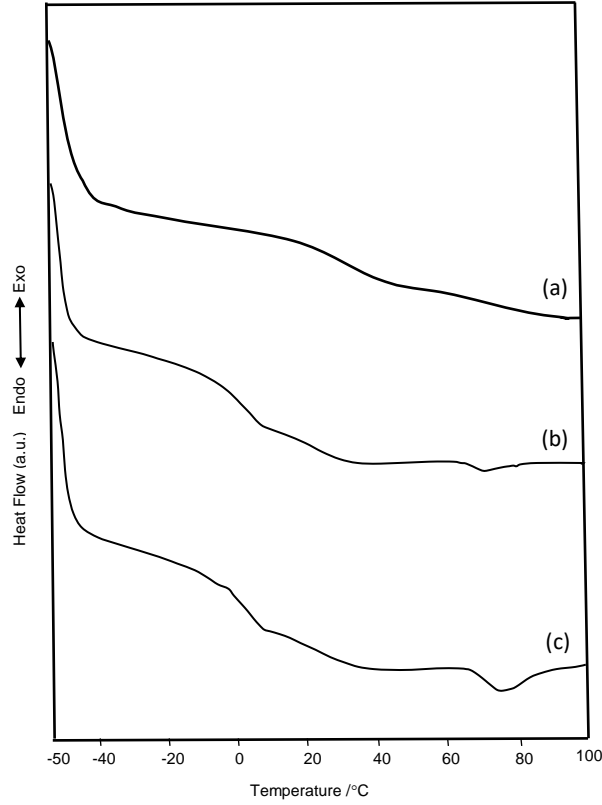
Şekil 4.12. SLES miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filmlerinin TG eğrilerine etkisi

Tablo 4.6. SLES miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filmlerinin termal davranışı üzerindeki etkisi

Yüzey aktif madde miktarı (kütlece %)	Termal bozunma basamağı	T _{max} (°C)	Bozunma hızı (%/dk.)	T _{%50} (°C)
0,9 SLES	I	50	0,23	392
	II	403	16,69	
	III	730	0,59	
3,0 SLES	I	45	0,45	364
	II	364	12,97	
	III	710	1,26	
6,0 SLES	I	50	0,38	386
	II	396 (236-om)	13,60	
	III	642	0,16	
3,0 SLES / 4,5 NP40	I	54	0,20	381
	II	397	12,46	
	III	506	0,76	
3,0 SLES / 4,5 NP10	I	49	0,15	383
	II	403	12,68	
	III	508	0,65	

4.3.2. Yüzey aktif maddelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve minimum film oluşum sıcaklığı (MFFT) değerlerine etkisi

Anyonik yüzey aktif madde SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filminin DSC eğrileri üzerindeki etkisi Şekil 4.13'te görülmektedir.



Şekil 4.13. SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filminin DSC eğrilerine etkisi; a) kütlece % 0,9, b) % 3,0 c) % 6,0 SLS.

Tablo 4.7'de de görüldüğü gibi, SLS yüzdesinin artmasıyla T_g değerleri bir miktar azalmıştır. Kütlece % 0,9, % 3,0 ve % 6,0 SLS içeren SBA(5)HEMA6 lateks filminin T_g değerleri sırasıyla 19,0, 18,7 ve 18,0 °C'dir. Bu muhtemelen SLS ilavesine ile birlikte oluşan plastikleşmenin bir sonucudur (Eren ve Solmaz, 2020b: 1077). 60 ve 80 °C sıcaklık aralığında, özellikle yüksek miktarda SLS içeren latekslerde ikinci bir geniş ısıl geçiş bölgesi olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.13). Emülsiyon polimerizasyonları sırasında başlama basamağında hidrofilik oligomerik radikallerin oluşumunun gözlemlendiği bilinmektedir (Pedraza ve Soucek, 2005:11178). HEMA açısından zengin oligomerik radikaller, yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu ile daha kararlı hale gelerek yeni tanecikler oluşturmuştur. SLS'ye ilaveten NP-10 varlığında SBA(5)HEMA6 lateks filminin T_g değeri sadece 1 °C'dir. Bu sonuç, nonyonik yüzey aktif madde NP-10'un, hidroksil grupları içeren lateks için

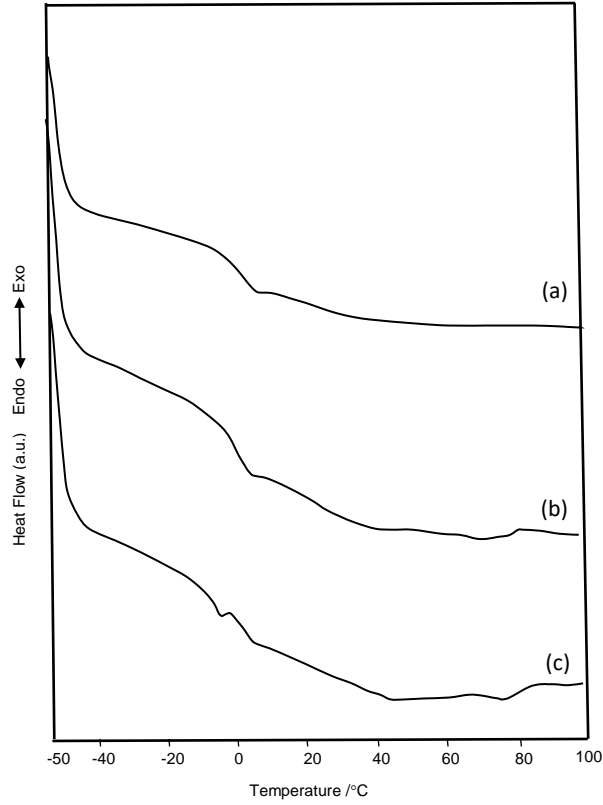
plastikleştirici rolü oynadığını ve yalnızca SLS ilaveli numunelere kıyasla T_g değerini azalttığını göstermektedir. Öte yandan, daha uzun bir etoksi (-CH₂CH₂O-) zincirine sahip nonyonik yüzey aktif madde NP-40 ilavesi, sert segmentlerin (stiren ve HEMA) ana zincir bağları etrafında dönmesinde bir kısıtlamaya neden olmuş ve buna bağlı olarak 45.8 °C gibi daha yüksek T_g değeri gözlenmiştir.

Tablo 4.7'de görüldüğü gibi, SBA(5)HEMA6 lateksinin artan SLS miktarı ile birlikte MFFT değerleri azalmıştır. Ayrıca sonuçlar, SBA(5)HEMA6 için SLS/NP-40 sisteminde elde edilen MFFT değerinin SLS sistemine göre çok daha küçük olduğunu göstermiştir. SBA(5)HEMA6 lateksi, kütlece % 3 SLS / % 4,5 NP-40 yüzey aktif madde içeriğinde 1 °C'lik bir MFFT'ye sahiptir. Hidroksil fonksiyonelleştirilmiş lateks üzerindeki hidroksil grupları, NP üzerindeki hidroksil grubu ile hidrojen bağları oluşturabilir ve emülsiyondan film oluşumu sırasında HEMA zincirleri matriksi arasına girebilir (Eren ve Solmaz, 2020b: 1077). Bu durum, lateksin MFFT değerinde bir azalmaya yol açmıştır.

Tablo 4.7. SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateks ve filmlerinin T_g , ve MFFT değerlerine etkisi

Yüzey aktif madde miktarı (kütlece %)	T_g (°C)	MFFT (°C)
0,9 SLS	19,0	5,5
3,0 SLS	18,7	5,6
6,0 SLS	18,0	2,0
3,0 SLS / 4,5 NP40	45,8	1
3,0 SLS / 4,5 NP10	1	0

Anyonik yüzey aktif madde SLES miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filminin DSC eğrileri üzerindeki etkisi Şekil 4.14'te görülmektedir.



Şekil 4.14. SLES miktarının SBA(5)HEMA6 lateks filminin DSC eğrilerine etkisi; kütlece a) % 0,9, b) % 3,0 c) % 6,0 SLES.

Tablo 4.8'de görüldüğü gibi SLES yüzdesi arttıkça T_g değerleri azalmıştır. Kütlece % 0,9, % 3,0 ve % 6,0 SLES içeren SBA(5)HEMA6 lateks filmlerinin T_g değerleri sırasıyla 17,5, 16,6, 15,5 °C'dir. Bu durum da SLES ilavesi ile birlikte plastikleşmenin bir sonucudur. SLES ile birlikte nonyonik yüzey aktif madde NP-10'un da ilavesi ile plastikleştirici etki daha belirgin hale gelmiş ve SBA(5)HEMA6 lateks filminin T_g değeri 1,7 °C'ye düşmüştür. Fakat nonyonik yüzey aktif madde NP-40 ilavesi daha büyük moleküler ağırlığı sebebi ile ana zincir hareketlerinde bir kısıtlama oluşturmuş buna bağlı olarak 45,8 °C gibi daha yüksek T_g değeri gözlenmiştir.

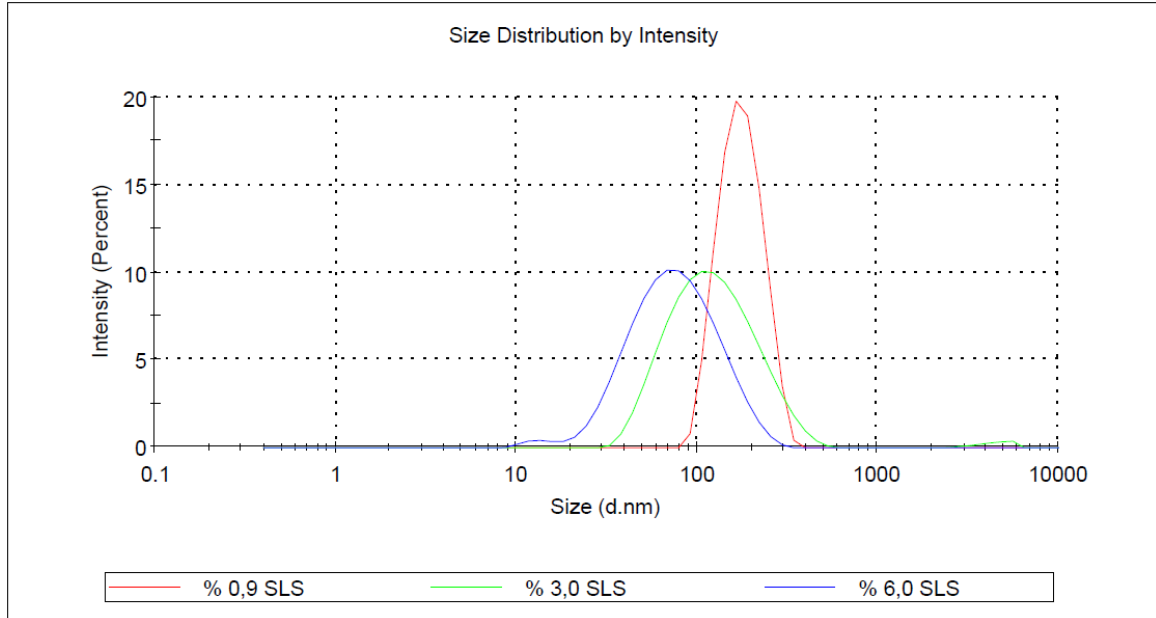
Kütlece % 0,9, % 3,0 ve % 6,0 SLES içeren SBA(5)HEMA6 lateksinin MFFT değerleri sırasıyla 6,3, 5,3, 3,6 °C olarak ölçülmüştür. Lateksinin artan SLES miktarı ile birlikte MFFT değerleri azalmıştır. Bu durum da lateksin yapısındaki HEMA hidroksil grupları ile SLES yapısındaki polar $-OCH_2CH_2-$ grupları ile etkileşimi sebebiyle film oluşumu sırasında HEMA zincirleri arasına girerek film oluşum sıcaklığını düşürmesi ile açıklanabilir. (Eren ve Solmaz, 2020b: 1077).

Tablo 4.8. SLES miktarının SBA(5)HEMA6 lateks ve filmlerinin T_g , ve MFFT değerlerine etkisi

Yüzey aktif madde miktarı (kütlece %)	T_g (°C)	MFFT (°C)
0,9 SLES	17,5	6,3
3,0 SLES	16,6	5,3
6,0 SLES	15,5	3,6
3,0 SLES / 4,5 NP40	45,1	-
3,0 SLES / 4,5 NP10	1,7	-

4.3.3. Yüzey aktif maddelerin ortalama tanecik boyutu ve boyut dağılımına etkisi

SLS miktarının SBA(5)HEMA6 lateksin ortalama tanecik boyutu ve boyut dağılımına etkisi DLS tekniği kullanılarak belirlenmiştir. SLS miktarı kütlece % 0,9 %3,0 ve % 6,0 şeklinde değiştirilerek hazırlanan lateksler için DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyut dağılım grafikleri sırasıyla Şekil 4.15'te görülmektedir.



Şekil 4.15. Farklı miktarlarda SLS kullanılarak hazırlanmış SBA(5)HEMA6 lateksleri için DLS ile elde edilen tanecik boyut dağılım grafikleri.

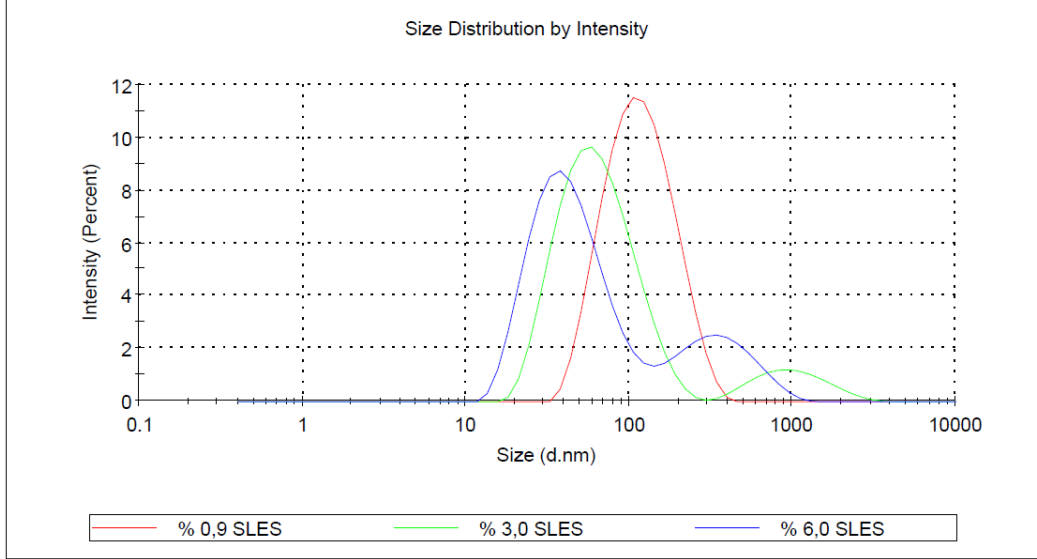
SBA(5)HEMA6 lateks için ortalama tanecik boyutu, SLS miktarlarının kütlece % 0,9'dan % 6,0'ya çıkarılmasıyla 167,0 nm'den 63,29 nm'ye düşmüştür. Artan SLS konsantrasyonu ile azalan tanecik boyutu, emülsiyon kararlılığındaki artış ve daha küçük hacimli misellerin oluşması ile açıklanabilir (Xu, vd., 2017: 55). Tablo 4.9'da görüldüğü gibi, lateks taneciklerinin PDI değerleri SLS artışı ile kütlece % 3,0'e kadar bir artış göstermiş, ardından neredeyse sabit kalmıştır. Yüksek konsantrasyonlarda SLS miktarındaki artışa bağlı olarak PDI değerlerindeki artma, lateks tanecik yüzeyine çok fazla SLS molekülünün adsorbe olmasından kaynaklanmaktadır. Lateks tanecikleri üzerindeki negatif yüklü SLS ile HEMA monomeri üzerindeki OH grupları arasındaki elektrostatik itme sebebiyle su fazındaki HEMA monomerleri, polimer taneciklerine güçlkle difüze olacağından, ikinci bir çekirdeklenme meydana gelir ve heterojenlik artar. Sonuç olarak, elektrostatik itme, nihai üründe daha yüksek bir heterojenlik derecesine yol açmıştır. Tablo 4.9'da verildiği gibi, lateksin tanecik boyutu nonyonik yüzey aktif maddelerin varlığında artmıştır. Bu sonuç oldukça anlamlıdır. Çünkü, nonyonik yüzey aktif maddeler anyonik miselleri sulu ortamda kararlı tutarak miselin dağılmadan monomerlerle şişmesine, polimer zincirinin uzamasına ve daha büyük çaplı polimer taneciklerinin oluşumuna imkan verebilmektedir. Kütlece % 3,0 SLS ile birlikte nonyonik NP-40 ve NP-10'un kütlece % 4,5 miktarında ilavesiyle tanecik boyutu sırasıyla 119,80 ve 177,50 nm'ye ulaşmaktadır.

Tablo 4.9. Anyonik yüzey aktif madde SLS miktarındaki değişimin ve nonyonik yüzey aktif maddelerin SBA(5)HEMA6 lateksin DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyutuna etkisi

Yüzey aktif madde miktarı (kütlece %)	DLS (nm)	PDI
0,9 SLS	167,00	0,057
3,0 SLS	105,30	0,216
6,0 SLS	63,29	0,226
3,0 SLS / 4,5 NP40	119,80	0,253
3,0 SLS / 4,5 NP10	177,50	0,388

SLES miktarının SBA(5)HEMA6 lateksin ortalama tanecik boyutu ve boyut dağılımına etkisi DLS tekniği kullanılarak belirlenmiştir. SLES miktarı kütlece % 0,9 %3,0 ve

% 6,0 şeklinde değiştirilerek hazırlanan lateksler için DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyut dağılım grafikleri sırasıyla Şekil 4.16'da görülmektedir.



Şekil 4.16. Farklı miktarlarda SLES kullanılarak hazırlanmış SBA(5)HEMA6 lateksleri için DLS ile elde edilen tanecik boyut dağılım grafikleri.

SBA(5)HEMA6 lateks için ortalama tanecik boyutu, SLES miktarlarının kütlece % 0,9'dan % 6,0'ya çıkarılmasıyla 103,70 nm'den 45,66 nm'ye düşmüştür (Tablo 4.10). Anyonik yüzey aktif madde olarak SLS kullanılması durumundakine benzer olarak SLES kullanılması durumunda da artan yüzey aktif madde miktarı emülsiyonun kararlılığını artırarak daha küçük hacimli misellerin ve buna bağlı olarak daha küçük boyutlu taneciklerin oluşumuna sebep olmuştur. Bununla birlikte aynı konsantrasyonları kıyaslandığında SLES varlığında SLS'ye nispeten daha küçük çaplı lateksler oluşmaktadır. Her iki tablo kıyaslandığında SLES ile hazırlanan latekslerde PDI değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum heterojen tanecik oluşumu ve koagülasyona işaret eder. SLES ile hazırlanan latekslerde özellikle yüksek SLES konsantrasyonlarında (kütlece % 3 ve % 6 SLES) heterojen tanecik dağılımına sahip kopolimer karışımlarının oluşumu oldukça belirgin olup boyut dağılım grafiklerinde ilave bir pik gözlenmektedir (Şekil 4.16). Örneğin, SLES miktarının toplam monomer kütesinin % 6'sı olarak hazırlanması durumunda Tablo 4.10'daki DLS değerlerinde de görüldüğü gibi taneciklerin % 76,4'ünün ortalama boyutları 47,40 nm, % 23,6'sının ise ortalama boyutları 376,8 nm'dir. Bu durum DSC eğrilerine 60-80 °C bölgesinde yer alan geniş ısıl geçiş bölgesi olarak, DLS analizlerine ise PDI değerlerinde artma ile

yansıdığı olup SLES için kütlece % 3 ve üzeri miktarlarda heterojen polimerleşmeye işaret etmektedir. SLES miktarı kütlece % 6'ya çıkarıldığında heterojenlik daha da artmıştır.

Anyonik yüzey aktif madde ile birlikte nonyonik yüzey aktiflerin kullanılması ile daha büyük çaplı lateks tanecikleri elde edilmiştir. Tablo 4.10'da görüldüğü gibi kütlece % 3,0 SLS ile birlikte nonyonik NP-40 ve NP-10'un kütlece % 4,5 miktarında ilavesiyle tanecik boyutu sırasıyla 121,50 ve 145,30 nm'ye ulaşmaktadır. Bununla birlikte NP-40 kullanılması durumunda PDI değeri daha düşüktür ve daha homojen tanecik boyut dağılımlarını göstermektedir. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Koagülasyon oluşumu ile nonyonik yüzey aktif madde yapısındaki, etilen oksit birimi sayısı (etoksilasyon derecesi) arasında bir bağlantı bulunduğu, etilen oksit miktarı arttıkça koagülasyon oluşumunda azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Özellikle, etoksilasyon derecesi >20 olan nonyoniklerin daha düşük miktarda pıhtı oluşturduğu bildirilmektedir (Clariant International, 2014: 14).

Tablo 4.10. Anyonik yüzey aktif madde SLES miktarındaki değişimin ve nonyonik yüzey aktif maddelerin SBA(5)HEMA6 lateksin DLS ile elde edilen ortalama tanecik boyutuna etkisi

Yüzey aktif madde (kütlece %)	miktarıDLS (nm)	PDI
0,9 SLES	103,70	0,194
3,0 SLES	58,04 ^a	0,344
6,0 SLES	45,66 ^b	0,401
3,0 SLES / 4,5 NP40	121,50	0,260
3,0 SLES / 4,5 NP10	145,30 ^c	0,636

^a; 69,81 nm (% 89,1), 1072 nm (% 10,9) ^b; 47,40 nm (% 76,4), 376,8 nm (% 23,6) ^c; 312,1 nm (% 64), 73,18 nm (% 36).

Heterojen tanecik dağılımı ve koagülasyon, boya bağlayıcı lateksler için sanayi uygulamalarında istenmeyen durumlardır. Lateks hazırlanması sırasında ve depolandıktan

sonra taneciklerin kararlılığı oldukça önemlidir. Kolloidal kararlılığın düşük olması durumunda koagülasyon ve faz ayrımı gerçekleşecektir. Kolloidal kararlık sağlamada en önemli faktör kullanılan yüzey aktif madde cinsi ve miktarıdır. Taneciğin çekme ve itme kuvvetlerindeki denge kolloidal kararlılığı belirler. Anyonik yüzey aktif maddelerle aynı yüklü iki tanecik arasındaki elektrostatik itme ve buna bağlı olarak elektrostatik kararlılık sağlanırken, nonyonik yüzey aktif maddeler tanecik yüzeyi üzerinde adsorbe olarak itilmeyle sterik kararlılığı sağlar (Chern, 2008: 11). İtme ve çekme kuvvetlerinin dengelenmesinde, kullanılan elektrolit miktarı da önemlidir. Elektrolit miktarı belli bir değerden fazla olduğunda parçacıklar arasında itici kuvvetler etkisiz hale geleceğinden koagülasyon engellenemez (Pereira, 2015:18). Pratik uygulamalar için kütlece % 3'ten daha yüksek miktarlara çıkılmamak şartıyla anyonik yüzey aktif madde olarak SLS'nin ve nonyonik yüzey aktif madde olarak NP-40'ın lateks tanecik boyut dağılımı homojenliği açısından daha avantajlı olduğu söylenebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. SBA lateks filmleri termal davranışları TGA ile incelenmiş ve ~ 850 °C'ye kadar üç aşamalı bir bozunma gösterdikleri belirlenmiştir. HEMA içeriğinin kütlece % 0'dan % 10'a artırılmasıyla termal kararlılığa bir miktar artış meydana gelmektedir. HEMA miktarı sabit tutularak yüzey aktif maddelerin termal kararlılığa etkisi araştırıldığında anyonik yüzey aktif maddeler SLS veya SLES miktarlarının kütlece % 0,9 dan % 6 ya artırılmasıyla termal kararlılıkta azalma meydana gelmekte nonyonik yüzey aktif maddeler NP-40 ve NP-10 ilavesi ile termal kararlılık bir miktar artmaktadır.
2. SBA lateks filmlerin T_g değerleri DSC ile belirlenmiştir. HEMA içeriğinin % 0'dan % 10'a artırılmasıyla T_g değerlerinde $\sim 10-20$ °C artış oluşmaktadır. HEMA miktarı sabit tutularak yüzey aktif maddelerin T_g değerlerine etkisi araştırıldığında anyonik yüzey aktif maddeler SLS veya SLES miktarlarının kütlece % 0,9 dan % 6 ya artırılmasıyla T_g değerlerinde $\sim 1-2$ °C azalma meydana gelmektedir. Anyoniklere ilaveten nonyonik yüzey aktif madde NP-40 ilavesi ile T_g değerlerinde belirgin bir artma (ort. 27 °C) NP-10 ilavesi ile ise azalma (ort. 16 °C) meydana gelmiştir.
3. Fonksiyonel monomer HEMA, SBA lateksin film oluşturma davranışı üzerinde de değişimler meydana getirmektedir. HEMA içeriğinin kütlece % 0'dan % 10'a artırılmasıyla MFFT değerlerinde 3,6-7,6 °C artış oluşmaktadır. SLS veya SLES miktarlarının kütlece % 0,9-% 6 aralığında değiştirilmesiyle veya ilaveten nonyonik yüzey aktif madde NP-40 ve NP-10 ilavesi ile MFFT değerleri 0-6,3 °C aralığında değişmekle birlikte boya bağlayıcı latekslerden beklenen ideal sınırlar içerisinde kalmaktadır.
4. HEMA içeriğinin SBA latekslerin tanecik boyutu ve boyut dağılımlarına etkisi SEM ve DLS tekniği ile belirlenmiş olup her iki metotla belirlenen tanecik boyutları birbiri ile uyum içerisinde dir.
5. HEMA içeriğinin kütlece % 0'dan % 10'a artırılmasıyla ortalama tanecik çapında artış meydana gelmektedir ve HEMA içerikli tüm latekslerin PDI değerlerinin 0,150'den az olduğundan iyi dağılılırlığa (homojen dağılım) sahip oldukları sonucuna varılabilir.
6. HEMA miktarı sabit tutularak farklı miktarlarda SLS veya SLES ile hazırlanan lateks serilerinde artan yüzey aktif madde miktarı ile tanecik çapı belirgin şekilde azalmıştır. Ayrıca, bu numunlere ait artan PDI değerleri ise daha heterojen dağılıma işaret etmektedir.

7. DLS ve PDI verileri SLES için k tलेce % 3 ve üzeri miktarlarda heterojen tanecik dağılımına işaret ettiğinden pratik uygulamalar için daha yüksek miktarlara çıkılmaması veya SLS'nin tercih edilmesi gerektiği söylenbilir.
8. Yüzey aktif maddeler, emülsiyon polimerlerinin hazırlanması, kararlılığı ve dolayısıyla raf ömrü için en önemli parametrelerden biridir. Bu sebeple ileri çalışmalarda farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak ve konsantrasyon tarama aralığı genişletilerek lateks tanecik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılabilir.
9. Bu çalışmada fonksiyonel monomer olarak HEMA kullanılmıştır. İleri çalışmalarda farklı fonksiyonel gruplar içeren monomerler kullanılarak lateks ve film özellikleri üzerindeki etkisi araştırılabilir. Böylece ahşap, metal, cam vb. farklı yüzeylere uygun bağlayıcı lateksler geliştirilebilir.
10. Bu çalışmada monomerlerin ucuz olması sebebiyle sanayide daha çok tercih edilen Sty/BA/AAc monomerleri ile emülsiyon polimeri üzerinde HEMA etkisi araştırılmıştır. İlerleyen çalışmalarda farklı monomerlerden elde edilen polimerlerin özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- Bari, S. S., & Mishra, S.** (2017). Effect of calcium sulphate nanorods on mechanical properties of chitosan-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) copolymer nanocomposites. *Carbohydrate polymers*, 157, 409-418.
- Berlin, H. U. Z.** (2009). Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry. *Adv. Lab DSC Investig. Polym*, 1-17.
- Biryán, F., & Pihlí, G.** (2020). Fabrication of a novel acrylate polymer bearing chalcone and amide groups and investigation of its thermal and isoconversional kinetic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139(6), 3857-3870.
- Blackley D.C.** (1975). Emulsion Polymerization, Theory and Practice. London: Applied Science Publishers 2th ed. North London, England, 145-296.
- Chern, C. S.** (2006). Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in polymer science*, 31(5), 443-486.
- Chern, C. S.** (2008). *Principles and applications of emulsion polymerization*. John Wiley & Sons.
- Clariant International** (2022). Emulsion Polymerization Emülsifers for vinyl acetate, pure acrylic and styrene acrylic polymer emulsions (Erişim: 03.03.2022, [Clariant International, 2014 \(3\).pdf](#))
- Cochin, D., Laschewsky, A., & Nallet, F.** (1997). Emulsion polymerization of styrene using conventional, polymerizable, and polymeric surfactants. A comparative study. *Macromolecules*, 30(8), 2278-2287.
- El-hoshoudy, A. N. M. B.** (2018). Emulsion polymerization mechanism. *Recent research in polymerization*, 1.,3-15
- Eren B, Solmaz Y.** (2020b). The Role of Sodium Lauryl Sulfate on the Film Properties of Styrene-Butyl Acrylate-Acrylic Acid Copolymer Latex. *Sakarya University Journal of Science*, 24(5), 1074-1080.
- Eren, B., & Solmaz, Y.** (2020a). Preparation and properties of negatively charged styrene acrylic latex particles cross-linked with divinylbenzene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 141(4), 1331-1339.

- Fujita, M., Izato, Y. I., & Miyake, A. (2021).** Thermal and evolved gas analyses on Michael addition oligomers of acrylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(2), 1825-1833.
- Jawad, I. A., Al-Hamdani, A. A., & Hasan, R. M. (2016).** Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy of modified heat cured acrylic resin denture base material. *International Journal of Enhanced Research in Science, Technology & Engineering*, 5(4), 130-140.
- Kataoka, K., Ito, H., Amano, H., Nagasaki, Y., Kato, M., Tsuruta, T., ... & Sakurai, Y. (1998).** Minimized platelet interaction with poly (2-hydroxyethyl methacrylate-block-4-bis (trimethylsilyl) methylstyrene) hydrogel showing anomalously high free water content. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 9(2), 111-129..
- Keddie, J. L. (1997).** Film formation of latex. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 21(3), 101-170.
- Kwon, S., Oh, K., Shin, S. J., & Lee, H. L. (2020).** Effects of hydroxyethyl methacrylate comonomer in styrene/acrylate latex on coating structure and printability. *Progress in Organic Coatings*, 147, 105862.
- Loke, K. Y. (2013).** *Optimization of Emulsion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate (MMA)* (Doctoral dissertation, UMP).
- Özdamar, B. (2017).** *Stiren-akrilik Kopolimerlerin Sentezi Ve Boyada Kullanımları* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Panpinit, S., Pongsomboon, S. A., Keawin, T., & Saengsuwan, S. (2020).** Development of multicomponent interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel films based on 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), acrylamide (AM), polyvinyl alcohol (PVA) and chitosan (CS) with enhanced mechanical strengths, water swelling and antibacterial properties. *Reactive and Functional Polymers*, 156, 104739.
- Pedraza, E. P., & Soucek, M. D. (2005).** Effect of functional monomer on the stability and film properties of thermosetting core-shell latexes. *Polymer*, 46(24), 11174-11185.
- Pereira, A.F.P. (2015).** *Colloidal Stability of the Latex Particles*. M.Sc. Thesis, Técnico Lisboa, Chemical Engineering, Portugal.
- Podkościelna, B., & Worzakowska, M. (2010).** Synthesis, characterization, and thermal properties of diacrylic/divinylbenzene copolymers. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 101(1), 235-241.

Qie, L., & Dubé, M. A. (2010). The influence of butyl acrylate/methyl methacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/acrylic acid latex properties on pressure sensitive adhesive performance. *International journal of adhesion and adhesives*, 30(7), 654-664.

Quadrat, O., Horský, J., Mrkvičková, L., Mikešová, J., & Šňupárek, J. (2001). Thickening of butyl acrylate/styrene/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid latices with an HEUR associative thickener. *Progress in organic coatings*, 42(1-2), 110-115.

Santos, F. B., Miranda, N. T., Schiavon, M. I. R. B., Fregolente, L. V., & Wolf Maciel, M. R. (2021). Thermal degradation kinetic of poly (acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogel applying isoconversional methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 146(6), 2503-2514.

Skoog, D.A., Holler, F.J. Crouch, S.R. (2013). *Enstrümental Analiz İlkeleri* 6. Baskı (Çev.) Esma Kılıç & Hamza Yılmaz, Bilim Yayınları, Ankara.

Taddei, P., Di Foggia, M., Martinotti, S., Ranzato, E., Carmagnola, I., Chiono, V., & Tsukada, M. (2018). Silk fibres grafted with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and 4-hydroxybutyl acrylate (HBA) for biomedical applications. *International journal of biological macromolecules*, 107, 537-548.

Tellers, J., Zych, A., Neuteboom, P., Soliman, M., & Vachon, J. (2020). Polyolefin copolymer PE-HEMA with increased metal adhesion properties. *European Polymer Journal*, 131, 109721.

Thickett, S. C., & Gilbert, R. G. (2007). Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, 48(24), 6965-6991.

Uzun, G. (2016). *Effects Of Anionic Surfactants On Styrene-acrylic Copolymer Emulsion for Wood Coatings*, (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Vargün, E., Sankir, M., Aran, B., Sankir, N. D., & Usanmaz, A. (2010). Synthesis and characterization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and methyl methacrylate (MMA) copolymer used as biomaterial. *Journal of Macromolecular Science®*, Part A: Pure and Applied Chemistry, 47(3), 235-240.

Wang, W., Zhang, Q. (2012). Synthesis of block copolymer poly (n-butyl acrylate)-b-polystyrene by DPE seeded emulsion polymerization with monodisperse latex particles and morphology of self-assembly film surface. *J. Colloid. Interface Sci.*, 374, 54–60.

Xu, T., Bao, Z., Zhang, C., Chen, L. (2017). Preparation and Characterization of Novel Acrylic Polymer Latex Using Novel Emulsifiers. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 33(1):51-61.

Yamak, H. B. (2013). Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers. In *Polymer science*. IntechOpen.

Yılmaz, Ö. (2018). *Emulsion Polymerization Of Vinyl Acetate By Urethane Based Surfactant And High Solid Content Water-Based Emulsion Polymerization Of Acrylic Monomers*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zhang, F., Wang, Y., Yuan, L., & Chai, C. (2004). Synthesis of acrylic emulsion containing high hydroxyl content. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 41(1), 15-27.

Zhang, H., Hu, Z.H., Song, X., Li, S.X., & Li, J. X. (2015) Preparation and Characterization of Multilayer Core-Shell Styrene-Acrylic Micro-emulsion.

Zhang, X., & Loo, L. S. (2009). Synthesis and thermal oxidative degradation of a novel amorphous polyamide/nanoclay nanocomposite. *Polymer*, 50(12), 2643-2654.