



**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

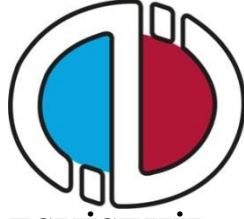
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı**

**STİREN-BÜTİL AKRİLAT-AKRİLİK ASİT
LATEKSLERİNİN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU İLE
HAZIRLANMASI İÇİN PROSES DEĞİŞKENLERİNİN
OPTİMİZASYONU VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE DİVİNİLBENZEN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Yasemin SOLMAZ
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Bilge EREN**

**BİLECİK, 2019
Ref.No:10307560**



**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı**

**STİREN-BÜTİL AKRİLAT-AKRİLİK ASİT
LATEKSLERİNİN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU İLE
HAZIRLANMASI İÇİN PROSES DEĞİŞKENLERİNİN
OPTİMİZASYONU VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE DİVİNİL BENZEN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Yasemin SOLMAZ
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Bilge EREN**

BİLECİK, 2019



**ESKİŞEHİR
ANADOLU UNIVERSITY**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**BİLECİK
SEYH EDEBALI UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemistry**

**OPTIMIZATION OF PROCESS VARIABLES FOR THE
MICRO EMULSION POLIMERIZATION OF STYRENE-
BUTYL ACRYLATE-ACRYLIC ACID LATEXES AND
DETERMINATION OF DIVINYLBENZENE EFFECT ON
THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

**Yasemin SOLMAZ
Master's Thesis**

**Thesis Advisor
Doc. Dr. Bilge EREN**

BİLECİK, 2019



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS
JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 16/10/2019 tarih ve 64-01 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 31.10.2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yasemin SOLMAZ'ın "Stiren-Bütül Akriyat-Akrilik Asit Latekslerinin Emülsiyon Polimerizasyonu İle Hazırlanması İçin Proses Değişkenlerinin Optimizasyonu Ve Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Divinilbenzen Etkisinin İncelenmesi" başlıklı tez çalışması Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Bilge EREN

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Murat TUNA

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, bana karşı her konuda yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Bilge EREN'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen Sayın Uzman Murat Güney'e de teőekkürlerimi sunarım.

Tez süresince, 2210-D Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı 2018/2 bursiyeri olarak maddi destek aldığım TÜBİTAK'a teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bu çalışma Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi tarafından 2018-01.BŞEÜ.04-07 Proje numarası ile desteklenmiştir.

Analizler sırasında hazırladığım akrilik latekslerin DSC ve MFFT ölçümlerinde bize yardımcı olan DYO Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ő., İzmir Ar-Ge birimine teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan eşime teşekkür ederim.

BEYANNAME

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada, tez içindeki tüm verileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun olarak sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu Üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

.../.../ 2019

Yasemin SOLMAZ

**STİREN-BÜTİL AKRİLAT-AKRİLİK ASİT LATEKSLERİNİN EMÜLSİYON
POLİMERİZASYONU İLE HAZIRLANMASI İÇİN PROSES
DEĞİŞKENLERİNİN OPTİMİZASYONU VE FİZİKOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE DİVİNİL BENZEN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle yarı kesikli çekirdekli emülsiyon polimerizasyonu ile stiren (Sty)/bütil akrilat (BA)/akrilik asit (AAc) kopolimer (SAC) lateks taneciklerinin hazırlanması için proses değişkenlerinin etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda, monomer oranları, çekirdek miktarı ve yüzey aktif madde miktarı gibi proses değişkenlerinin SAC latekslerin fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkisi DSC, TG/DTG, SEM, ¹H-NMR, FTIR, MFFT ve DLS teknikleri ile açıklanmıştır. Optimizasyon çalışmaları pratik kaplama uygulamaları için akrilik latekslerden beklenen özellikleri sağlayan en ideal lateksin Sty:BA:AAc için 44:54:2 monomer oranları ile elde edildiğini göstermiştir.

İkinci bölümde ise belirlenen optimum koşullar uygulanarak divinilbenzen (DVB) çapraz bağlı SAC lateksleri hazırlanmış ve DVB miktarının latekslerin kararlılık, film oluşturma ve tanecik büyüklüğü üzerine etkisi incelenmiştir. SAC lateks partiküllerinde DVB biriminin varlığı, artan termal stabiliteye neden olmuştur. SAC lateksinin camsı geçiş özellikleri, DVB artışından etkilenmiştir. DVB oranı %0'dan %2'ye çıkarıldığında filmlerin T_g değeri 7,5 °C'den 24,5 °C'ye çıkmıştır. Minimum film oluşturma sıcaklığı (MFFT) değerleri ise 0-9 °C arasında değerler almaktadır. Hazırlanan çapraz bağlı latekslerin pratik uygulamalar için uygun olan MFFT ve T_g değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Böylece uçucu organik bileşik (VOC) değeri artırılmadan daha yüksek mekanik ve kimyasal dirence sahip yeni tip latekslerin eldesi mümkün olmuştur. DVB içeriğinin 0.5%'ten %2'ye çıkarılmasıyla ortalama tanecik boyutu 83.62 nm ile 194.60 nm aralığında değişirken polidispersite indeksi (PDI), sırasıyla 0.015'ten 0.140'a yükselmiştir. Yeterli düzeyde bir kararlılığa ve iyi bir dağılılabirliğe işaret olan PDI değerleri uygulanan yöntemin pratik uygulamalar için çapraz bağlı latekslerin hazırlanmasında kullanılabilecek bir yöntem olduğunu ispatlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Stiren Akrilik Kopolimer, Lateks, Divinilbenzen, Emülsiyon Polimerizasyonu, Su-Bazlı Boya.

**OPTIMIZATION OF PROCESS VARIABLES FOR THE MICRO EMULSION
POLIMERIZATION OF STYRENE/BUTYL ACRYLATE/ ACRYLIC ACID
LATEXES AND DETERMINATION OF DIVINYLBENZENE EFFECT ON
THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

ABSTRACT

In this study, firstly the effect of process variables for the preparation of styrene (Sty)/butyl acrylate (BA)/acrylic acid (AAc) copolymer (SAC) latex particles via the semi batch seeded emulsion polymerization was investigated. In this context, the effect of process variables such as monomer ratios, seed amount and surfactant amount on the physicochemical properties of SAC latexes were explained by means of DSC, TG/DTG, SEM, ¹H-NMR, FTIR, MFFT, and DLS techniques. Optimization studies showed that the most ideal latex that provides the properties expected from acrylic latexes for practical coating applications is obtained with a monomer ratio of 44: 54: 2 for Sty: BA: AAc.

In the second part, divinylbenzene (DVB) crosslinked SAC latexes were prepared by applying the determined optimum conditions and the effect of DVB amount on the stability, film formation and particle size of the latexes were examined. The presence of DVB moiety in the SAC latex particles caused increased thermal stability. The glass transition characteristics of SAC latex was affected by the addition of DVB. When the DVB ratio was increased from 0% to 2%, the T_g value of the films increased from 7.5 °C to 24.5 °C. Minimum film formation temperature (MFFT) values are between 0-9 °C. The prepared cross-linked latexes were found to have MFFT and T_g values suitable for practical applications. Thus, it was possible to obtain new types of latex with higher mechanical and chemical resistance without increasing the volatile organic compound (VOC) value. When DVB ratio was increased from 0.5% to 2%, the average particle size changed between 83.62-194.60 nm, and polydispersity index (PDI) values increased from 0.015 to 0.140, respectively. PDI values sufficient for practical applications proved that the applied method can be used in the preparation of cross-linked latexes. PDI values indicate sufficient stability and good dispersibility, have proved that the applied method can be used in the preparation of cross-linked latexes for practical applications.

Keywords: Styrene Acrylic Copolymer, Latex, Divinylbenzene, Emulsion Polymerization, Water-Born Paint.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR
BEYANNAME
ÖZET.....	I
ABSTRACT	II
İÇİNDEKİLER	III
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	3
2.1.1. Polimerizasyon bileşenleri.....	4
2.1.2. Serbest radikal zincir polimerizasyonu mekanizması.....	8
2.1.3. Emülsiyon polimerizasyonu teorisi	9
2.1.4. Polimerizasyon sistemleri ve proses çeşitleri	13
2.1.5. Emülsiyon polimerlerinde tanecik kararlılığını etkileyen faktörler.....	17
2.2. Akrilik Emülsiyon Polimerleri	20
2.2.1. Akrilik emülsiyon polimerlerinin özellikleri ve kullanım alanları.....	20
2.2.2. Stiren akrilik kopolimerler (SAC)	21
2.2.3. Çapraz bağlı akrilik emülsiyon polimerleri	24
2.2.4. Akrilik polimerlerin ve latekslerinin karakterizasyonu	27
3. MATERYAL VE METOT	33
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
3.2. Latekslerin ve Filmlerinin Hazırlanması için Kullanılan Genel Yöntem.....	33
3.3. Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri, Aletler ve Cihazlar.....	36
3.3.1. Latekslerin karakterizasyonu	36
3.3.2. Lateks filmlerinin karakterizasyonu	38
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. SAC Latekslerinin Hazırlanmasında Proses Değişkenlerinin Optimizasyonu....	41
4.1.1. SAC latekslerin spektroskopik bulgularının değerlendirilmesi.....	42

4.1.2. SAC Lateks filmlerinin termal davranışları üzerine proses değişkenlerinin etkisi	44
4.1.3. SAC Latekslerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), minimum film oluşum sıcaklığı (MFFT) ve tanecik büyüklüğü verileri üzerine proses değişkenlerinin etkisi	49
4.2.SAC' lerin Fizikokimyasal Özellikleri üzerine Çapraz bağlayıcı DVB Etkisinin incelenmesi.....	58
4.2.1.DVB çapraz bağlı SAC filmlerinin termal davranışlarının belirlenmesi.....	59
4.2.2.DVB çapraz bağlı SAC lateks parçacıklarının tanecik özelliklerinin ve morfolojisinin incelenmesi.....	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
5.1. Sonuçlar.....	67
5.2. Öneriler.....	68
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ.....

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Harkins (Misel içi çekirdeklenme) modelinin şematik gösterimi	10
Şekil 2.2.	% Monomer dönüşümü ile polimerizasyon hızının değişimi	11
Şekil 2.3.	Lateks üretim prosesleri şeması	14
Şekil 2.4.	Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu	15
Şekil 2.5.	DSC eğrisinde entalpi ve faz geçişindeki değişikliklerin genel gösterimi.	28
Şekil 2.6.	Camsı geçiş sıcaklığının DSC eğrisi üzerinde belirlenişinin genel gösterimi.	30
Şekil 2.7.	Küçük ve büyük taneciklerin korelasyon fonksiyonlarının zamanla değişimi.	34
Şekil 3.1.	SAC latekslerin sentezinde kullanılan deney düzeneği.....	36
Şekil 3.2.	MALVERN Nano-ZS Zeta Potentiometer cihazı.....	38
Şekil 3.3.	ZEISS Supra 40 VP SEM cihazı	39
Şekil 3.4.	Rhopoint MFFT 90 cihazı	39
Şekil 3.5.	EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG cihazı.....	40
Şekil 3.6.	Perkin Elmer DSC 6000 cihazı.....	40
Şekil 4.1.	Stiren-bütül akrilat-akrilik asit kopolimerinin sentezi.....	42
Şekil 4.2.	Farklı çekirdek miktarlarıyla hazırlanan SAC2 lateks filmlerinin ATR-IR spektrumları; (a)-SAC2(2.5), (b)-SAC2(5), (c)-SAC2(7.5)	43
Şekil 4.3.	Monomer oranı değiştirilerek hazırlanan SAC lateks filmlerinin ATR-FTIR spektrumu: (a) SAC1(5), (b) SAC2(5), (c) SAC3(5), (d) SAC4(5)	44
Şekil 4.4.	SAC2(5) lateks filminin Aseton-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu .	45
Şekil 4.5.	Lateks filmlerinin azot atmosferinde kaydedilmiş TG eğrileri; a) monomer oranlarına b) çekirdek miktarına c) yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak	46
Şekil 4.6.	Şekil 4.6. SAC latekslerine ait SEM görüntüleri; (a) SAC2(2.5), (b) SAC2(5), (c) SAC1(5), (d) SAC3(5)	50

- Şekil 4.7.** Proses değişkenlerinin (a; monomer oranları b; çekirdek miktarı c; yüzey aktif madde miktarı) SAC2 latekslerinin ortalama tanecik büyüklüğü ve dağılımları üzerine etkisi 50
- Şekil 4.8.** Lateks filmlerinin DSC eğrilerinin monomer oranlarına bağlı olarak değişimi; (a) SAC1(5), (b) SAC2(5), (c) SAC3(5), (d) SAC4(5) 55
- Şekil 4.9.** Lateks filmlerinin DSC eğrilerinin çekirdek miktarına bağlı olarak değişimi; (a) SAC2(2.5), (b) SAC2(5), (c) SAC2(7.5), (d) SAC2(10) ... 56
- Şekil 4.10.** Lateks filmlerinin DSC eğrilerinin yüzey aktif madde oranı ve cinsine bağlı olarak değişimi; (a) SAC2(5)SLS0.5 (b) SAC2(5)SLS0.9 (c) SAC2(5)SLS1.5 (d) SAC2(5)SLS3..... 57
- Şekil 4.11.** DVB ile modifiye edilmiş stiren-butil akrilat-akrilik asit kopolimerinin polimerizasyon reaksiyonu 61
- Şekil 4.12.** SAC2(5) lateks filminin (a) karşılık gelen SAC2(5)DVB1 filmi (b) ile karşılaştırmalı olarak verilmiş ATR-IR spektrumları..... 62
- Şekil 4.13.** SAC2(5) lateks filminin azot atmosferinde kaydedilmiş TG eğrileri üzerine DVB oranlarındaki değişimin etkisi 62
- Şekil 4.14.** Farklı çekirdek miktarlarında hazırlanan SAC2 latekslerinin DLS ile elde edilen ortalama tanecik büyüklük dağılımları 65
- Şekil 4.15.** SAC2(5) lateksinin (a) ve %0,5, 1,0, 1,5, 2,0 DVB (b-e) ile çapraz bağlanmış SAC2(5) lateks taneciklerinin SEM görüntüleri..... 65
- Şekil 4.16** Lateks filmlerinin DSC eğrilerinin çapraz bağlayıcı DVB miktarına bağlı olarak değişimi; 0 (a), 0.5 (b), 1.0 (c), 1.5 (d), ve 2.0 (e) % DVB içeren SAC2(5) 68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1	Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan tipik monomerler ve özellikleri	7
Çizelge 2.2.	Polimerlerin analiz yöntemleri	27
Çizelge 3.1.	Kullanılan maddeler ve özellikleri	35
Çizelge 3.2.	Hazırlanan SAC latekslerinin ağırlıkça % monomer oranları.....	37
Çizelge 4.1.	Lateks filmlerinin monomer oranlarına bağlı olarak bozunma sıcaklıkları.	47
Çizelge 4.2.	Lateks filmlerinin çekirdek miktarına bağlı olarak bozunma sıcaklıkları.	48
Çizelge 4.3.	Lateks filmlerinin yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak bozunma sıcaklıkları.	49
Çizelge 4.4.	SAC latekslerinin yüzey aktif madde miktarına göre ortalama tanecik büyüklüğü değerleri.....	52
Çizelge 4.5.	SAC latekslerinin monomer oranına göre ortalama tanecik büyüklüğü değerleri.....	53
Çizelge 4.6.	SAC latekslerinin çekirdek miktarına göre ortalama tanecik büyüklüğü değerleri.....	53
Çizelge 4.7.	SAC latekslerinin monomer oranlarına göre T_g , MFFT değerleri.....	58
Çizelge 4.8.	SAC latekslerinin çekirdek miktarına göre T_g , MFFT değerleri.	59
Çizelge 4.9.	SAC latekslerinin yüzey aktif madde miktarına göre T_g , MFFT değerleri.	60
Çizelge 4.10.	Farklı oranlarda DVB içeren SAC2(5) latekslerinin TG eğrilerinden elde edilen termal karakteristikleri.....	63
Çizelge 4.11.	Çapraz bağlanmış SAC lateksleri için ortalama tanecik büyüklüğü (SEM/DLS) ve PDI (Polidispersite endeksi) değerleri.	66
Çizelge 4.12.	Çapraz bağlanmış SAC lateksleri için T_g , MFFT değerleri.....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

AAc	Akrilik Asit
BA	Bütil Akrlilat
CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
CSTR.....	Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetri
DVB	Divinil Benzen
EA	Etil Akrlilat
2-EHA	2-Etil Hidroksi Akrlilat
EGDMA	Etilen Glikol Dimetakrilat
ELS.....	Elektroforetik Işık Saçılması
2-HEMA.....	2-Hidroksi Etil Metakrilat
MFFT	Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı
MMA.....	Metil Metakrilat
PDI	Çoklu Dağılıma İndeksi
PFR.....	Boru Şeklinde Reaktör
PS	Polistiren
Sty	Stiren
SLS.....	Sodyum Lauril Sülfat
SAC.....	Stiren Akrilik Kopolimeri
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
VOC	Uçucu Organik Bileşik

1. GİRİŞ

Kaplama endüstrisinde, iyi performans değerlerine sahip, uygulanması kolay, düşük maliyetli ve çevre dostu kaplamaların geliştirilmesi üzerine çalışmalar hızla devam etmektedir. Su bazlı yaş boya uygulamalarında, substratlarla iyi bağ oluşturma eğilimleri, iyi film oluşturma kapasiteleri, berraklık, sertlik, ışık direnci, kararlılık ve kimyasal inertlik gibi özelliklerinden dolayı stiren akrilat kopolimerleri (SAC) yaygın olarak kullanılmaktadır.

SAC lateksinin ana uygulama alanları arasında boyalar, kaplamalar, mürekkepler, yapıştırıcılar ve ilaç taşıyıcı sistemler yer almaktadır (Ray ve Gundabala, 2017; Ramde vd., 2017; Grigsby, 2018; Ataefard, 2018; Anjana ve Jayaram, 2018; Rajae ve Farzi, 2016). SAC lateks polimerizasyonu üzerine bugüne kadar yapılan çalışmalar genellikle latekslerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi üzerine yoğunlaşmıştır (Limousi vd., 2019; Abdel-Rahman vd., 2018; Barata vd., 2014; Pacheco-Salazar vd., 2016; Shao-Jie vd., 2014; Wang vd., 2015; Jaiswal vd., 2018; Yu vd., 2016). Çapraz bağlanmış lateks parçacıklarının film oluşturmaları oldukça kompleks olup çapraz bağlama işlemi sonrası azalan polimer zincir hareketliliği ve istenmeyen faz ayrılması durumundan dolayı iyi anlaşılabilir değildir (Jaiswal vd., 2018; Yu vd., 2016).

Oda sıcaklığının üzerinde minimum film oluşturma sıcaklığına (MFFT) sahip SAC lateksleri, kaplama işleminden sonra istenmeyen yüzey bozukluklarına neden olmaktadır (Stewarda vd., 2000; Kumthekar ve Kolekar, 2011). Bu nedenle, uçucu alifatik veya aromatik bileşikler eklenerek MFFT değerleri azaltılır. Bununla birlikte, çevre yasaları kapsamında kaplama formülasyonlarındaki uçucu organik bileşik (VOC) miktarlarında sürekli olarak kısıtlamaya gidilmektedir. Bu amaç için, düşük VOC'lu, ideal değerlerde camsı geçiş sıcaklıklarına (T_g), MFFT ve ısı kararlılığına sahip SAC latekslerinin geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Son çalışmalar, çapraz bağlı polimerlerin üretimi ile VOC miktarının azaltılabileceğini göstermiştir (Mori ve Muller, 2003; Trojer vd., 2015; Srivastava, 2009; Wicks vd., 2002; He vd., 2003; Huybrechts vd., 2000).

Akrilik asit (AAc) içeren SAC lateks partikülleri düşük sterik etkiye, geniş yüzey alanına, yüksek adezyona, yüksek mekanik ve donma-çözülme kararlılığına sahiptir ve pH'a duyarlıdır (Jaiswal vd., 2018; Yu vd., 2016; Stewarda vd., 2000; Kumthekar ve Kolekar, 2011; Mori ve Muller, 2003; Trojer vd., 2015). Bu çalışmada bileşenlerinin

ekonomik oluğu sebebiyle boya sektöründe daha çok tercih edilen stiren/ bütül akrilat/ akrilik asit (Sty/BA/AAC) emülsiyonları üzerine çalışılmıştır. Çalışmanın temel hedefi, negatif yüzey yüklü, Sty/BA/AAC içerikli SAC lateks partikülünün hazırlanması ve divinilbenzen (DVB) ile modifikasyonudur. Bu amaçla, yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle Sty / BA / AAC lateks partiküllerinin hazırlanması için uygun koşullar belirlenmiş ardından çapraz bağlayıcı olarak DVB'nin Sty / BA / AAC partikülünün özellikleri üzerindeki etkisi, aralarındaki etkileşimin doğasını anlamak amacıyla detaylı bir şekilde incelenmiştir. Hazırlanan lateks partiküllerinin karakterizasyonu için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), minimum film oluşturma sıcaklığı (MFFT), taramalı elektron mikroskobu (SEM), dinamik ışık saçılımı (DLS), nükleer manyetik rezonans (NMR) ve termal gravimetri (TG) ölçümleri kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu ilk olarak ikinci dünya savaşı sırasında 1,3-bütadien ve stirenden sentetik kauçuk üretmek amacıyla geliştirilmiştir. Bu Amerika'da sentetik kauçuk sanayisinin başlangıcı olmuştur. Günümüzde emülsiyon polimerizasyonu, vinil asetat, kloropren, çeşitli akrilat kopolimerizasyonları, 1,3-bütadien ve stirenin kopolimerizasyonlarının ticari polimerizasyonu için önemli bir metottur. Ayrıca polimerizasyonda metakrilatlar, vinil klorür, akrilamit ve bazı florlanmış etilenler de kullanılır (O'dian, 2004).

Emülsiyon polimerleri, sentetik kauçuk, termoplastikler, boyalar, bağlayıcılar, kaplamalar, yapıştırıcılar, zemin cilaları, derz sızdırmazlık malzemeleri, çimento ve beton katkı maddeleri, reolojik değiştiriciler, plastik pigmentler, aletlerin kalibrasyonu için standartlar, protein saflaştırılması için polimerik destekler, ilaç dağıtım sistemleri, kozmetik ürünler, biyomateryaller gibi çok yaygın uygulama alanlarına sahiptir. Bu sebeple ilk olarak 1920 yıllarında geliştirilmeye başlanmış olan emülsiyon polimerizasyonu günümüzde küresel endüstride büyük bir yere sahip olup bilimsel, ticari ve teknolojik olarak da oldukça önemli bir prosestir.

Emülsiyon polimerizasyonu diğer polimerizasyon türlerine göre birçok kinetik ve teknolojik avantaja sahiptir. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Yüksek polimerizasyon hızı ile yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etme imkanı,
- Polimerizasyonun nispeten düşük sıcaklıklarda (0-80°C) yüksek hızlarda gerçekleştirilmesine izin veren başlatma, zincir sonlandırma ve zincir aktarma hızlarının düzenlenmesindeki basitlik,
- Reaksiyon ortamı olarak su kullanılması sayesinde kütle transferi ve karıştırmanın kolaylaşması ve prosesin daha az tehlikeli hale gelmesi,
- Teknolojik işlemlerin sadeliği,
- Daha düşük viskoziteli, yüksek konsantrasyonlu lateks elde etme olasılığının ürünün karıştırılmasını ve taşınmasını önemli ölçüde basitleştirmesi (polimer çözeltilerinden farklı olarak latekslerin viskozitesi, molekül ağırlığına değil lateks partiküllerinin büyüklüğüne bağlı olarak değişir),

Diğer yandan, polimerin su fazından ayrılması için ilave bir işleme ihtiyaç duyulması ve yüzey aktif madde kalıntıları ile diğer sistem bileşenlerinin emülsiyon içeriğinde safsızlık oluşturmalarının engellenememesi gibi önemli eksiklikleri de bulunmaktadır (Eliseeva vd., 1981).

Emülsiyon polimerizasyonu serbest radikallerin monomer molekülleri ile çoğalma reaksiyonunu içerir. Polimerizasyonun sonunda, “lateks”, “sentetik lateks” veya “polimer dispersiyonu” adı verilen süte benzer bir sıvı elde edilir. Lateks “polimer partiküllerinin sulu bir ortamda kolloidal dispersiyonu” olarak tanımlanmaktadır. Polimerler organik ya da inorganik olabilirler. Genel olarak, lateksler %40-60 oranında sürekli sulu fazda dağılmış polimer tanecikleri içerir. Lateksin her 1 mL’si yaklaşık olarak 10^{15} tanecik içermektedir. Tanecikler genel olarak küresel olup çapları 10 nm ile 1000 nm aralığında değişmektedir. Tipik bir tanecik 1-10000 makromolekülünden oluşur ve her makromolekül yaklaşık $100-10^6$ monomer birimi içerir (Yamak, 2013; Eliseeva vd., 1981).

2.1.1. Polimerizasyon bileşenleri

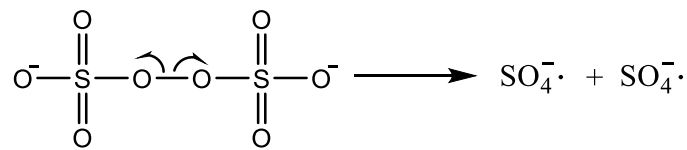
En basit emülsiyon polimerizasyon formülasyonu **su**, suda düşük çözünürlüğe sahip bir **monomer** (örneğin stiren), suda çözünür bir **başlatıcı** (örneğin persülfat) ve **yüzey aktif madde** oluşmaktadır. Ayrıca lateksler yüzey aktif madde ve / veya başlatıcı olmadan da sentezlenebilir, ancak bunlar yaygın değildir (Thickett ve Gilbert, 2007).

i. Yüzey aktif madde: Başlangıç emülsiyonunun ve son lateksin kararlılığını sağlaması, tanecik çekirdeklenmesi ve çoğalma aşamalarındaki rolü gereği yüzey aktif madde oldukça önemli bir bileşendir (Cochin, vd., 1997). Polimerizasyon süresince yüzey aktif madde konsantrasyonu, kolloidal özelliklerde (kimyasal kararlılık gibi) ve film özelliklerinde (adezyon, geçirgenlik, emülsifiye olma ve diğer fiziksel özellikler gibi) önemli rol oynar. Su bazlı kaplamaların yüzeye uygulanması sonucu oluşan filmde hidrofilik yüzey aktif maddelerin bulunması, suyun filmde geçişini kolaylaştırarak su tutma oranlarının geleneksel boyalara göre ortalama beş veya altı kat daha fazla olmasına sebep olmaktadır (Amalvy, 1998). Emülsiyon polimerizasyon sistemleri yüzey aktif madde türlerine göre bir sınıflandırmaya tabi tutulmuştur. Bunlar yüzey aktif madde içermeyenler, kritik misel konsantrasyonundan daha düşük oranda yüzey aktif madde içerenler ve iyonik yüzey aktif madde içerenler olarak sıralanabilir. İyonik yüzey aktif madde içerenler suda iyonlaşarak çözünebilir ve anyonik, katyonik veya amfoterik

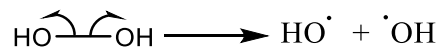
olabilir. Anyonik yüzey aktif maddeler büyük yağ asitlerinin veya alifatik/aril alifatik bileşiklerin sülfolanmış türevlerinin sodyum, potasyum, amonyum tuzlarıdır. Katyonik yüzey aktif maddeler alkil piridinyum halojenür türevleri gibi kuarterner amonyum tuzlarını içerir. Amfoterik yüzey aktif maddeler, ortamın pH'ına bağlı olarak, iki fonksiyonel grubun varlığı nedeniyle katyonik veya anyonik maddeler olabilen bileşiklerdir (aromatik amino sülfonik asitler ve dodesil β - alanin gibi). Son yıllarda yaygın olarak kullanılan diğer bir tür ise noniyonik yüzey aktif maddeler içeren sistemlerdir. Bunlardan bazıları etoksilenmiş yağ asitleri, alkoller, alkil fenoller ve merkaptanlardır (Eliseeva, vd., 1981).

ii. Başlatıcılar: Emülsiyon polimerizasyonu çoğunlukla radikalik mekanizma ile gerçekleşir. Başlatıcı maddenin işlevi, polimer moleküllerinin çoğalmasına yol açan serbest radikallerin üretilmesidir. Serbest radikaller yaygın olarak termal ayrışma veya redoks reaksiyonları olmak üzere iki ana yolla üretilir. Bu yollarla elde edilen bazı radikal türleri aşağıda görülmektedir (Yamak, 2013).

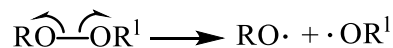
a. Persülfatlar



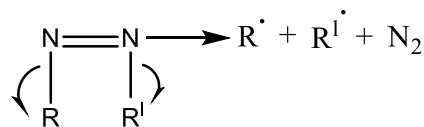
b. Hidrojen Peroksit



c. Organik Peroksitler



d. Azo Bileşikleri



e. Persülfat-Bisülfat



Bu radikalik türlerden bazıları yalnızca suda, bazıları yalnızca monomerde bir kısmı ise her iki fazda da çözünebilir peroksit, azo ve diazo türü bileşiklerdir. Bunlardan en yaygın kullanılanı suda çözünebilir peroksitler (persülfatlar/peroksodisülfatlar,

perboratlar, hidrojen peroksitler vb.), suda kısmen çözünür hidroperoksitler ve redoks katalizör sistemleridir (Eliseeva, vd., 1981). Örneğin, potasyum, sodyum, amonyum persülfatlardaki persülfat iyonu termal olarak iki radikalik sülfat anyonuna parçalanarak sulu fazda polimerizasyonu başlatır. Diğer yandan hidrojen peroksit ve diğer peroksitler ise termal bozunur tipteki başlatıcılar olmasına karşın hem su hem de monomer fazında çözünebilen başlatıcı türlere dönüşürler. Persülfat-bisülfat sistemleri ise nispeten düşük sıcaklıklarda oksidasyon-indirgenme reaksiyonu yoluyla serbest radikalleri üreten redoks başlatıcılarına örnektir (Yamak, 2013).

Bunların yanında suda çözünmeyen başlatıcılar da mevcut olup azobisisobütironitril (AIBN), loril peroksit bu tür başlatıcılara örnektir. Bu durumda ise, serbest radikallerin oluşumu, sadece monomer damlasında, monomer ile şişmiş misellerde veya polimer-monomer taneciklerinde meydana gelir (Eliseeva, vd., 1981).

iii. Monomerler: Polimer ya da kopolimerinin özelliklerine göre sert, yumuşak ya da reaktif olarak sınıflandırılabilir. Sert monomerlere stiren, metil metakrilat, vinil asetat örnek olarak gösterilebilir. Aktilatlar, metakrilatlara oranla daha yumuşaktırlar. Etil akrilat ve 2-etil hekzil akrilat kullanışlı yumuşak monomerlerdendir. Bunların yanı sıra uzun zincirli metakrilatlar da yumuşak monomer olarak kullanılır. Reaktif monomerler ise hidroksi etil akrilat, akrilamid ve glisidil metakrilat gibi kullanışlı bir reaktiviteye sahip, fonksiyonel grup içeren monomerlerdir. Metakrilik asit gibi asidik monomerler de reaktif monomerler grubuna girer. Bunlar sahip oldukları asidik gruplar yardımıyla reçine içerisinde pigmentin iyi dağılmasını sağladıklarından elde edilen polimerlerin boya formuna dönüştürülmesi aşamasını kolaylaştırırlar. Bu sebeple emülsiyon içeriğine küçük oranlarda ilave edilmeleri yeterlidir (Lambourne ve Strivens, 1999). Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan en yaygın monomerler ve özellikleri Çizelge 2.1’de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan tipik monomerler ve özellikleri.

Monomer	T_g (°C)	Tür
Akrilik Asit (AAc)	105	Sert/Reaktif monomer
Akrilamit	165	Sert monomer
Akrilonitril	130	Sert monomer
n-Bütil Akrlat (BA)	-54	Yumuşak monomer
Izo- Bütil Akrlat	-40	Yumuşak monomer
Bütadien	-78	Yumuşak monomer
Etil Akrlat (EA)	-22	Yumuşak monomer
2-Etil Hekzil Akrlat (2-EHA)	-50	Yumuşak monomer
Metakrilik Asit	228	Sert monomer
Metil Metakrilat (MMA)	105	Sert monomer
Stiren (Sty)	105	Sert monomer
Vinil Asetat (VA)	30	Sert monomer
Hidroksi Etil Akrlat	100	Sert/Reaktif monomer
Izo-Propil Akrlat	-8	Yumuşak monomer
n-Propil Akriat	-52	Yumuşak monomer
2-Hidroksietil Metakrilat (2-HEMA)	57	Sert/Reaktif monomer

Monomerler sudaki çözünürlüklerine göre de sınıflandırılabilir. İlk grup suda nispeten iyi çözünen monomerlerdir. Suda çözünür bir peroksit varlığında akrilonitril (çözünürlük %8) kullanıldığında, polimer oluşumunun monomer ve peroksit içeren sulu çözeltide başladığı görülmüştür. Hızın bir miktar düşük olması durumu olayın kısmen yüzey aktif madde miselleri içerisinde de eş zamanlı olarak gerçekleştiğine işaret eder. İkinci grup suda %1-3 çözünürlüğe sahip monomerlerdir. Örnek olarak metilmetakrilat ve diğer akrilatlar verilebilir. Süreç, sulu çözeltide veya yüzey aktif madde misellerinde başlar. Sulu çözeltide çöken polimer kümelerinden ve misellerden oluşan polimer-monomer taneciklerinde devam eder. Üçüncü grup ise suda çözünmeyen monomerleri içerir. Örnek olarak bütadien, izopren, stiren, vinil klorit vb. verilebilir. Kullanılan başlatıcının yapısından bağımsız olarak, polimerizasyon yüzey aktif madde misellerinde başlatılır ve misellerden oluşturulan polimer-monomer taneciklerinde devam eder (Eliseeva, vd., 1981).

iv. Dispersiyon ortamı: Emülsiyon polimerizasyonlarında, monomer damlacıkları ve polimer tanecikleri için dispersiyon ortamı genellikle sudur fakat yerine farklı sıvılar da kullanılmaktadır. Su ucuz, inert ve çevre dostudur. Mükemmel bir ısı transferi ve düşük viskozite sağlar. Aynı zamanda çözücü özelliği ile monomerin damlacıklardan partiküllere transferine, başlatıcıdan radikallerin oluşumuna,

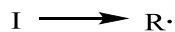
oligomerlerin oluşumuna, yüzey aktif maddenin fazlar arasındaki dinamik değişimine ortam sağlar.

v. Diğer bileşenler: Emülsiyon polimerizasyonu formülasyonları çok çeşitli bileşenleri içerebilir. Örneğin, zincir transfer ajanları lateks polimerin molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımını düzenlemeye yardımcı olmak için formülasyona eklenir. Merkaptanlar en yaygın tip zincir transfer ajanlarıdır. Emülsiyon polimerizasyonlarında yüzey aktif transfer ajanları (transurf) da kullanılır. Tamponlar, genellikle formülasyona lateksin pH değerini düzenlemek için eklenir (örneğin, sodyum bikarbonat). Ek olarak, kaynaştırıcı ajanlar, plastikleştiriciler, kalınlaştırıcı maddeler, antimikrobiyal maddeler, antioksidanlar, UV soğurucular, pigmentler ve dolgu maddeleri de emülsiyon polimerizasyonu formülasyonunda yer alan diğer bileşenler arasında sayılabilir (Yamak, 2013).

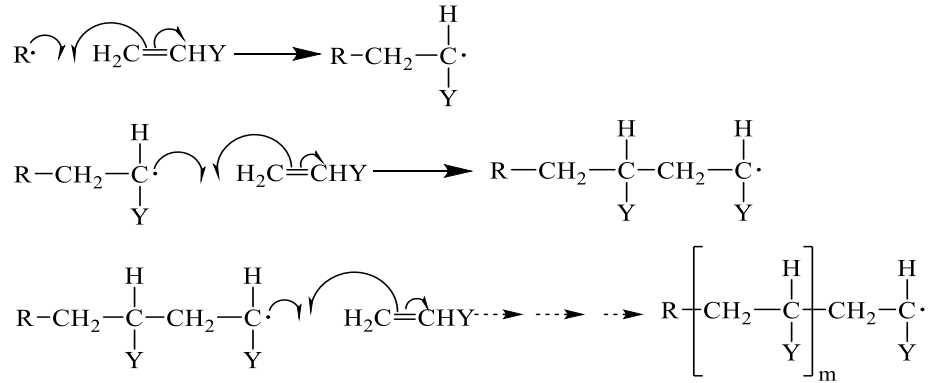
2.1.2. Serbest radikal zincir polimerizasyonu mekanizması

Emülsiyon polimerizasyonu, bir tür serbest radikal zincir polimerizasyonudur. Bu tür reaksiyonlar, başlama, çoğalma ve sonlanma olmak üzere üç ana adımdan oluşur. Bir radikal zincir polimerizasyonu mekanizması aşağıda görülmektedir.

Birinci basamakta, polimerizasyonun başlatılması için doymamış karbon-karbon bağları içeren monomer ($\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{R}_2$) ile reaksiyona girebilecek serbest radikallerin üretilmesi için bir başlatıcı kullanılır (Yamak, 2013). I başlatıcı bileşik, $\text{R}\cdot$ reaktif türü sembolize etmek üzere bu basamak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

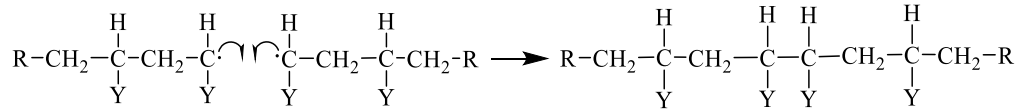


Radikal, bir monomer molekülü ile reaksiyona girdiğinde, sürekli başka bir monomer molekülü ile reaksiyona giren ve böylece polimer zincirini çoğaltan daha büyük bir serbest radikal oluşur. Mekanizmanın art arda devam eden bu basamağına çoğalma adı verilir.

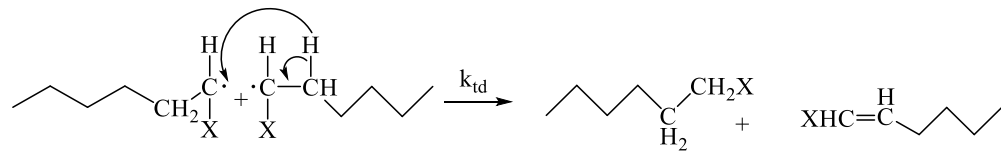


Polimerizasyon, reaktif merkezin tipine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişen uygun bir reaksiyonla aktif merkezin yok olması sonucu belli bir noktada son bulur (Odian, 2004). Sonlanma birleşme ile sonlanma, orantısız sonlanma, zincir transferi ile sonlanma, başka bir radikal ile birleşerek sonlanma şekillerinde olabilir (Kocaokutgen, 2012). Aşağıda bunlara birkaç örnek verilmiştir.

Birleşme ile sonlanma:



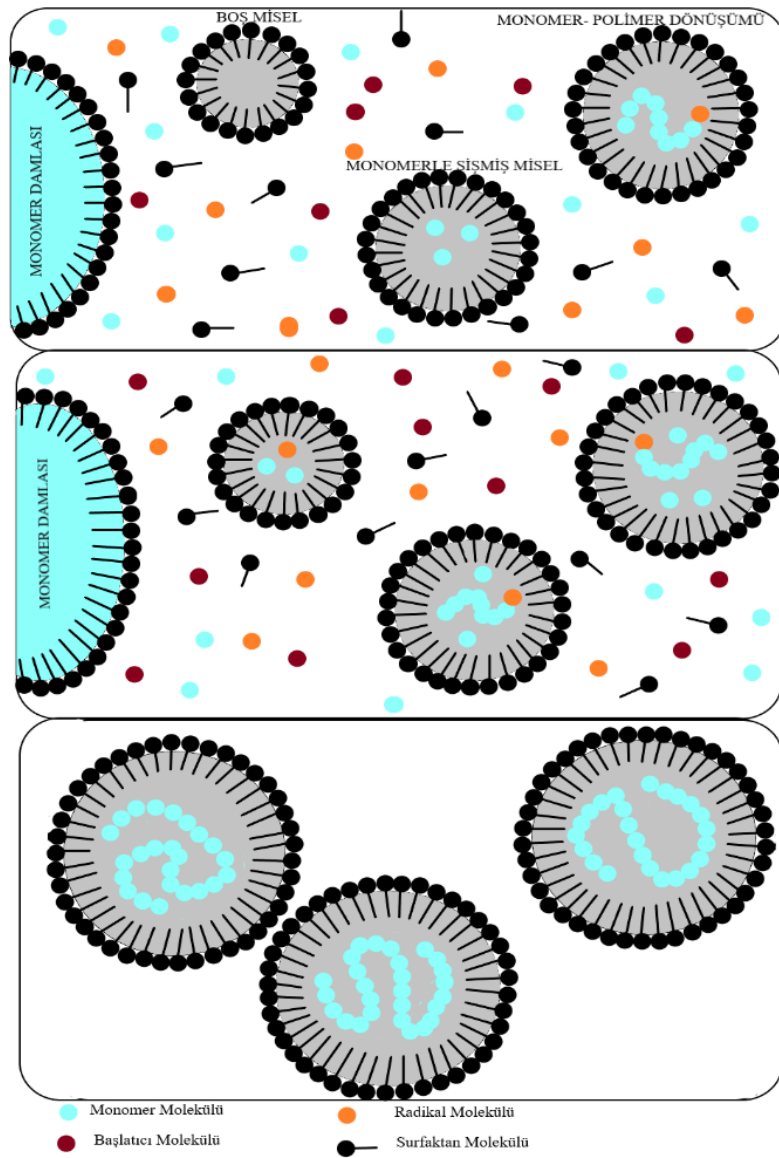
Orantısız sonlanma:



2.1.3. Emülsiyon polimerizasyonu teorisi

Emülsiyon polimerizasyonu için ilk defa 1945'te William Harkins tarafından geniş çapta uygulanabilir bir teori öne sürülmüştür. Harkins teorisine göre (Şekil 2.1.), emülsiyon polimerizasyonu için sırasıyla üç farklı aşama tanımlanmıştır. I. Aşama, polimer taneciklerinin ilk oluşturulduğu ve monomerin şişmiş misellerde çekirdeklendiği aşamadır. Bu aşama çekirdeklenme veya başlangıç aşaması olarak da bilinir. II. Aşama tanecik büyümesi aşaması olarak adlandırılır. Tanecik çekirdeklenmesinin durması ve misellerin tüketilmesi ile başlar. Monomerler ortamda monomer damlaları olarak ve

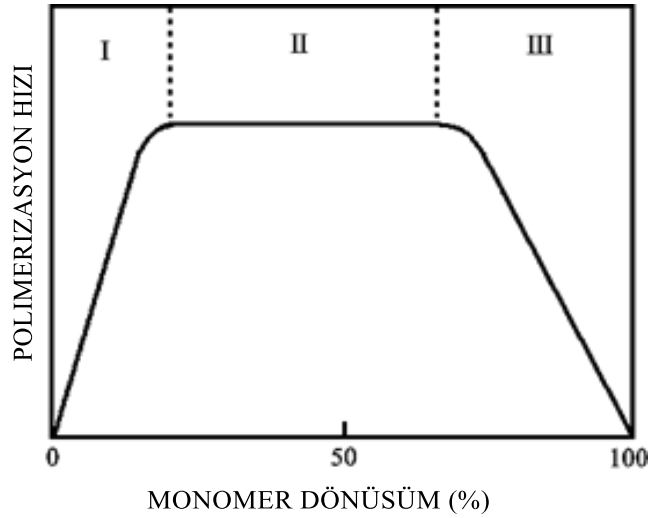
polimer tanecikleri içerisinde bulunabilir. Sistemde sabit sayıda tanecik vardır. III. Aşama sonlanma aşaması olarak adlandırılır ki bu aşamada monomer damlacıkları artık mevcut değildir. Monomerler, yalnızca polimer tanecikleri içerisinde bulunur ve tanecik boyutu, monomerin geri kalanı tüketilse de sabit kalır (Guckian, 2004).



Şekil 2.1. Harkins (Misel içi çekirdeklenme) modelinin şematik gösterimi (Blackly, 1975).

Emülsiyon Polimerizasyonu aşamaları bu konudaki diğer teorileri de (Harkins, Smith-Ewart, Gordon) kapsar nitelikte daha geniş bir şekilde aşağıda verilmiştir;

i. Başlangıç aşaması (I.Aşama); Sonraki aşamalar da içerisinde monomer-polimer dönüşümlerinin gerçekleşeceği reaksiyon merkezlerinin (lokus) olduğu aşamadır. Bu nedenle tanecik oluşumu veya çekirdeklenme aşaması olarak da adlandırılır. % Monomer dönüşümüne karşı polimerizasyon hızındaki değişimi gösteren, Şekil 2.2.'de görüldüğü üzere polimerizasyon hızının artmakta olduğu aşama olarak tanımlanır. Tipik olarak, başlangıç aşamasının sonunda polimerize olan monomerin oranı çok küçüktür (Blackly, 1975).



Şekil 2.2. % Monomer dönüşümü ile polimerizasyon hızının değişimi (Chern, 2006).

Su bazlı serbest radikaller, önce sürekli sulu fazda çözülmüş monomer molekülleri ile polimerize olur. Bu oligomerik radikallerin artan hidrofobikliği ile sonuçlanacaktır. Böylece kritik bir zincir uzunluğu elde edildiğinde monomerle şişmiş misellere girmek için kuvvetli bir eğilim sergiler ve misellerdeki monomer molekülleri ile reaksiyona girerek çoğalmaya devam ederler. Sonuç olarak, monomerle şişmiş miseller, tanecik çekirdeklerine başarıyla dönüştürülmüş olur. Bu tanecikler, reaktif türleri monomer damlacıklarından ve monomerle şişmiş misellerden alarak büyümeye devam eder. Büyüyen tanecik çekirdeklerinin koloidal kararlılığını korumak için, yüzey aktif madde ihtiyacı çekirdeklenmenin oluşmadığı misellerdeki yüzey aktif madde moleküllerinden giderilir. Ek olarak, monomer damlacıkları üzerine adsorbe edilen yüzey aktif madde molekülleri de damlacık yüzeyinden ayrılabilir, sürekli sulu faz boyunca dağılabilir ve sonra genişleyen tanecik yüzeyi üzerinde adsorbe edilebilir. Tanecik çekirdeklenme aşaması (I Aşama), boş misellerin tüketilmesiyle sona erer. Bu aşama

sonunda yaklaşık olarak her 100-1000 miselden bir tanesi lateks taneciklerine dönüşmüş olur (Chern, 2006).

Harkins, Smith ve Ewart'ın çalışmasından sonra emülsiyon polimerizasyonunda çekirdeklenme işlemlerinin, misel içi çekirdeklenme ve homojen çekirdeklenme olmak üzere iki mekanizma ile gerçekleşebileceği anlaşılmıştır.

Misel içi çekirdeklenme modeli yukarıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Homojen çekirdeklenme modelinde ise serbest radikaller, sulu fazda çözünen monomer ile tepkimeye girer. Büyüyen oligomerik radikaller çözünmez hale gelir ve primer tanecikleri oluşturmak için çözelti içerisinde çöker. Bu primer tanecikler tipik olarak, tanecik yüzeyine absorbe olmuş yüzey aktif madde molekülleri veya yüzeydeki iyonlaşabilir türler tarafından yük kararlılığı sağlanana kadar hacimsel olarak büyümektedir. Homojen çekirdeklenme, suda çözünürlüğü yüksek olan monomerlerin (>%1-ağırlıkça) olduğu, yüzey aktif madde içermeyen veya yüzey aktif madde konsantrasyonunun kritik misel konsantrasyonunun çok altında olduğu sistemlerdeki polimerizasyon için olası modeldir (Guckian, 2004).

ii. Tanecik büyümesi aşaması (II. Aşama); Başlangıç aşaması sırasında oluşturulan lokuslar içinde polimerizasyonun meydana geldiği ve fazla monomerin ayrı bir damlacık fazı olarak halen ortamda bulunduğu aşamasıdır. Bu aşamada reaksiyona girmemiş monomerler, reaksiyon lokuslarında polimerleşmemiş monomerler, monomer damlacıkları ve sulu fazda çözünen monomer molekülleri olmak üzere üç halde bulunur. Bunlar arasında sulu fazda çözünen monomer oranı diğerlerine göre oldukça düşüktür. Reaksiyon lokuslarında sürekli polimerize olduğu için azalan monomer miktarı monomer moleküllerinin sulu fazdan sürekli emilmesiyle dengede tutulur. Diğer yandan monomer konsantrasyonunu sulu fazda sabit tutmak için monomer molekülleri damlacıklardan su fazına geçecektir. Serbest radikaller ise, reaksiyon lokuslarına tanecik büyümesi aşaması boyunca rastgele bir şekilde girerler. Bu aşamada başlangıç aşaması sonunda oluşan reaksiyon lokuslarının sayısının ve reaksiyon lokusundaki monomer-polimer oranının sabit kaldığına düşünülmektedir. % Monomer dönüşümü ile polimerizasyon hızının değişimini gösteren eğride (Şekil 2.2), polimerizasyon hızının sabit kaldığı aşama olarak tanımlanır. Bu nedenle, polimerizasyon hızının bu aşamada toplam monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğu söylenebilir. Tipik olarak, monomerin %50'si, bu

aşama sonunda polimerize olmuştur (Blackly, 1975). Polimerizasyon sisteminde monomer damlacıkları kaybolduğunda II. aşama sona erer (Chern, 2006).

iii. Sonlanma Aşaması (III. Aşama); Reaksiyonun son aşamasıdır. Bu aşama boyunca, polimerizasyon, başlangıç aşamasında oluşturulan, gelişme aşamasında devam eden ve büyümekte olan monomer-polimer taneciklerinde devam eder. Bununla birlikte, fazla monomer artık damlacıklar halinde mevcut değildir. İdeal durumda, bu aşamadaki reaksiyon lokuslarının sayısı, başlangıç aşamasının sonunda oluşan sayı da sabittir. Bu aşama sırasında reaksiyon lokusundaki monomer-polimer oranı sürekli olarak azalmaktadır. Genellikle %100'lük bir dönüşüm sağlanmaktadır (Blackly, 1975). Lateks tanecikleri içerisinde monomer miktarı çok azaldığından reaksiyon lokuslarındaki monomer konsantrasyonu da sürekli azalmaktadır. Buna bağlı olarak Şekil 2.2' görüldüğü üzere, tanecik büyümesi aşamasında gözlenen sabit polimerizasyon hızı, daha fazla korunamaz ve sonlanma aşaması boyunca sürekli düşer (Chern, 2006).

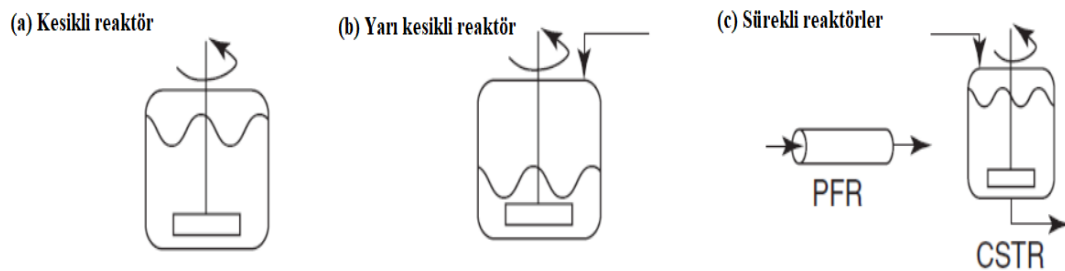
2.1.4. Polimerizasyon sistemleri ve proses çeşitleri

Emülsiyon polimerizasyon sistemleri elde edilen emülsiyonun doğasına göre üç sınıfa ayrılır. Bunlar makro(geleneksel) emülsiyonlar, mini emülsiyonlar veya mikro emülsiyonlar olarak sıralanır ve oldukça farklı parçacık çekirdeklenme, büyüme mekanizmaları ve kinetiği gösterir (Chern, 2006).

Makro emülsiyon polimerizasyonunda, ilk aşamada büyük monomer damlacıkları (1-100 μm) ve monomer içermeyen veya monomerle şişmiş miseller bulunur. Oluşan polimer taneciklerinin büyüklüğü başlangıçtaki emülsiyon damlacıklarından daha küçük olup 50 nm ile 500 nm arasında değişir (Rämänen, 2014). Mini emülsiyon polimerizasyonu, makro emülsiyon polimerizasyonuna oranla daha küçük damlacıklar içerir. Makro emülsiyonda monomer damlacıklarının çapı 1-100 μm iken mini emülsiyonda yaklaşık 0.05-1 μm arasındadır. Yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunun (CMC) altında olduğu için ortamda miseller bulunmaz. Oluşan polimer tanecikleri başlangıçtaki monomer damlacıkları ile benzer boyuttadır. Reaksiyon damlacık boyutlarına bağlı olarak süspansiyon veya emülsiyon polimerizasyonu olarak adlandırılır. Örneğin, büyük damlacık boyutları (>500nm) sistemin süspansiyon polimerizasyonuna, küçük damlacık boyutları ise emülsiyon polimerizasyonuna dönüşmesine sebep olur. Mikro emülsiyon

polimerizasyonu damlacık boyutu yaklaşık 10 ile 100 nm arasında olan bir emülsiyon polimerizasyonudur. Yüzey aktif madde konsantrasyonu CMC'nin üstünde olduğu için ortamda miseller mevcuttur. Oluşan polimer tanecikleri genellikle 10-50 nm çapa sahiptir. Her ne kadar mikroemülsiyon polimerizasyonu özellikleri geleneksel emülsiyon polimerizasyonu ile benzer olsada, detaylar tamamen aynı değildir. Geleneksel emülsiyon polimerizasyonunda çekirdeklenme, yalnızca başlangıç aşamasında meydana gelir. Mikro emülsiyon polimerizasyonunda çekirdeklenme, yüzey aktif madde miktarının fazla olması sebebiyle sürecin çoğuna yayılmış durumdadır. Sonuçta, sabit polimerizasyon hızına sahip II. aşama gözlenmemektedir. Geleneksel emülsiyon polimerizasyonlarının aksine, çoğu mikro emülsiyon polimerizasyonunda sadece iki aralık gözlenir. Polimerizasyon hızı zamanla artar, maksimuma ulaşır ve sonra düşer (O'dian, 2004). Mikro emülsiyonlar termodinamik olarak kararlı sistemler olarak tanımlanmaktadır. Bu özelliklere sahip mikro lateksler, yüksek performanslı nano kaplamalar, katalizör veya ilaç dağıtım sistemleri gibi bazı uygulamalarda kullanılır (Abd El-Ghaffar vd., 2014).

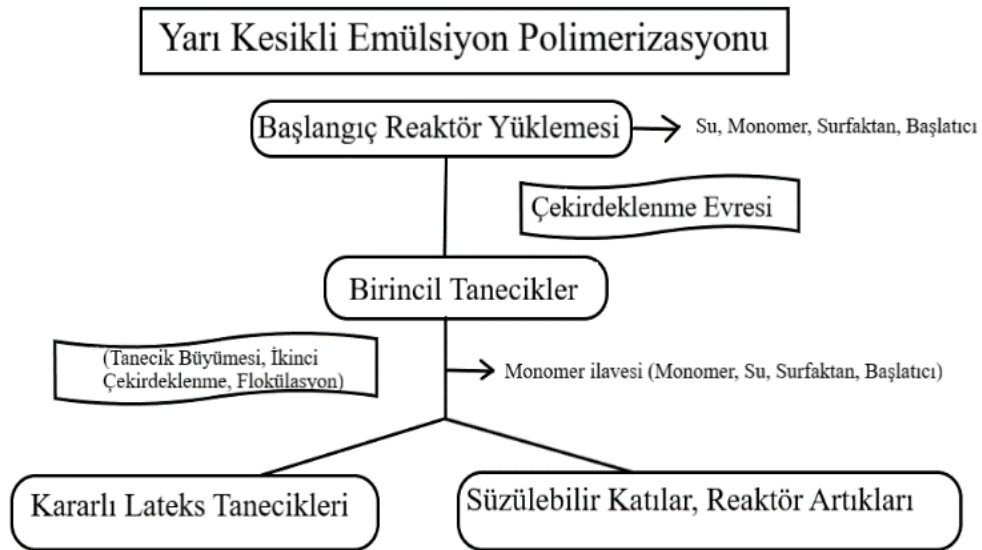
Emülsiyon polimerizasyonunda yaygın olarak kesikli (batch), yarı kesikli (semi-batch, semi-continuous), sürekli (continuous) olmak üzere üç farklı proses kullanılır (Clariant, 2014). Ticari lateks ürünlerinin çoğu, serbest radikal polimerizasyonunun ekzotermik oluşundan ve büyük ölçekli reaktörlerde ısı transfer kapasitesinin sınırlı oluşundan dolayı yarı kesikli veya sürekli reaksiyon sistemleri ile üretilir. Bu proses türleri arasındaki temel farklardan biri, büyüyen taneciklerin reaktör içinde kalma süresi dağılımıdır. Kalma süresi dağılımının azalan düzende sıralanışı sürekli>yarı kesikli>kesikli şeklindedir. Bunun sonucu olarak tanecik büyüklüğü ise sürekli>yarı kesikli>kesikli şeklinde sıralanır. Buna karşılık polimerizasyon hızı ise genellikle kesikli>yarı kesikli>sürekli şeklindedir. (Chern, 2006). Şekil 2.3. 'de lateks üretim proseslerinin şematik gösterimleri mevcuttur.



Şekil 2.3. Lateks üretim prosesleri şeması (Chern, 2008).

Kesikli tip emülsiyon polimerizasyonu genellikle laboratuvarında reaksiyon mekanizmasını incelemek, yeni lateks ürünleri geliştirmek, proses geliştirme ve reaktör ölçeklendirmesi için kinetik veriler elde etmekte kullanılır (Chern, 2006). Kesikli işlemlerde, tüm bileşenler başlangıçta reaktöre eklenir. Reaksiyon, başlatıcı eklendikten hemen sonra başlar ve sıcaklık artar. Genellikle tanecik büyüklüğü, pıhtılaşma oluşumu (koagülasyon) ve kopolimer bileşimi gibi faktörlerin kontrolünün sınırlı oluşu sebebiyle bu proses yerine yarı kesikli proses tercih edilmektedir (Clariant, 2014).

Yarı-kesikli veya yarı-sürekli reaktörler, tasarım olarak kesikli reaktörlere benzer. Bununla birlikte, yarı-kesikli reaktörlerde polimerizasyon iki aşamada ilerler. İlk aşamada, polimerizasyon kesikli proses gibi gerçekleştirilir. Gerekli bileşenlerin tümü eklenir ve çekirdek (seed) adı verilen küçük başlangıç tanecikleri oluşturulur. İkinci aşamada, polimerizasyon reaksiyonuna monomer ve diğer bileşenlerin kontrollü bir şekilde ilavesi ile devam edilir. Bu prosedür lateks tasarımında büyük esneklik sağlar. Yarı-kesikli proses, reaksiyon hızının ve elde edilecek lateksin tanecik büyüklüğü dağılımının, morfolojisinin ve diğer özelliklerinin kontrolüne imkan sağlaması yönüyle oldukça önemlidir (Guckian, 2004).



Şekil 2.4. Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu.

Sürekli emülsiyon polimerizasyonu, büyük ölçekli lateks ürünlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Büyük hacimli lateks ürünlerinin daha düşük maliyetlerle

üretilmesi, düzgün ve iyi düzenlenmiş lateks ürünlerinin kalitesi, ısı transfer kapasitesinin tam olarak kullanılması, lateks taneciklerinin koagülasyonunda ve proses artıklarının oluşumunda daha az problemle karşılaşılması gibi avantajları vardır. Bunların yanı sıra tanecik büyüklüğü dağılımı veya tanecik morfolojileri gibi ürün özelliklerinin kontrolü açısından daha az esnekliğe sahip olması gibi dezavantajları da vardır. Sürekli emülsiyon polimerizasyonunu gerçekleştirmek için iki temel tip reaktör vardır (Şekil 2.3). Bunlar, sürekli karıştırmalı tank reaktörü (CSTR) ve boru şeklindeki reaktördür (PFR). PFR sistemde, bileşim reaktörde sabittir. Çok uzun tüpler gerektirmesi, düşük karışma ve temizleme güçlükleri nedeniyle genellikle endüstriyel üretim için yetersizdirler. CSTR sisteminde, reaksiyon sistemi sürekli olarak tank reaktörüne beslenir ve bu reaktörden sürekli olarak aynı oranda çıkarılır. Tanktaki karışım, işlemin tüm aşamasında etkili bir şekilde homojen kalacak şekilde çalkalanır. Bu reaktörler izotermal, reaksiyon ortamı olarak homojen bir işleme karakterize edilir. Bir düzenekte yalnızca bir CSTR veya birden fazla CSTR olabilir. Bir reaktörden gelen ürün, düzenekteki bir sonraki reaktör için besleme olur. Böyle bir düzenekte CSTR sayısı arttıkça, ürün özellikleri kesikli proseste elde edilen ürünün özelliklerine yaklaşır. Ayrıca emülsiyon polimerizasyonu dönüşüm oranı, tanecik konsantrasyonu ve tanecik büyüklüğü dağılımı, kalma süresi dağılımına büyük ölçüde bağlıdır (Chern, 2008).

Yukarıda bahsedilen metotlardan farklı olarak son yıllarda çok farklı özelliklerde latekslerin hazırlanması için geliştirilen bir diğer metot ise çekirdek-kabuk (core-shell) metodudur. Çekirdek kabuk kavramı, endüstride çok sık kullanılan "çekirdeklenme (seeded)" polimerleşmesini içermekle birlikte bundan daha farklıdır. Lateks tanecik çekirdeklerinin bir çeşit monomerle oluşturulmasının ardından, kabuğu oluşturmak için polimerizasyon reaksiyonuna ikinci bir monomerin kademeli olarak ilave edilmesiyle "çekirdek-kabuk tipi" tanecik yapıları elde edilir. Parçacıklar sert çekirdek yumuşak kabuk ya da yumuşak çekirdek, sert kabuk şeklinde arzuya göre dizayn edilebilir. Çekirdek ve kabuktaki monomer oranları değiştirilerek çok farklı morfolojide lateksler elde edilebilir. Bu tür reaksiyonlar, hidrofobik çekirdek ile hidrofilik kabuk arasındaki ara yüzey enerjisinin minimize edilmesi ile yarım ay, topuz veya böğürtlen benzeri tanecik morfolojilerinin elde edilmesine imkan sağlar. Bununla birlikte, çekirdek-kabuk morfolojisinin minimum film oluşturma sıcaklığı (MFFT) üzerindeki etkisinin, kabuk kalınlığına bağlı olduğu bulunmuştur. Çekirdeği deforme etme zorluluğuna bağlı olarak,

ince yumuşak kabuklara sahip sert çekirdekler kalın yumuşak kabuklara sahip yumuşak çekirdeklerden daha yüksek kurutma sıcaklıkları gerektiren bir film oluşturur (Stewarda vd., 2000).

2.1.5. Emülsiyon polimerlerinde tanecik kararlılığını etkileyen faktörler

Latekslerin üretimi sırasında peristaltik pompalar kullanılır ve son halde ürünün tanklar içerisinde uzun süre depolanabilmesi gerekir. Akış sırasında pompalarda tıkanmayı veya depolama tanklarında koagülasyonun oluşumunu önlemek için lateks taneciklerinin koloidal kararlılığını ve bu kararlılığı etkileyen faktörleri incelemek önemlidir (Pereira, 2015).

Kolloidal kararlılık, taneciğin çekici ve itici kuvvetleri dengeleme kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Elektrostatik ve sterik olmak üzere kararlılığı etkileyen iki temel etken vardır. Elektrostatik kararlılık, aynı yüklü iki tanecik arasındaki elektrostatik itme ile sağlanırken, sterik kararlılık ise, itilmeye neden olan tanecik yüzeyi üzerinde emilen veya bağlanan makromoleküllerin veya zincirlerin varlığından kaynaklanır. Yüzey aktif maddenin yüklü makromoleküllerden oluştuğu önceki iki yöntemin bir karışımı olan elektrosterik kararlılık üçüncü bir mekanizma sayılabilir. Bu son mekanizma olağanüstü bir kararlılık sağlar.

Elektrostatik kararlılık; Tipik sulu koloidal dispersiyonlar için tanecikler, yüzey iyonlarının çözünmesi, yüzeydeki gruplarının doğrudan iyonlaşması, yüzey iyonlarının substitüe edilmesi, farklı iyonların adsorpsiyonu gibi nedenlerle yüzeylerinde bazı yükler taşıyabilir. Parçacık yüklerinin hidrofobik koloidal hacim fraksiyonu, yüzey aktif madde iyonlarının spesifik adsorpsiyonu mekanizması ile sağlanır. Bu mekanizma, emülsiyon polimerizasyonunda tanecik çekirdeklenme ve büyüme aşamaları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Tanecik yüzeyine adsorbe olmuş anyonik yüzey aktif madde moleküllerinin temel rolü, polimerizasyon sırasında yeni oluşan ve büyüyen parçacıkları elektrostatik olarak kararlı tutmaktır. Kolloidal sistemin elektriksel olarak nötr olduğu düşünölmektedir. Bu, parçacık yüzey yüklerinin ona eşit miktardaki pozitif yüklü tamamlayıcı iyonlar ile dengelendiği anlamına gelir. Negatif yüklü parçacıklara yakın tamamlayıcı iyonların dağılımı eşit değildir. Tamamlayıcı iyon bulunma olasılığı parçacık yüzeyinden uzaklaştıkça sürekli olarak azalır. Diğer yandan tanecik yüzeyine olan uzaklık arttıkça, yardımcı iyonların konsantrasyonu artar. Taneciği çevreleyen

düzensiz dağılmış iyon tabakaları, elektriksel çift tabaka olarak adlandırılır ve taneciklerin elektrostatik olarak kararlı tutulmasından sorumludur (Chern, 2008).

Sterik kararlılık; Kolloidal dispersiyonlara kararlılık kazandırmak için iyonik yüzey aktif maddelere ek olarak, iyonik olmayan yüzey aktif madde molekülleri de tanecik yüzeylerine adsorbe olurlar. Sterik kararlılık etkisi, iki tanecik birbirine yaklaştığında entropide oluşan değişimin sonucudur. Partikül üzerine adsorbe edilen polimer zincirlerinin yüzey konsantrasyonu, adsorbe olan polimer zincir tabakasının kalınlığı ve adsorbe edilmiş polimer zincir tabakasının dış kısmı izole bir tanecik çifti arasındaki sterik etkileşimleri yöneten birincil parametrelerdir. Sterik olarak kararlı kolloidal dispersiyonların genel özellikleri sıcaklık değişimine karşı duyarlılık, partikül yüzey katmanı içindeki adsorbe edilmiş polimer zincirlerinin konsantrasyonunun artmasıyla birlikte itici sterik etkileşimin hızının artması, parçacıklar arasındaki ayrılma mesafesinin azalması (yani, üst üste binme hacminin artması) ile itici sterik etkileşimin belirgin şekilde artması olarak sıralanabilir (Chern, 2008). Napper sterik kararlılığı "entropik kararlılık" ve "entalpik kararlılık" olarak alt bölümlere ayırmıştır. Entropi parametresinin pozitif ya da negatif olmasına bağlı olarak, soğutma yoluyla topaklaşma elde edilir. Buna örnek alifatik hidrokarbonlarda polihidroksi stearik zincirler ile sterik kararlılık durumu gösterilebilir. Entalpik stabilizasyonda flokülasyon, sudaki polietilenglikol zincirlerinde olduğu gibi ısıtma yoluyla elde edilir. Bu ayırım basit uygulamalarda faydalı bir ayırımdır (Lambourne ve Strivens, 1999).

Yukarıda açıklanan kararlı kılma süreçlerinin yeteri kadar gerçekleşmemesi durumunda, kolloidal dispersiyon yaşlanmaya karşı kararlılığını kaybetmeye başlar. Bu istenmeyen bir durumdur. Çünkü kolloidal kararlılık pratik endüstriyel uygulamalar için bir önkoşuldur. Lateks ürünlerin en az altı aylık depolama kararlılığına sahip olması istenir. Kolloidal kararlılığın az olması sonucunda **koagülasyon, flokülasyon, kremleşme ve faz ayrımı** gibi istenmeyen olaylar gerçekleşir. Endüstriyel kimyada (boya endüstrisi) kullanılan "pıhtılaşma, koagülasyon" terimi, lateks veya emülsiyon partiküllerinin geri dönüşümsüz birleşimi anlamına gelir ve literatürdeki flokülasyonun (topaklanma) karşılığıdır (Lambourne ve Strivens, 1999).

İtici kuvvetler etkisiz bırakıldığında veya çekici kuvvetleri etkisiz bırakmak için yeterli güce sahip olmadığında, parçacıklar bir araya gelme eğilimindedir ve koagülasyon meydana gelir. Koagülasyon (flokülasyon) iki farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Bunlar

perikinetik veya ortokinetik koagülasyondur. Koagülasyon, yüzey aktif madde ile kaplanabilen alanın, tanecik yüzeyinin alanından çok daha düşük olduğu yüzey aktif madde eksikliği durumunda veya iyonik kuvvetinde bir artışa yol açacak aşırı bir elektrolit konsantrasyonunun var olduğu durumda gerçekleşebilir (Pereira, 2015).

Perikinetik koagülasyon, koloidal parçacıkların Brown hareketinden dolayı (koloidal taneciklerin temasları ya da çarpışmaları ile) meydana gelir. Koloidal taneciklerin rastgele hareketi, akışkanın molekülleri tarafından hızlı ve rastgele bombardıman edilmelerinden kaynaklanır. Ortokinetik koagülasyon, karıştırma gibi toplu akışkan hareketinden kaynaklanan koloidal taneciklerin temaslarıyla ya da çarpışmalarıyla meydana gelir.

Kararlılık genellikle yüzey aktif madde ile sağlanır (Pereira, 2015). Bundan dolayı yüzey aktif maddenin doğrudan veya desorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması veya yetersiz miktarda bulunması kararsızlaşan lateksin koagülasyonuna veya flokülasyonuna yol açabilir. Az sayıda monomer birimi içeren ilk polimer tanecikleri için, monomerlerin polimerize olmak yerine diğer polimerler tanecikleri ile koagülasyonu tercih ettiği öne sürülmüştür. Koagülasyon CMC'nin altında önemlidir. İlk oluşan polimer taneciklerinin koagülasyonu için itici güç, daha büyük taneciklere kıyasla nispi kararsızlıklardır. Yani daha küçük sayıda daha büyük boyutlu tanecikleri kararlı hale getirmek için ortamda yeterli miktarda yüzey aktif madde bulunmamaktadır. Bu da koagülasyonun gerçekleşmesine sebep olur (O'dian, 2004). Yüzey aktif maddenin flokülasyona neden olmadaki rolü ilk olarak Cockbain tarafından tanımlanmıştır. Son zamanlarda flokülasyonun anlaşılması için bir açıklama daha önerildi. Fairhurst ve ark. ve Aronson, flokülasyonun, misellere adsorbe olmamış yüzey aktif maddenin tükenmesinden kaynaklandığını ileri sürdü (Bibette vd., 1992).

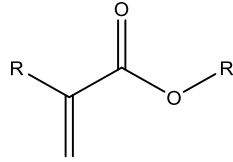
Bir elektrolit ilavesiyle meydana gelebilecek parçacıklar arasındaki itici kuvvetler etkisiz bırakıldığında da koagülasyon meydana gelecektir. Bunu önlemek için ise lateksin kritik koagülasyon konsantrasyonunu (CCC) bilmek gerekir (Pereira, 2015). Kararlı ve belli yüke sahip bir dispersiyonda koagülasyonu başlatmak için gerekli olan minimum elektrolit konsantrasyonu CCC olarak tanımlanır (Hsu ve Tseng, 1996). Böylece, CCC'den daha yüksek bir elektrolit konsantrasyonu için, elektrostatik itici kuvvetler etkisiz kalır ve parçacıklar Brown hareketi nedeniyle koagüle olur. Diğer yandan,

CCC'den daha düşük elektrolit konsantrasyonlarında koagülasyon daha yavaş gerçekleşir (Pereira, 2015).

2.2. Akrilik Emülsiyon Polimerleri

2.2.1. Akrilik emülsiyon polimerlerinin özellikleri ve kullanım alanları

Akrilik monomerler, akrilik ve metakrilik asit esterleridir. Genel akrilat formülü aşağıda verilmiştir. Akrilatlar için $R = H$, metakrilatlar için $R = CH_3$ 'tür. Bazı yaygın akrilik esterlere metil, etil, n-bütil, izobütil, 2-etil heksil ve oktil örnek verilebilir. Bunun yanında hidroksil, amino ve amido gibi fonksiyonel grupları içeren veya trimetilol propan triakrilat, butilen glikol diakrilat gibi çok fonksiyonlu türevleri de mevcuttur. R ve R' gruplarının doğası, monomerlerin ve bunların polimerlerinin özelliklerini belirler.



Akrilik polimerler, mükemmel berraklık, mukavemet, kimyasallara ve hava koşullarına dayanıklılık, esneklik, yapışma, ultraviyole dayanımı özelliklerine sahip olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimeri oluşturan monomerler akrilat ve metakrilat içerikli olduğundan bu polimerler için akrilik polimer terimi kullanılır. Birçok bakımdan, “akrilik” adı, bir polimer sistemindeki yüksek performans seviyesiyle eşanlamlı hale gelmiştir. (Lambourne ve Strivens, 1999).

Akrilik polimerler yumuşak ve yapışkan olma eğilimindeyken, metakrilat polimerleri sert ve kırılmandır. Monomer miktarı uygun bir şekilde ayarlanarak, istenen sertlik veya esneklikteki polimerler elde edilir. Ticari olarak temin edilebilen akrilik polimerlerin büyük çoğunluğu, akrilik ve metakrilik esterlerin kopolimerleridir. Polimerizasyon yığın, çözelti, emülsiyon ve süspansiyon yöntemleri ile gerçekleştirilebilir. Süspansiyon polimerleri, kalıp tozları için kullanılır. Emülsiyon ve çözelti polimerleri ise, kaplamalar ve yapıştırıcılar için kullanılır. Akrilik monomerlerin birbirleriyle ve diğer monomerlerle polimerize edilebilme kolaylığı, kalıplama malzemeleri, döküm reçineleri, kaplama reçineleri ve birçok uygulamada kullanılmalarına olanak sağlar.

Tekstil boyutlandırma ajanları, kaplamalar, pigment bağlayıcılar ve yağ katkı maddeleri akrilat polimerlerinin katı olmayan uygulamalarına örnektir. Akrilik ester emülsiyon polimerleri netlik, tokluk, ışık direnci, kararlılık ve kimyasal inertlikleri nedeniyle, kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İç/dış cephe, astar, ara ve son kat boya formülasyonları, ahşap ve metal yüzey kaplamalarında temel malzemesi akrilik emülsiyonlardır (Srivastava, 2009).

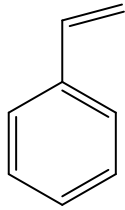
Akrilik emülsiyon polimerlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini büyük ölçüde ürün formülasyonu belirler. Bağlayıcı malzeme ve katkı maddelerinin seçimi, polimerin kuruma süresi, sertliği gibi birçok özelliğinin kontrolüne imkan tanır. Bununla birlikte, çoğu zaman istenmeyen yan özellikler de oluşabilir. Bunların başında, akrilik emülsiyonlarının yüzey kirini toplama eğilimi, temas eden farklı yüzeylere yapışma eğilimleri, suya ve tipik olarak çözücülere duyarlılığı gösterilebilir. Ticari akrilik polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) oldukça geniş bir aralıkta değişir. T_g , bu değer üzerinde polimerin kauçuksu ve esnek bir katı olarak davrandığı, altında ise camsı bir katı yapısında olduğu sıcaklıktır. İdeal esneklik ve uygulama kolaylığı için, bağlayıcı seçilirken T_g değerinin oda sıcaklığının biraz altında olması istenir. Oda sıcaklığında polimer film sadece kauçuk ve esnek yapıdadır. Diğer yandan, düşük bir T_g ile birlikte biraz ılık bir oda, bu polimerin yumuşak ve yapışkan bir film oluşturmasına yol açar. Akrilik polimerler aşırı yumuşak olduğunda, toz ve kiri kolayca tutar. Ayrıca temas eden farklı yüzeyleri kolayca yapıştırabilir ki buna endüstri literatüründe bloke etme adı verilir. Parmak basıncının yüzeyde kalıcı deformasyona yol açması bu duruma örnektir (Learner, vd., 2006).

2.2.2. Stiren akrilik kopolimerler (SAC)

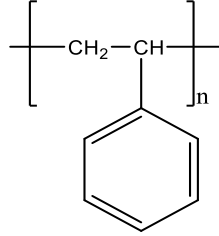
Kopolimerizasyon, ticari öneme sahip polimerlerin özelliklerinde sistematik değişiklikler yapmak için kullanılan tekniklerden biridir. Yumuşak metakrilatların sert metakrilatlarla ve vinil monomerlerinin yumuşak akrilatlarla kopolimerize edilebilmesi sayesinde yumuşak kauçuklardan film oluşturmayan malzemelere kadar değişen özellikte ürünler elde edilebilir. Bazı homo- ve kopolimerler film oluşturucu özellik gösterirler. Bir polimerin film oluşturması için temel gereklilik, metal, ağaç, cummin, cam gibi sert yüzeylerle bağ oluşturma eğilimidir (Srivastava, 2009). Endüstriyel olarak üretilen iki tip akrilik kopolimer dispersiyonu vardır. Bunlardan birisi sadece akrilat veya metakrilat monomerlerinden elde edilen saf akrilik dispersiyonlar diğeri ise akrilat ve stiren

monomerlerinden elde edilen akrilik dispersiyonlardır. Mevcut monomerlerin farklı oranlarda kopolimerize edilmesi ile oldukça farklı özelliklere sahip çok sayıda kopolimer üretilir.

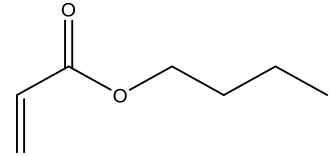
Ticari stiren homopolimeri (PS), 50.000-150.000 aralığında ortalama molekül ağırlığına sahiptir. Tamamen amorf olmasına rağmen, fenil-fenil etkileşimlerinden dolayı hacimli sert zincirleri ile iyi bir dayanıma sahip olup, bardaklar, yemek kapları, kozmetik kutuları, ofis mobilyaları, kamera ve bilgisayar parçaları gibi çok sayıda ürünün temel bileşenidir. Polistiren sert plastik ve iyi bir elektrik yalıtkanıdır. Kristallik eksikliği nedeniyle mükemmel optik netliğe, sulu asitlere ve bazlara karşı iyi bir dirence sahiptir. Bununla birlikte, polistirenin bazı sınırlamaları vardır. Organik çözücülere ve kararsız benzil hidrojenleri nedeniyle hava koşullarına karşı zayıf dayanım (UV, oksijen ve ozon etkileşimi) gösterir. Stiren ürünlerinin bozunma problemi uygun stabilizatörlerin (UV emiciler ve / veya antioksidanlar) katkısıyla önemli ölçüde azaltılır. Kopolimerizasyon ve polimer karışımları, stiren ürünlerinin faydasını arttırmak için yaygın olarak kullanılır. (O dian, 2004).



Stiren (Sty)



Polistiren (PS)



Büt il Akrilat (BA)

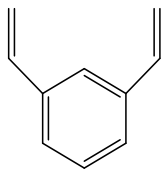
Stirenin (Sty) su içerisindeki polimerizasyonu, tipik bir emülsiyon polimerizasyonu örneğidir. Bu reaksiyon fazlaca endüstriyel öneme sahip olmamakla birlikte, çeşitli nedenlerle çok kapsamlı olarak çalışılmıştır. Çünkü stiren monomeri, oldukça saf bir şekilde kolayca temin edilebilir ve laboratuvarında koşullarında kolayca saklanabilir. Sulu emülsiyon sistemlerinde sert küresel tanecikli kararlı lateksler vermek üzere kolayca polimerleşir. Ayrıca, stirenin yığın (kütle/blok) ve çözelti içindeki serbest-radikal katılma polimerizasyonu kapsamlı bir şekilde incelenmiştir; Böylece, her ne kadar emülsiyon polimerizasyonundan farklı olsa da stiren monomerin polimerizasyon

davranışı ile ilgili olarak, literatürde yeterli bir bilgi birikimi oluşturulmuştur (Blackley, 1975).

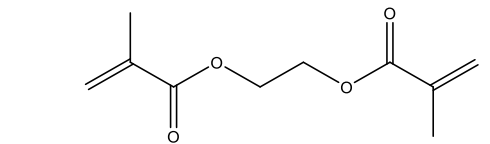
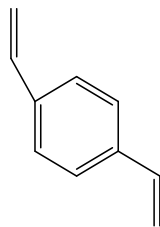
Emülsiyon boya pazarına 1960'ların ortalarına kadar vinil ester polimerleri hakimdi. Stiren/akrilik yapıştırıcılar ise ilk kez 1960'ların ortalarında Avrupa pazarına girmiştir. Bu tarihten sonra akrilik yapıştırıcılar ile stiren/akrilik yapıştırıcılar sürekli bir yarış halinde olmuştur. Kir toplama, yüksek su emilimi ve alkali substratlar üzerinde sabunlaşma ile bozunma, vinil esterleri ile ilişkili problemlerden sadece bir kısmıydı. Bir çözüm olarak saf akrilik emülsiyonların hazırlandı fakat yüksek fiyatlarının kazanç getirileriyle orantılı olmadığı görüldü. Piyasanın, akrilik bağlayıcıların mevcut avantajlarına sahip olmakla birlikte düşük maliyetli, daha az su emilimi, yüksek alkali direnci, düşük kir toplama gibi özelliklere sahip bir bağlayıcı ihtiyacı vardı. Bu gereklilikler bütil akrilat ve stirene dayalı yeni bir dispersiyonun geliştirilmesine yol açtı. Bu anyonik dispersiyonun bir başka avantajı, yüksek pigment bağlama kapasitesiydi. İyi su emilimi ile karakterize edilen yüksek oranda pigmentli emülsiyon boyaları için yeni bir alan oluşturulmuş oldu. Dokulu yüzeyler için düşük su emilimi önemli bir özellik sağladı. Stiren/akrilik dispersiyonlar, duvar boyaları segmentinde hızla popülerlik kazanmış oldu. Fakat UV kararlılığının düşük oluşu sebebiyle, dış mekân boyalarının formülasyonunda sty miktarı düşük tutulmaya çalışılır (www.european-coatings.com, 13.01.2019)

2.2.3. Çapraz bağlı akrilik emülsiyon polimerleri

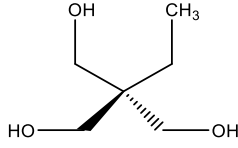
Çapraz bağlayıcı monomerler yapılarında en az iki adet polimerize olabilen doymamış bağa sahip olup, monomer karışımı ile kopolimerize olabilirler. Divinil benzen (DVB), etilen glikol di(met)akrilat (EGDMA), trimetilol propan, trimetakrilatlar çapraz bağlayıcı monomere örnektir (Hoshino vd., 1993).



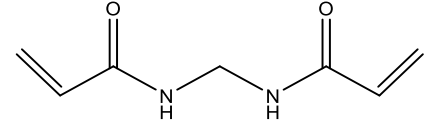
Divinil Benzen



Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)



Trimetilol Propan



N,N'-metilenbisakrilamid

Çapraz bağlı akrilik lateks kaplamalar son zamanlarda öncelikli bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır. Çapraz bağlayıcılar multifonksiyonel monomerler olduğu için tıp, ilaç, boya, ambalaj, kalıplama, optik, polimer katkı maddeleri, iyon değişim reçineleri, su bazlı kaplamalar ve kauçuk uygulamalarında kullanılan polimerlerin özelliklerinin geliştirilmesine yönelik potansiyellerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanıldıklarında, parçacık morfolojisinin kontrolüne, yapıştırıcı ve kaplama için kullanılan latekslerin mekanik özelliklerinin artırılmasına olanak sağlar. Çapraz bağlı lateks filmleri, iki bileşene dayalıdır. Bunlardan biri, mekanik olarak kuvvetini, yüksek parlaklığını, substratla kovalent bağlanmasını sağlayan film oluşturucu maddedir. Diğeri ise kararlılığı arttıran, su, çözücü ve deterjana karşı direnç gibi özel özellikler kazandıran bir çapraz bağlayıcıdır (Srivastava, 2009). Çapraz bağlayıcılarla ilgili yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir;

Stiren-divinilbenzen (Sty-DVB), ilk geliştirilen ve popüler polimerik adsorban (reçine) arasındadır. Hidrofobik karakterinden dolayı, Sty-DVB van der Waals kuvvetleri ve aromatik halkanın π -elektron etkileşimi yoluyla analitlerle etkileşime girer. Polar analitlerin soğurumunu geliştirmek için, adsorbentin spesifik yüzey alanı genişletilebilir ya da kopolimer polar fonksiyonel gruplar içerecek şekilde modifiye edilebilir. Metilmetakrilat, N-vinilpirrolidon, akrilonitril, siyanometilstiren, aminlerin türevleri ya da aminler gibi fonksiyonel grupları içeren monomerler Sty-DVB için en yaygın reaktiflerdir. Hidrofobik Sty-DVB polimerinin kimyasal post-modifikasyonu ise sülfonik, asetil, hidroksimetil, benzoil, hidroksil ya da karboksil grupları eklenerek gerçekleştirilir (Podkościelna vd., 2015).

Salovey vd., (1990,1991,1992) Sty-DVB monomer sistemi için emülsiyon polimerizasyonu ile polimer kompozitlerde dolgu maddesi olarak uygulanılmak üzere çapraz bağlı polimerik mikro boncukların sentezini içeren bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, DVB'nin düşük monomer dönüşümlerinde Sty'den daha hızlı bir şekilde reaksiyona girdiğini bulmuşlardır. Kesikli polimerizasyon sisteminde polimerin dönüşüm

oranının artması ile birlikte çapraz bağ yoğunluğunun ve T_g değerinin azaldığını belirlemişlerdir (Srivastava, 2009).

Hoshino vd., (1993), emülsiyon polimerizasyonu ile core-shell tanecikleri elde ettiler. Çekirdek polimerini elde etmek için monomer olarak alkilat esterleri kullanılırken kabuk polimerini elde etmek için alkilat esterlerinden daha az hidroliz olan vinil esterleri monomer olarak kullanılmıştır. Emülsiyonun kararlılığı çekirdekte kullanılan monomer karışımına (met) akrilik asit, krotonik asit ve ikonik asit gibi doymamış bir karboksilik asit, sodyum stirensülfonat gibi doymamış bir sülfonik asit veya (met) akrilat esterleri eklenerek sağlanabilir. Çekirdeği oluşturmak için monomer karışımına bir çapraz bağlayıcı da eklenebilir. Çapraz bağlayıcı miktarı tercihen ağırlıkça %2 veya daha az ya da tercihen ağırlıkça %1 veya daha az kullanılabilir. Çapraz bağlayıcı kullanımının, çekirdek polimerin molekül ağırlığını arttırmış ve dış katmanda oluşan polimerin çekirdeğin iç kısmına difüzyonunu engellenmiştir. Dolayısıyla sadece çekirdek taneciğinin dış tarafında uygun şekilde kabuk polimeri oluşmuştur. Bununla birlikte, çapraz bağlayıcı miktarı ağırlıkça %2'den fazla olduğu durumlarda, çapraz bağlayıcının çekirdek polimerinin hidrolizi sonucu çekirdekte oluşacak şişmeyi engellediği görülmüştür.

Dragan vd., (2003), akrilamid ve etil akrilatın çapraz bağlı kopolimerleri veya başlıca amin grupları ya da karboksilik asit grupları içeren, bazı iyon değiştiricileri araştırmışlardır. DVB ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. İyon değiştiricilerin özellikleri, akrilamid kopolimerleri üzerinde gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlarla ve çapraz bağlayıcıların yapısıyla ilişkilendirilmiştir. DVB ve N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcıları kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu ile akril amitin çapraz bağlı kopolimerleri sentezlenmiştir. İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı sudaki şişme verilerinden belirlenmiştir. Sudaki şişme verileri çapraz bağlı kopolimerlerin kimyasal reaksiyonlarından öncesinde ve sonrasında çapraz bağ yoğunluğu hakkında kantitatif bilgi vermiştir. Emülsiyon polimerizasyonu çapraz bağlı kopolimerlerin sentezlenmesinde en uygun yöntem olarak kabul edilmiştir. Bunun nedeni, emülsiyon polimerizasyonunda, çapraz bağlayıcıların parçacık morfolojisinin kontrolüne izin vermesi, boya ve kaplamalar için kullanılan latekslerin mekanik özelliklerini arttırmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonunun, yığın ve

çözelti polimerizasyonu ile arasında fark jelin boyutunun polimer parçacıklarının boyutuyla sınırlı olmasıdır.

Nuasaen ve Tangboriboonrat (2013), metil metakrilat/divinilbenzen/akrilik asit monomerleri ile poli(stiren-ko-akrilik asit) çekirdekli parçacıklar kullanarak yüksek yüzey yüküne sahip karboksilatlı oyuk lateksler hazırladılar. Bu çalışmada oyuk yapı çekirdek uzaklaştırılmadan monomer içeriği ve monomer/çekirdek oranı değiştirilerek ayarlandı. Yüksek yüklü oyuk lateks parçacıkları iyi optik özellikler sağlayarak film kaplamasında mükemmel dağıldığı gözlemlendi.

Nuasaen vd., (2014), monomer olarak metil metakrilat, divinilbenzen ve akrilik asit kullanarak yüksek yüzey yükü yoğunluklu ve güçlü çift kabuklu şablonlu oyuk lateks parçacıklarını çekirdek emülsiyon polimerizasyonu yoluyla hazırladılar. Malzemeler formaldehit adsorbantı olarak kullanıldı.

Nuasaen ve Tangboriboonrat (2015), çekirdek-kabuk ön-işlemi ve çekirdek çıkarma adımının hazırlanmasını önlemek için, poli (metil metakrilat-ko-divinil benzen-ko-akrilik asit) oyuk lateks parçacıkları çekirdekli emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak sentezlediler. Bu yöntem kullanılarak elde edilen oyuk lateks parçacıkları, küresel olmayan, çökmeyen ve 280 nm boşluk çapı olan bir çift kabuk içerirler. Oyuk lateks parçacıklarının yüksek yüzey yükü yoğunluğu, kaplama ortamı içinde etkili bir dağılım sağladığı belirlenmiştir.

Sudjaipraparat vd., (2017), çift katmanlı bir kabuk ile çevrelenmiş küresel olmayan oyuk lateks parçacığını çekirdekli emülsiyon polimerizasyonu vasıtasıyla elde ettiler. Elde edilen iki loblu çapraz bağlanmış poli(Sty/DVB/AAC) küresel olmayan çekirdek daha sonra DVB/MMA/AAC monomerleri ile şişirildi. Polimerizasyon sonrasında, polistiren tarafındaki tek bir boşluğa sahip olan küresel olmayan oyuk lateks taneciği, çekirdek çıkarılmadan elde edilmiştir. Bu durumun çekirdek yüzeyinde polimerizasyonun lokusu ve polistiren çekirdek ile kabuk polimerleri arasındaki hızlı/verimli faz ayrımı ile ilgili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Polistiren iç kabuk ve poli(DVB/MMA/AAC) dış kabuktan oluşan çift katmanlı kabuğun, içi boş yapının çökmesini engellediği sonucuna ulaşılmıştır.

2.2.4. Akirlik polimerlerin ve latekslerinin karakterizasyonu

Akrilik polimerlerin ve latekslerinin karakterizasyonunda kullanılan farklı yöntemler mevcut olup Çizelge 2.2.'de bunlar özetlenmiştir. Ayrıca yaygın olarak kullanılan bazı yöntemler hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

Çizelge 2.2. Polimerlerin karakterizasyon yöntemleri.

POLİMERLERİN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	
<u>SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Kıızılötesi (Infrared) Spektroskopisi (IR) • Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) • Elektron Paramagnetik Rezonans Spektroskopisi (EPR)
<u>X-IŞINI DİFRAKSİYONU</u>	<ul style="list-style-type: none"> • X-Işını Difraksiyonu Analizleri
<u>MİKROSKOPİ</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Işın Mikroskobu • Elektron Mikroskobu • Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
<u>TERMAL ANALİZLER</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) • Diferansiyel Termal Analiz (DTA) • Termal Gravimetrik Analiz (TGA) • Termomekanik Analiz
<u>FİZİKSEL TESTLER</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Mekanik Analizler • Isıl (termal) Analizler • Optik Özellikler • Elektriksel Özellikler • Reolojik Özellikler
<u>DİĞER TESTLER</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Kütle Spektroskopisi (MS) • Gaz Kromatografisi (GC) • Tanecik Boyutu ve Tanecik Boyutu Dağılımı

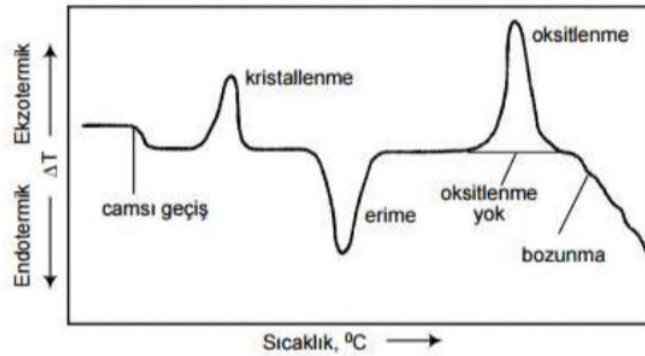
Termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTG) yöntemi, numunenin kütesini bir sıcaklık fonksiyonu olarak ölçer. Daha önce, bu teknik için TG kısaltması kullanılıyordu. Fakat günümüzde camsı geçiş sıcaklığı ile karıştırılmaması için TGA kısaltması tercih edilmektedir. TGA, bir numunenin

kütlesindeki değişikliklerin (kazanım veya kayıp) tespit edilmesine, kütledeki kademeli değişimlerin (genellikle ilk örnek kütlenin bir yüzdesi olarak) değerlendirilmesine ve kütle kaybı veya kütle kazanım eğrisindeki bir adımı karakterize eden sıcaklıkların belirlenmesini sağlar. Ürünlerin niceliksel ve kompozisyon analizi için kullanılır. Tipik bir TGA eğrisi, uçucu bileşenlerin (nem, çözücüler, monomerler) kaybı, hidrokarbon bileşimin bozunması, karbon siyahının yanması ve nihai kalıntıların oluşumu (kül, dolgu maddesi, cam elyafları) ile ilgili kütle kaybı aşamalarını gösterir.

Zamana göre TGA eğrisinin ilk türevi, DTG eğrisi olarak bilinir; numunenin dekompozisyon oranıyla orantılıdır. DTG eğrilerindeki maksimumlar numunedeki bozunma basamağının hızının maksimum olduğu sıcaklıklara karşılık gelir ve bu noktadaki bozunma hızları hakkında bilgi verir (Şekil 2.5).

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yönteminde ise, bir numunenin ısıtıldığında veya soğutulduğunda absorbe edilen veya serbest bırakılan enerji miktarı ölçülür. Bu yöntem ile, endotermik (ısı absorpsiyonu) ve ekzotermik (ısı oluşumu) prosesler hakkında nicel ve nitel veriler elde ederek fiziksel geçişlerin ve kimyasal reaksiyonların kantitatif olarak ölçülmesi sağlanır.

DSC yöntemi, camsı geçiş, erime ve kristallenme gibi faz dönüşümlerinin ölçümünü sağlar (Şekil 2.5). Ayrıca ısıl kütleme, ısı geçmişi, spesifik ısı kapasitesi ve saflık analizi gibi kimyasal olaylar da gözlenebilir. DTA ve DSC, örnek ve referans arasındaki sıcaklık farklarını tespit eder; bununla birlikte DSC, ısı miktarının kantitatif ölçümünü yapabilir.



Şekil 2.5. DSC eğrisinde entalpi ve faz geçişindeki değişikliklerin genel gösterimi.

DSC’de referans ve örnek aynı sıcaklıkta tutularak ısı akışındaki farklılık sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Hem referansın hemde örneğin sıcaklıkları sabit bir oranda arttırılır. DSC sabit basınçta olduğundan, ısı akışı entalpi değişimlerine eşdeğerdir (Eşitlik 2.1).

$$\left(\frac{dq_p}{dt}\right) = \left(\frac{dH}{dt}\right) \quad (2.1.)$$

Burada dH / dt , mW veya eşdeğerde $mJ s^{-1}$ cinsinden ölçülen ısı akışıdır. Örnek ve referans arasındaki ısı akışı farkı Eşitlik 2.2. ile bulunur. Isı akışı farkı negatif ya da pozitif olabilir.

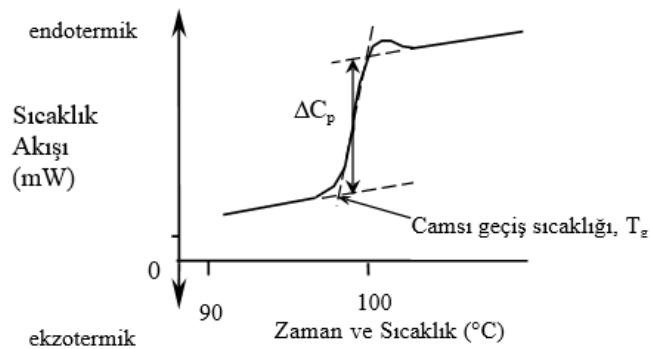
$$\Delta\left(\frac{dH}{dt}\right) = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{örnek}} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{referans}} \quad (2.2.)$$

Faz geçişleri gibi endotermik süreçlerde örneğe ısı akışı referanstan daha fazla olur. Bu sebeple $\Delta dH/dt$ değeri pozitif bir değer olur. Kristallenme, bazı çapraz bağlama işlemleri, oksidasyon reaksiyonları ve bazı ayrışma reaksiyonları gibi ekzotermik bir işlemde sıcaklık akışı referansa örnekten daha fazla olacağından $\Delta dH / dt$ negatif bir değer alır.

Polimerdeki camsı geçiş sıcaklığı, faz geçişlerinin en önemli türüdür. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), amorf (kristal olmayan) polimerin, kırılğan camsı bir formdan kauçuksu esnek bir forma dönüştüğü sıcaklıktır. T_g değeri üzerindeki sıcaklıklarda polimerin segmental hareketleri komşu zincirlerle etkileşerek kısmen engellenir. T_g değerinin altındaki sıcaklıklarda, bu tür hareketler büyük ölçüde engellenir ve engellenmiş hareketlerle ilişkili gevşeme süreleri genellikle deney süresine kıyasla uzundur. Hareketler öncelikle, polimerin uzun zincirlerinde serbestçe dönen bağların çevresinde serbest burulma derecesindedir. Camsı geçiş sıcaklığının işlemsel tanımı, bu sıcaklıkta veya birkaç derece içinde, belirli bir ısı, ısıl genleşme katsayısı, serbest hacim ve dielektrik sabiti (bir polar polimer durumunda) gibi özelliklerin hepsinin hızla değiştiği sıcaklıktır. Polimerlerin mekanik davranışları camsı geçiş sıcaklığında önemli derecede değiştiğinden polimerlerin karakterizasyonu için önemli bir parametredir.

DSC deneyinde, T_g , ana hattaki bir değişiklik kendini gösterir, bu polimerin ısı kapasitesinde bir değişiklik olduğunu gösterir. Geçiş öncesi ve sonrasında ana hattaki

çizgiler uzatılır. Isı kapasitesindeki değişimin %50 olduğu nokta belirlenir. Daha sonra, T_g genellikle faz geçişi sırasında doğrusal bölümden ekstrapolasyonlu ana hat çizgisi ile çizginin kesişimindeki sıcaklık olarak rapor edilir (Şekil 2.6). Birinci dereceden faz geçişleri, entalpi ve faz geçişi için bir ısı kapasitesi değişimine sahiptir. İkinci merteye geçişler, ısı kapasitesindeki bir değişiklik ile kendini gösterir, ancak entalpide eşlik eden bir değişiklik yoktur. Hiçbir camsı geçiş entalpi geçişi ile ilişkili değildir, bu yüzden camsı geçiş ikinci derecedir. Bir DSC eğrisi üzerindeki etki hafiftir ve yalnızca cihaz yeterince hassassa gözlemlenebilir.



Şekil 2.6. Camsı geçiş sıcaklığının DSC eğrisi üzerinde belirlenişinin genel gösterimi.

Karışımların ve rastgele kopolimerlerin saf bileşenlerinin bilinen özelliklerinden T_g değerinin hesaplanması için birkaç yaklaşım önerilmiştir. Her ne kadar detayları farklı olsa da önerilen yaklaşımlar temel olarak termodinamik özelliklerin ele alınmasına dayanmaktadır. Amorf karışımların ve rastgele kopolimerlerin T_g değerlerini hesaplamak için kullanılan en yaygın denklemlerden biri Fox eşitliğidir (Eşitlik 2.3).

$$1/T_{g,mix} \approx \sum_i w_i/T_{g,i} \quad (2.3)$$

Eşitlikte $T_{g,mix}$ ve $T_{g,i}$, karışımın ve bileşenlerin camsı geçiş sıcaklığını, w_i ise i bileşenin kütle kesrini belirtmektedir. Fox eşitliği deneysel bulgulardan elde edilmiştir. Fox denklemi, yalnızca benzer yapıya ve / veya benzer çözünürlük parametresine sahip bileşenlere, yani moleküller arası etkileşime hiç sahip olmayan veya çok zayıf etkileşimi olan bileşenlerin karışımlarına uygulanmalıdır. Yaygın örneklerinden biri, 1,2-polibütadien ve cis- ve trans-1, 4-polibütadien (rastgele) kopolimerleridir. Teorik ve

deneysel değerler arasındaki farklılıkların T_g ölçümlerinin deneysel belirsizliğinden kaynaklandığı kabul edilmektedir (Fox,1956).

Minimum film oluşturma sıcaklığı (MFFT), sulu bir polimer dispersiyonundaki bir polimerin veya katı bir kısmın (aynı zamanda lateks veya emülsiyon olarak da adlandırılır) sürekli polimer filmi oluşturmak üzere kendiliğinden yarı kuru hale geçiş yaptığı en düşük sıcaklıktır. Bu oluşan sürekli polimer filmi katıların geri kalanı için bağlayıcı görevi görür. Polimer MFFT değerinde veya bu değerin üzerindeki sıcaklıklarda film oluşturur. MFFT'nın altındaki sıcaklıklarda polimer sürekli bir film oluşturmak için birleşemez ve bu nedenle kendiliğinden birbirine bağlanamaz ve "çatlak" olarak adlandırılan bir toz tabakası oluşur.

MFFT normal olarak, polimerin kullanıldığı kaplamanın depolama kararlılığı, esneklik ve kir tutma gibi parametreleri etkilediğinden kaplama endüstrisinde önemli bir parametre olarak kullanılır.

Düşük sıcaklıkta film oluşumu kolaylığı / Depolama Kararlılığı: MFFT sıcaklığı arttıkça, düşük sıcaklıkta kendiliğinden film oluşumu şansı düşer.

Esneklik: Düşük MFFT değerinde polimerin daha esnek ve elastomerik olması gerekir. Fakat modern polimer sistemlerinde bu kural geçerli olmayabilir. Esneklik çoğunlukla monomere bağlı bir özelliktir. Örneğin, saf akrilik monomer ile bir stiren akrilik monomer aynı MFFT değerine sahip olabilir fakat aynı esnekliğe sahip değillerdir.

Kir tutma / film termoplastisitesi: MFFT ne kadar yüksek ise nihai polimer filmi o kadar sert ve polimer o kadar az termoplastik olur, buna bağlı olarak kirlenme şansının daha düşük olacağı anlamına gelir. Kaplama teknolojisinde her zaman olduğu gibi, aslında bu özellikler arasında bir dengeye ihtiyaç vardır ve bu nedenle, istenen özellikleri elde etmek için, geçici bir uçucu plastikleştirici (birleştirici) eklenebilir veya polimer omurga morfolojisi (örneğin, çekirdek / kabuk sistemleri) değiştirilebilir.

Bir polimerin monomerik yapısı tam olarak biliniyorsa MFFT değerini kabaca hesaplamak mümkündür. Bununla birlikte, oldukça basit bir düzenek olan bakır çubuk ısıtıcı/ buz ve termokaplar/termometreler kullanılarak da MFFT değerini hesaplamak oldukça kolaydır. MFFT gibi özellikler polimer bileşimine bağlıdır. Aynı polimer bileşimine sahip fakat farklı zamanlarda üretilen polimerler için MFFT değeri değişkenlik gösterebilir. Bu nedenle polimer üreticileri spesifik bir MFFT değeri yerine bir aralık değer belirtirler.

Tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı analizi için kullanılan cihazlardan biri dinamik ışık saçılımı yöntemini kullanarak nanometre aralığında analiz yapan Zetasizer cihazıdır. Cihaz normal olarak, zeta potansiyel analizi için Elektroforetik Işık Saçılması (ELS), tanecik boyutu dağılımı analizi için dinamik ışık saçılımı (DLS) ve molekül kütlelerinin belirlenmesi için Statik Işık Saçılması (SLS) sağlar. DLS iyi bilinen, standart bir tekniktir ve yaklaşık 40 yıldır kullanılmaktadır. DLS, ortalama tanecik büyüklüğü ve tanecik büyüklüğü dağılımı hakkında bilgi sağlar. Düşük nanometre aralığından birkaç mikrometreye kadar geniş bir boyut aralığını kapsar. Düşük örnek hacimi ile ölçüm yapılabilir ve ölçümden sonra örnek tekrar kullanılabilir. Statik ışık saçılımı (SLS) yönteminde ise, ışın tanecik ile etkileşime girdikten sonra ışığın yoğunluğu ve açısı ölçülür ve bu bilgi tanecik büyüklüğü dağılımına dönüştürülür. Polidispersite indeksi (PDI), verilen bir polimer numunesinde moleküler kütlelerin dağılımının bir ölçüsüdür. Bir polimerin PDI'sı, ortalama molekül ağırlığının (M_w) ortalama molekül ağırlığı sayısına (M_n) bölünerek elde edilir. Bu değer, tek tek molekül kütlelerinin bir grup polimer içindeki dağılımını gösterir. PDI ne kadar büyük olursa, moleküler ağırlığı o kadar geniş aralıkta olur. Bir uygulamada iyi bir polimer seçimi için PDI hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. PDI değeri sentetik polimerlerde, polimerizasyon mekanizmasına, reaktif oranına, reaksiyon koşullarına, polimerizasyonun tamamlanmaya ne kadar yaklaştığına bağlı olarak büyük ölçüde değişebilir. PDI her zaman 1'den büyük bir değere sahiptir, ancak polimer zincirleri tekdüze zincir uzunluğuna yaklaştığında, PDI birliğe 1'e yaklaşır. Monodispers polimerler için PDI değeri 1'dir. Sentetik polimerler ise 1.02-1.10 arasında PDI'ya sahiptir. Kademeli büyüme (step-growth) polimerizasyon reaksiyonları tipik olarak PDI değerleri yaklaşık 2.0 iken katılma polimerizasyonu 1.5 ila 2.0 aralığındadır.

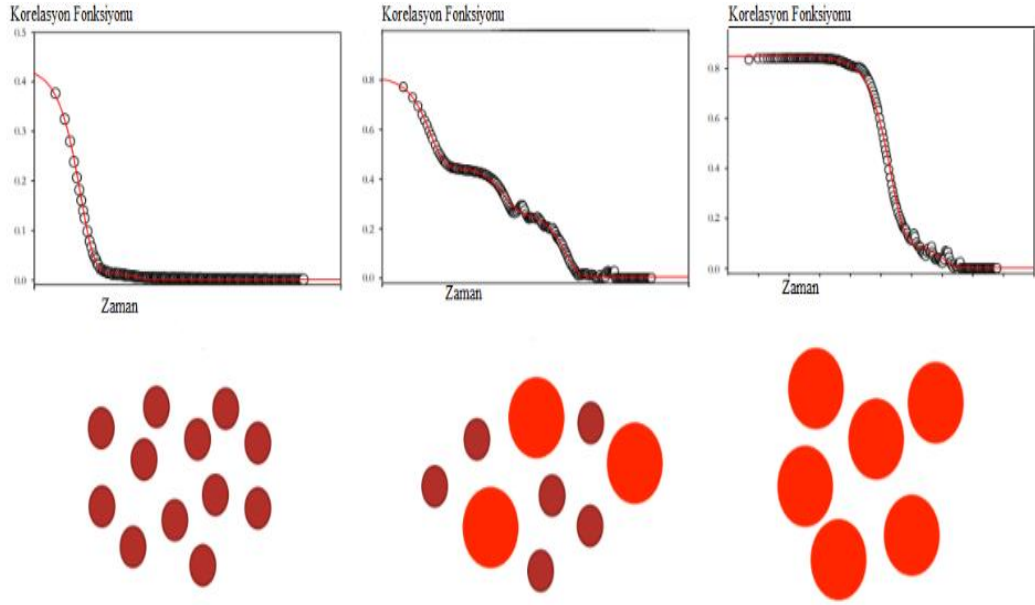
DLS, taneciklerin Brown hareketine dayanmaktadır. Tanecikler bir sıvıda dağıldığında, her yöne rastgele hareket ederler. Brown hareketinin prensibi taneciklerin sürekli olarak çözücü molekülleri ile çarpışmasıdır. Bu çarpışmalar tanecik hareketini indükleyen belli miktarda enerjinin transfer edilmesine neden olur. Enerji transferi kısmen sabittir ve bu nedenle daha küçük parçacıklar üzerinde daha büyük bir etkiye sahiptir. Sonuç olarak, küçük tanecikler büyük taneciklerden daha yüksek hızlarda hareket eder. Taneciklerin hızı ile tanecik büyüklüğü arasındaki ilişki Stokes-Einstein eşitliği ile verilmektedir (Eşitlik 2.4). Taneciklerin hızı, translasyonel difüzyon katsayısı

(D) tarafından verilir. Ayrıca, denklem çözücünün viskozitesini ve sıcaklığını da içerir. Bunun sebebi bu iki parametrenin doğrudan tanecik hareketini etkilemesidir. Stokes-Einstein denklemi için temel bir gereksinim, parçacıkların hareketinin yalnızca Brown hareketine dayanması gerektiğidir. Sedimentasyon varsa, yanlış sonuçlara yol açacak rasgele bir hareket yoktur. Bu nedenle, sedimentasyon başlangıcı DLS ölçümleri için üst boyut sınırını gösterir. Buna karşılık, alt boyut sınırı, sinyal-gürültü oranı ile tanımlanır. Küçük parçacıklar çok fazla ışık saçmaz, bu da yetersiz bir ölçüm sinyaline neden olur.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (2.4)$$

D: translasyonel difüzyon katsayısı [m^2 / s] - “parçacıkların hızı”, k_B : Boltzmann sabiti [$m^2 kg / K s^2$], T: Sıcaklık [K], η : Viskozite [Pa.s], R_H : Hidrodinamik yarıçapı [m]

Parçacıkların hareketini izlemek için numuneden saçılan ışık belirli bir süre boyunca tespit edilir. Saçılan ışığın yoğunluğu sabit değildir ve zamanla dalgalanmalar gösterir. Daha yüksek hızlarda hareket eden daha küçük tanecikler, daha büyük taneciklerden daha hızlı dalgalanmalar gösterir. Büyük tanecikler, maksimum ve minimum saçılma yoğunlukları arasında yüksek genliklere sahiptir. Başlangıç yoğunluğu bir korelasyon fonksiyonu oluşturmak için kullanılır. Genel olarak korelasyon fonksiyonu, bir taneciğin numunenin içinde aynı noktada ne kadar süreyle kaldığını gösterir. Başlangıçta korelasyon fonksiyonu doğrusal ve neredeyse sabittir, bu da parçacığın hala önceki andakiyle aynı konumda olduğunu gösterir. Daha sonra, Şekil 2.7’de görüldüğü gibi korelasyon fonksiyonunda değişiklikler gözlenir, bu da parçacığın hareket ettiği anlamına gelir. Boyuta bağlı hareket korelasyon fonksiyonunun değişimi ile ilişkilendirilir. Değişim, taneciklerin konumlarını değiştirmek için ihtiyaç duydukları sürenin dolaylı bir ölçümünü temsil eder. Küçük parçacıklar hızlı hareket eder, bu nedenle değişim hızlıdır. Büyük parçacıklar daha yavaş hareket eder ve bu nedenle korelasyon fonksiyonunun değişimi yavaştır. Sonuç olarak numunenin parçacık boyutu doğrudan ölçülmez, ancak parçacıkların hareketine dayanır.



Şekil 2.7. Küçük ve büyük taneciklerin korelasyon fonksiyonlarının zamanla değişimi.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen latekslerde kullanılan kimyasallar ticari olarak alınmış ve hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Sentezlerde ve karakterizasyonunda kullanılan maddeler ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Materyal Adı	Kimyasal Formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/ml)
Stiren (≥99%, Abcr)	CH ₂ =CHC ₆ H ₅	104.15	-27	145	0.906
Bütül akrilat (≥99%, Aldrich)	C ₇ H ₁₂ O ₂	128.171	-64	148	0.894
Akrilik Asit (99%, Aldrich)	C ₃ H ₄ O ₂	72.063	13	141	1.051
Amonyum Peroksodisülfat (≥98%, Merck)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228.19	120	-	-
Sodyum Karbonat (Panreac)	Na ₂ CO ₃	105.988	851	-	-
Divinil Benzen (80%, Alfa Aesar)	C ₆ H ₄ (CH=CH ₂) ₂	130.19	-87.1	195	0.914

3.2. Latekslerin ve filmlerinin hazırlanması için kullanılan genel yöntem

Yarı kesikli emülsiyon prosesi ile toplam ağırlık 200 g ve toplam katı miktarı (monomerler) %45 olacak şekilde (90 g monomer / 110 g su) çalışılmıştır. Emülsiyonlar yüzey aktif madde olarak sodyum laurilsulfat (SLS), başlatıcı olarak ise Amonyum peroksodisülfat (APS) kullanılarak azot atmosferinde 1 litrelik 5 boyunlu su ceketli bir reaktörde hazırlanmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.1’de görülmektedir. İlk olarak, toplam monomer kütesinin %0,4’ü kadar APS içeren %95’lik sulu başlatıcı çözeltisi hazırlandı.

Diğer taraftan ön emülsiyon; bir erlen içerisinde 14.8 g su (monomer kütleinin %16,5'i), 0,81 g SLS (monomer kütleinin %0,9'u), 0,27 g Na₂CO₃ (monomer kütleinin %0,3'ü), ve farklı oranlarda monomerler (Çizelge 3.2) BA, Sty ve AAc sırasıyla eklenmek üzere yaklaşık 5 saat boyunca hızlı karıştırma yapılarak süt kıvamında elde edildi.



Şekil 3.1. SAC latekslerin sentezinde kullanılan deney düzeneği. (1. Su çeketli reaktör, 2. Emülsiyon çözeltisi, 3. Peristaltik pompa, 4. Başlatıcı çözelti, 5. Geri soğutucu, 6. Mekanik karıştırıcı, 7. Azot girişi).

Daha sonra reaktör yükleme aşamasına geçilmiştir. Su çeketli reaktöre başlatıcı çözeltisinden ve ön emülsiyondan gelecek olan su kütleinin haricinde kalan 88,3 g su, 0,72 g Na₂CO₃ (monomer kütleinin %0,8'u), 0,81 g SLS (monomer kütleinin %0,9'u), sırasıyla eklendi. Reaktör azot atmosferinde bir mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak sirkülatörlü bir su banyosu ile 80°C'ye ısıtıldı. Yarı kesikli emülsiyon prosesi çekirdek oluşumu (seeding) ve besleme (feeding) olarak adlandırılan iki adımdan oluşur. Çekirdek için, başlatıcı çözeltisinin kütlece %25'i ve ardından ön emülsiyonun kütlece belirli bir oranı (%2,5, %5, %7,5, %10) damlalar halinde ilave edilmiştir. Hazırlanan latekslerin çekirdek miktarları lateks kodlarında parantez içerisindeki rakamlar ön emülsiyondan kütlece % ne kadar alındığını belirtir şekilde verilmiştir. Örneğin, çekirdek miktarının ön emülsiyonun %5'i olduğu durumda lateks koduna (5) ibaresi konulmuştur. Çekirdek

ilavesi sonrası reaktör 400 rpm'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra açık mavi renk oluşumu çekirdek oluşumunun gerçekleştiğine delildir (Chen, vd., 2015). Daha sonra, kalan başlatıcı çözeltisi reaktörün bir boynundan ve kalan ön emülsiyon çözeltisi ise peristaltik pompa ile reaktörün diğer bir boynundan 80 °C'de azot atmosferinde 3 saat boyunca reaktöre beslenmiştir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra sistem 80 °C'de 1 saat daha karıştırılmış ve sirkülatörlü su ile 30 °C'ye kadar soğutulmuştur. Optimum proses koşulları belirlenirken, üç farklı parametrenin etkisi araştırılmıştır. Bunlar; ön emülsiyondaki monomer oranları, çekirdek miktarı (%2,5-10), yüzey aktif madde miktarıdır (SLS %0,5-3). Bu amaç için hazırlanan tüm SAC latekslerinin monomer oranları Çizelge 3.2'de verilmektedir. Ek olarak, filmler latekslerin belirli bir miktarının standart boyutta bir cam şablona dökülmesi ve suyun 40 °C'de fırında ve daha sonra oda sıcaklığında buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir.

DVB katkılı türevlerin hazırlanmasında yukarıda detaylı olarak verilen yöntem uygulanmıştır. Fakat DVB içeriği ön emülsiyon çözeltisine en başta değil çekirdek ilavesi sonrasında eklenmiştir. Çekirdek miktarı ön emülsiyonun kütlece %5'i ve %2,5 olarak sabit tutulup DVB katkısı toplam monomer kütlelerinin %0,5, %1, %1,5, %2'si olacak şekilde iki farklı seri lateks hazırlanmıştır.

Çizelge 3.2. Hazırlanan SAC latekslerinin ağırlıkça % monomer oranları.

Lateks	BA (%)	Sty (%)	AAc (%)	DVB (%)
SAC1(5)	30	68	2	0
SAC2(2.5/5/7.5/10)	54	44	2	0
SAC3(5)	59	39	2	0
SAC4(5)	68	30	2	0
SAC2(5)DVB0.5	53.5	44	2	0.5
SAC2(5)-DVB1	53	44	2	1
SAC2(5)-DVB1.5	52.5	44	2	1.5
SAC2(5)-DVB2	52	44	2	2

3.3. Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri, Aletler ve Cihazlar

3.3.1. Latekslerin karakterizasyonu

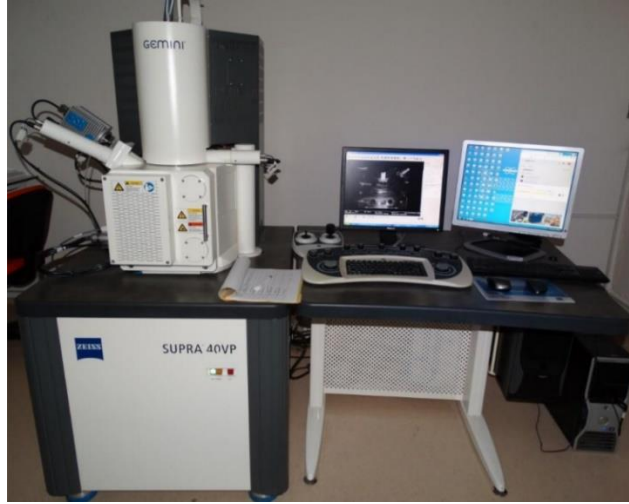
% dönüşüm oranının (polimerizasyon verimi) belirlenmesi, elde edilen SAC latekslerden belli miktarlarda hassas terazide tartılarak etüvde 100 °C kurutma ardından elde edilen yeni tartım arasındaki farktan gravimetrik analiz yöntemi ile deneysel katı madde miktarları yüzde olarak belirlenmiştir (% KM). Emülsiyon içeriğinde başlangıçta yer alan bileşenlerin ağırlıkça % oranları kullanılarak hesaplanan teorik katı madde miktarları (% TKM) bilindiğinden % Verim = $(KM/TKM) \times 100$ eşitliği kullanılarak her bir kopolimerleşme reaksiyonunun verimi hesaplanmıştır.

Abbe Refraktometresi ile kırılma indisleri belirlenen SAC emülsiyonların boyut dağılımları Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan MALVERN Nano-ZS Zeta Potentiometer (Şekil 3.2) ile belirlendi. Bu amaçla emülsiyonlar saf su ile 1:1 oranlarında seyreltilerek (1 ml lateks, 1 ml su) boyut dağılım grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 3.2. MALVERN Nano-ZS Zeta Potentiometer cihazı.

Hazırladığımız SAC latekslerinin ve DVB katkılı türevlerinin SEM görüntüleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan ZEISS Supra 40 VP marka (Şekil 3.3) cihazda elde edildi. Yapışkan karbon filmler üzerine 1'er damla lateks damlatılarak vakum ve Au/Pd kaplama işlemi ardından elde edilen görüntülerde lateks kürecikleri oldukça kararlı şekilde gözlemlendi.



Şekil 3.3. ZEISS Supra 40 VP SEM cihazı.



Şekil 3.4. Rhopoint MFFT 90 cihazı.

Latekslerin minimum film oluşturma sıcaklıkları (MFFT) Rhopoint MFFT 90 cihazı (Şekil 3.4) ile Dyo-İzmir firması tarafından belirlendi. MFFT değerinin belirlenmesi için standart test, ASTM D 2354 ve ISO 2115 gibi standartlarda belirtildiği gibi bir MFFT-BAR kullanılmasını içerir. Rhopoint cihazının tasarımı doğrudan bu standartlara dayanır.

3.3.2. Lateks filmlerinin karakterizasyonu

Lateks filmlerinin infrared spektrumları, Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Spectrum-100 FTIR spektrometresi ile $4000-450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları çözücü olarak aseton-d₆ kullanılmak üzere Oxford-NMR300 spektrometresinde kaydedildi.

Termal gravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTG) eğrileri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG cihazı (Şekil 3.5.) ile azot atmosferinde $10-1000\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızı ile ısıtılarak elde edilmiştir.



Şekil 3.5.EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG cihazı.

Lateks filmlerinin DSC eğrileri, Şekil 3.6'te görünen Perkin Elmer DSC 6000 cihazıyla azot atmosferinde $-50-100\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında ($10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızı ile) Dyo-İzmir firması tarafından belirlendi



Şekil 3.6.Perkin Elmer DSC 6000 cihazı.

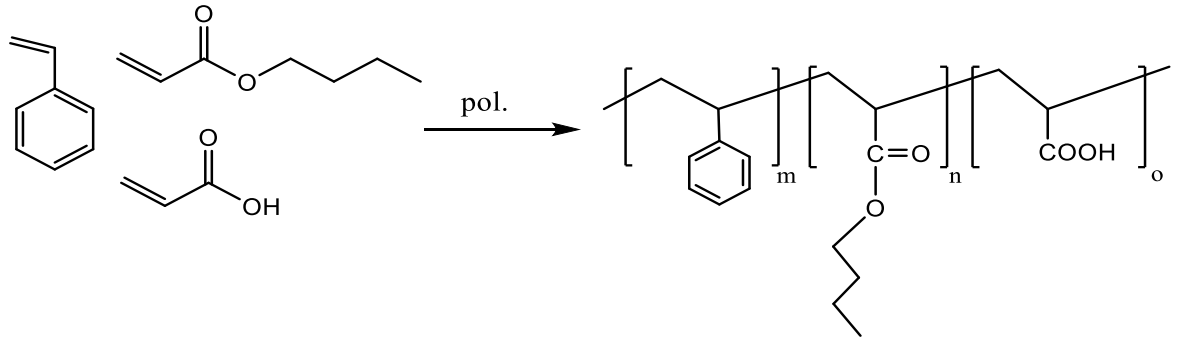
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SAC Latekslerinin Hazırlanmasında Proses Değişkenlerinin Optimizasyonu

SAC latekslerin hazırlanmasında yarı kesikli çekirdekli (seeded) emülsiyon polimerleşme yöntemi kullanılmıştır. Latekslerin hazırlanmasında kullanılan genel sentez yöntemi daha önce farklı çalışmalar için verilmiş birkaç prosedür modifiye edilerek belirlenmiştir (Liu, vd., 2017; Nuasaen ve Tangboriboonrat, 2013; Zhang, vd., 2004). Sentez reaksiyonu Şekil 4.1’de görülmektedir. Yarı kesikli proseste reaktöre besleme susuz monomer ilavesi veya ön emülsiyon halinde ilave olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Organik-sever karakterli stiren monomerleri ile daha su-sever karakterli akrilik monomerlerinin sudaki çözünürlükleri farklı olduğundan besleme ön emülsiyon şeklinde yapılmıştır. Böylece, monomerlerin reaktöre homojen şekilde aktarılması ve tanecik boyut dağılımının kontrolü sağlanmıştır. Ayrıca kullanılan bu yöntem ile reaksiyon ısısının kontrol edilmesine de olanak sağlamıştır.

Bu çalışmada BA, Sty, AAc monomerleri ve SLS yüzey aktif maddesi kullanılmıştır. Yumuşak (BA) ve sert (Sty) monomerlerinin oranı değiştirilerek, kaplamanın film oluşumu, mekanik özellikleri ve viskozitesi kontrol edilmektedir. Stiren ilavesi ile kopolimerin hidrofobikliğindeki artış lateks taneciklerinin su geçirgenliğinde azalmaya neden olur. Bu durum karboksilik grupların daha az iyonlaşmasına ve taneciklerin daha az şişmesine neden olur. Sonuç olarak, taneciklerin etkin hidrodinamik hacmi ve viskozitesi azalır (Quadrat, vd., 2005). AAc veya metakrilik asit (MAA) gibi az miktarda karboksilik monomerlerin emülsiyon polimerine dahil edilmesi sanayide yaygın bir uygulamadır. Lateks tanecik yüzeyine absorbe olmuş karboksil grubu, kaplama ve yapıştırıcı uygulamalarında koloidal kararlılığı ve yapışma özelliklerini artırır (Chern ve Sheu, 2001). Anyonik yüzey aktif maddeler ise akrilik lateksleri elektrostatik olarak kararlı hale getirir (Amalyy, 1998).

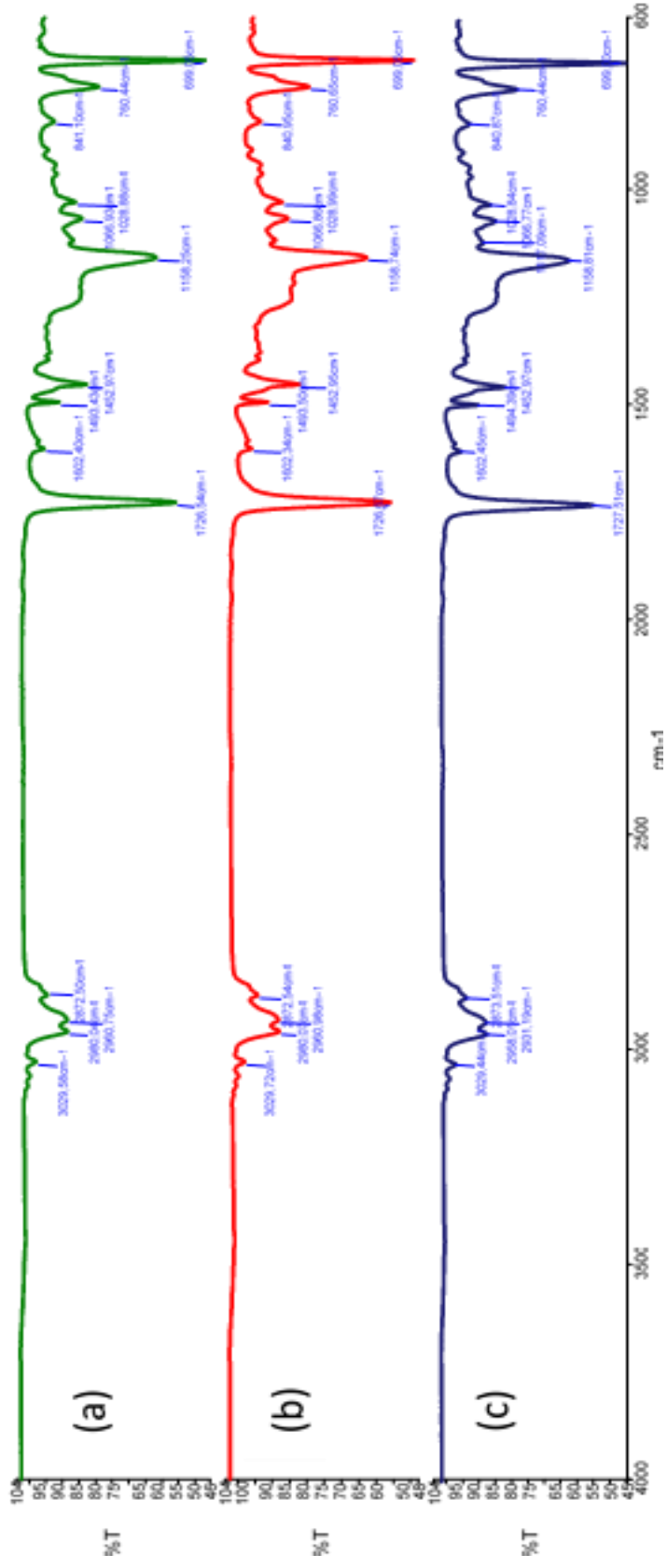
Sentez çalışmalarında ilk olarak Sty: BA: AAc lateks hazırlanması üzerine farklı proses değişkenlerinin etkileri incelenmiştir. Bu amaçla polimerizasyon reçetesi (i) monomer oranları, (ii) çekirdek miktarı (%2,5-10) ve (iii) yüzey aktif madde miktarı (%0,5-3) değiştirilerek tekrarlanmıştır. Hazırlanan latekslerin dönüşüm oranlarının %75-100 aralığında oldukları belirlenmiştir.



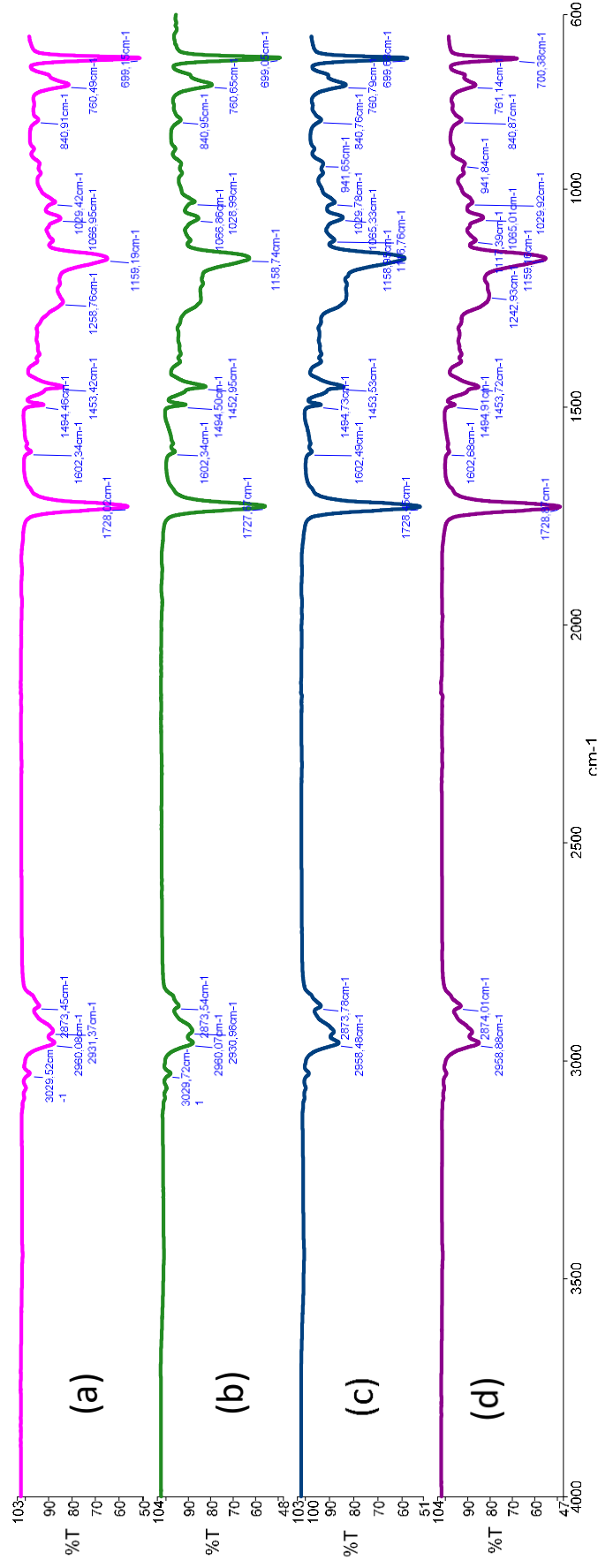
Şekil 4.1.Stiren-bütül akrilat-akrilik asit kopolimerinin sentezi.

4.1.1. SAC latekslerin spektroskopik bulgularının değerlendirilmesi

Lateks filmlerinin ATR-IR spektrumları, tüm monomerlerin kopolimerizasyon reaksiyonuna katıldığını göstermektedir. IR spektrumlarında $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde COOH grubuna ait OH titreşim bandı gözlenmemiştir. OH titreşim bandının gözlenmemesi ortamda COO^- grubunun varlığına işaret etmektedir (Şekil 4.2). Aromatik C-H gerilmesi 3029 cm^{-1} , alifatik C-H gerilmeleri $2960, 2980, 2872\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $1602, 1493, 1452\text{ cm}^{-1}$ pikleri aromatik C=C gerilmelerine karşılık gelir ve yapıda Sty bulunduğunun kanıtıdır. AAc (1705 cm^{-1}) ile BA ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) -COO- karbonil gruplarına ait gerilme titreşimleri çakışarak 1726 cm^{-1} de şiddetli geniş (bozulmuş) bir band olarak gözlenmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi çekirdek miktarındaki değişme bandların titreşim frekanslarında herhangi bir değişime neden olmamıştır. Monomer miktarı etkisi BA/Sty (w/w) % olarak sırasıyla 30/68, 54/44, 59/39, 68/30 oranlarında çalışılmıştır. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi 3029 cm^{-1} 'deki aromatik C-H gerilmesinin şiddeti Sty miktarının azalmasıyla azalmıştır. Aynı zamanda 700 ve 760 cm^{-1} civarında gelen aromatik C-H eğilmelerine ait titreşim frekanslarının şiddetlerinde de azalma olduğu gözlenmiştir. 1726 cm^{-1} 'de AAc ile BA'nın -COO- karbonil gruplarına ait çakışarak gözlenen gerilme titreşiminin ise BA oranının artması ile band şiddetinde artış olduğu gözlenmiştir.

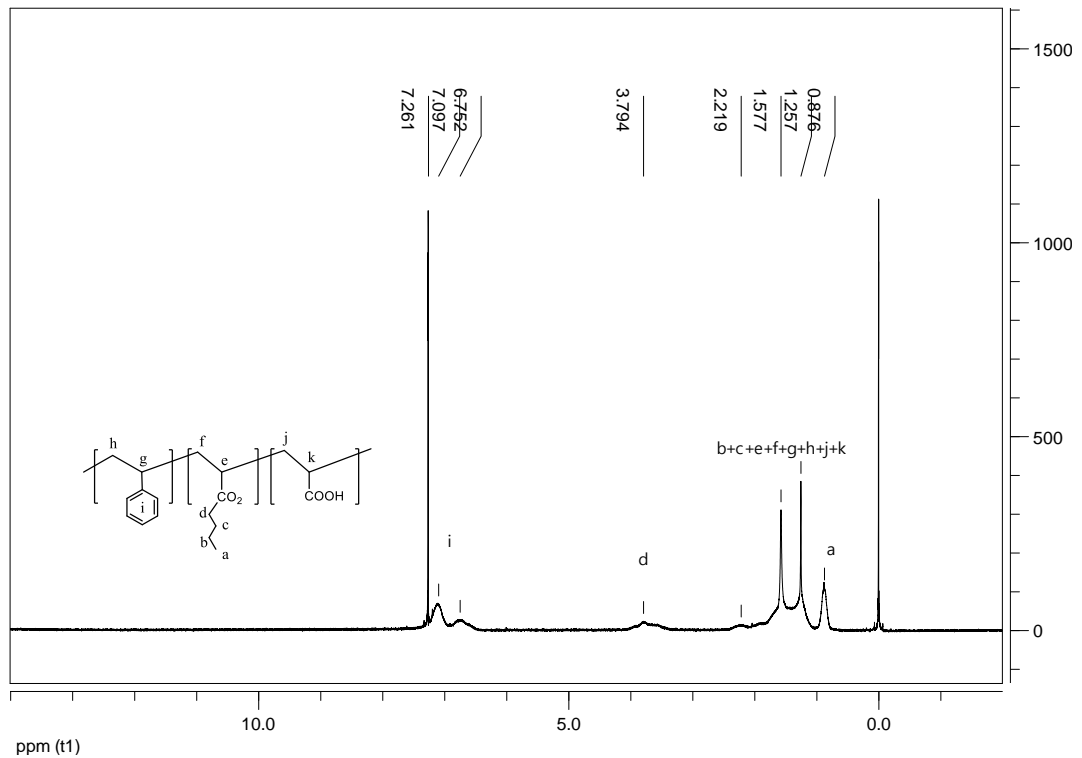


Şekil 4.2. Farklı çekirdek miktarlarıyla hazırlanan SAC2 lateks filmlerinin ATR-IR spektrumları; (a)-SAC2(2.5), (b)-SAC2(5), (c)-SAC2(7.5).



Şekil 4.3. Monomer oranı değiştirilerek hazırlanan SAC lateks filmlerinin ATR-FTIR spektrumları: (a) SAC1(5), (b) SAC2(5), (c) SAC3(5), (d) SAC4(5).

Şekil 4.4'de SAC2 (5) lateksinin kloroform- d_3 'de kaydedilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumu gösterilmiştir. Yapıdaki protonların pik atamaları, spektrumda verilmiştir. Şekil 4.4'de gösterildiği gibi, polimer içindeki Sty birimlerinin fenil grupları $\sim 6.75\text{-}7.26$ ppm'de bulunur. Polimerdeki BA birimlerine ait $-\text{OCH}_2-$ grubu ise $\sim 3,79$ ppm'de gözlenmiştir (Stéphane ve Marc, 2016). $0.87\text{-}2.21$ ppm aralığındaki çoklu pikler polimer omurgasındaki protonlar ile BA'nın $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ birimine ait protonlara karşılık gelmektedir. AAc'deki $-\text{OH}$ proton çözücü ile dötöryum değişimi sebebiyle gözlenmemiştir (Shimou vd., 2006). Bu sonuçlar, tüm monomerlerin beklendiği gibi kopolimer zincirinde bulunduğunu göstermektedir.

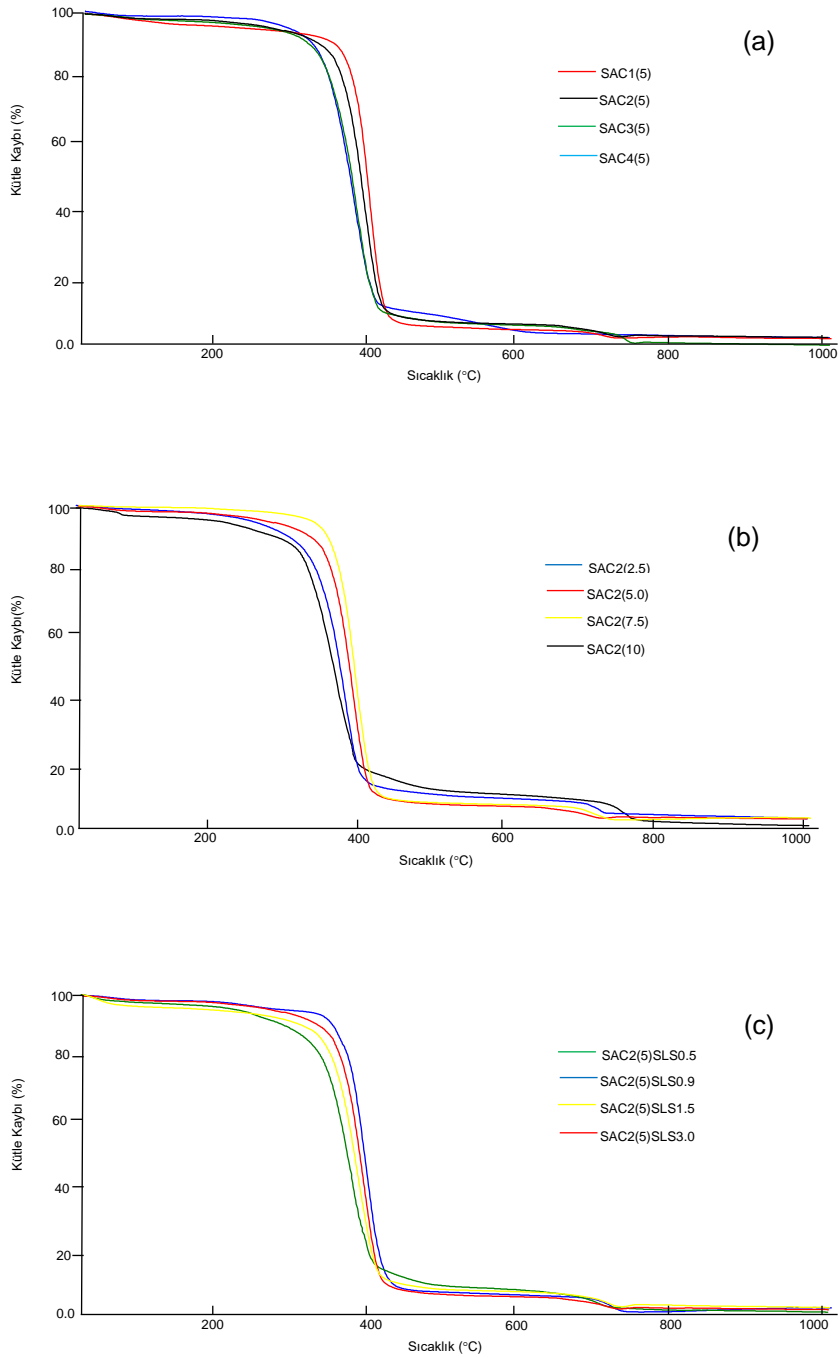


Şekil 4.4. SAC2(5) lateks filminin kloroform- d_3 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.1.2. SAC Lateks filmlerinin termal davranışları üzerine proses değişkenlerinin etkisi

Proses değişkenlerinin lateks filmlerinin termal davranışları, bozunma sıcaklıkları ve termal kararlılıkları üzerine etkileri Şekil 4.5. ve Çizelge 4.1-4.3'de verilmiştir. Çizelge'de görüldüğü gibi hazırlanan Sty/BA/AAC lateks filmleri genellikle $\sim 30\text{-}150$ °C aralığında su kaybını takip eden $\sim 150\text{-}800$ °C aralığında iki aşamalı bozunma davranışı göstermektedir. Gözlenen birinci bozunma basamağında en büyük kütle kaybı bozunma

(~600 °C civarında tamamlanmaktadır) kopolimer zincirindeki parçalanmalara, ester bağlarının kırılmasına karşılık gelir (Podkoscielna ve Worzakowska, 2010). Buna karşılık 600-800 °C bölgesinde ise kopolimer toplu olarak bozunmakta, oksidasyon ve ardından karbonlaşma (charcoal) oluşumu gerçekleşmektedir (Naghash, vd., 2007).



Şekil 4.5. Lateks filmlerinin azot atmosferinde kaydedilmiş TG eğrileri; a) monomer oranlarına b) çekirdek miktarına c) yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak.

Lateks taneciklerinin termal kararlılığı bir dizi sıcaklık ile tanımlanmıştır: T_{10} (ilk kütlenin %10'unun kayb olduğu sıcaklık), T_{50} (ilk kütlenin %50'sinin kaybedildiği sıcaklık), T_{max} (termal bozunmanın maksimum hızda olduğu sıcaklık) ve $(dw / dt)_{maks.}$ (T_{max} 'taki kütle kayıp hızı).

T_{10} ve T_{50} değerleri dikkate alınarak monomer oranı değişimi incelendiğinde (Çizelge 4.1) BA oranı arttıkça lateksin ısıl kararlılığının azaldığı belirlenmiştir. BA oranı %30'dan (SAC1(5)) %68'e (SAC4(5)) çıkarıldığında ve aynı oranlarda Sty (sert monomer) miktarı azaltıldığında ısıl kararlılık ~30 °C azalmaktadır. Sty/BA/AAC monomer oranları 44:54:2 şeklinde sabit kalmak koşuluyla (SAC2) çekirdek miktarı ön emülsiyonun %2,5'i olacak şekilde başlanıp artırılarak hazırlanan latekslerde çekirdek miktarı arttıkça lateksin ısıl kararlılığında artış gözlenmekte fakat %7,5'dan sonra bir miktar azalma olmaktadır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.1. Lateks filmlerinin monomer oranlarına bağlı olarak bozunma sıcaklıkları.

Lateks	T_{max} (°C)	Bozunma Hızı (%/dak)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)
	75	0.37		
SAC1(5)	404	23.18	357	399
	712	0.042		
	71	0.32		
SAC2(5)	405	18.66	332	384
	716	0.72		
	95	0.36		
SAC3(5)	388	15.81	329	381
	676	0.33		
	47	0.36		
SAC4(5)	385	15.60	328	378
	555	0.52		

Çizelge 4.2. Lateks filmlerinin çekirdek miktarına bağlı olarak bozunma sıcaklıkları.

Lateks	T _{max} (°C)	Bozunma Hızı (%/dak)	T _{%10} (°C)	T _{%50} (°C)
SAC2(2.5)	67	0.20	314	382
	388	15.14		
	834	0.76		
SAC2(5)	71	0.32	332	384
	405	18.66		
	716	0.72		
SAC2(7.5)	55	0.21	360	396
	401	21.21		
	740	0.83		
SAC2(10)	86	1.20	295	369
	377	19.8		
	795	1.30		

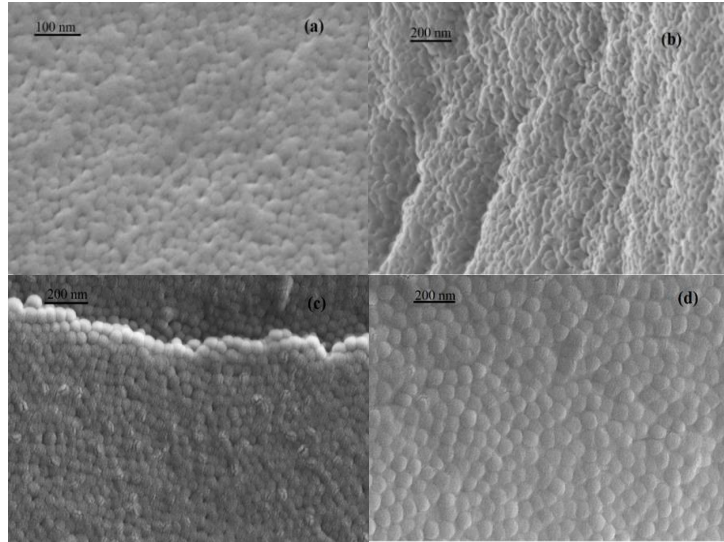
Yüzey aktif madde konsantrasyonundaki değişimin termal kararlılık üzerine etkisi araştırılırken Sty:BA:AAc monomer oranları 44:54:2 şeklinde, çekirdek miktarı ise ön emülsiyonun %5'i olacak şekilde sabit kalmak koşuluyla (SAC2(5)) yüzey aktif madde SLS miktarı toplam monomer kütlelerinin 0,5%'i ile %3'ü arasında değiştirilerek bir seri lateks hazırlanmıştır. Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi termal kararlılık %0,9 SLS > 3% SLS > 1,5% SLS > 0,5% SLS sırasında azalmaktadır. SLS için literatürde kritik misel konsantrasyonu değeri CMC=%0,045 olarak verilmiştir. Yüzey aktif madde oranı en düşük olan SAC2(5) SLS0.5 lateksinde yüzey aktif madde konsantrasyonu %0,45 (sırasıyla diğer değerler: %0,81, %1,35, %2,7) kadardır. Bu durumda tüm latekslerde kararlı miseller oluşmuştur. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça oluşan lateks filmlerinin termal kararlılığında düzenli olmamakla birlikte bir artış gözlenmiştir. Artan SLS miktarı ile birlikte daha kararlı tanecikler oluşmuş ve termal kararlılık bir miktar artmıştır. Diğer yandan SLS miktarı toplam monomer kütlelerinin %0,9'u olacak şekilde ayarlandığında termal olarak en kararlı lateks filmlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu sebeple diğer çalışmalarda bu konsantrasyon tercih edilmiştir.

Çizelge 4.3. Lateks filmlerinin yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak bozunma sıcaklıkları.

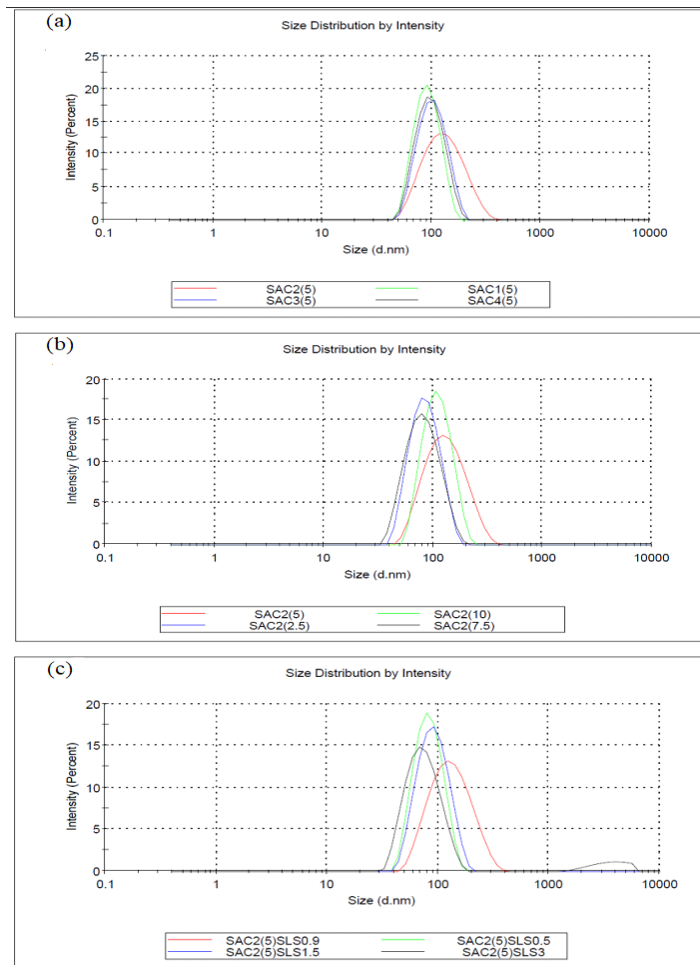
Lateks	T _{max} (°C)	Bozunma Hızı (%/dak)	T _{%10} (°C)	T _{%50} (°C)
	48	0.67		
SAC2(5)SLS0.5	383	15.37	277	377
	705	1.08		
	71	0.32		
SAC2(5)SLS0.9	405	18.66	332	384
	716	0.72		
	54	0.85		
SAC2(5)SLS1.5	392	16.31	306	384
	718	1.1		
	80	0.34		
SAC2(5)SLS3	403	19.85	327	383
	719	1.4		

4.1.3. SAC Latekslerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), minimum film oluşum sıcaklığı (MFFT) ve tanecik büyüklüğü verileri üzerine proses değişkenlerinin etkisi

Hazırlanan latekslerin morfolojik yapıları ortalama tanecik boyutları ve boyut dağılımları SEM ve Zetasizer (DLS) cihazları ile belirlenmiş ve elde edilen veriler Çizelge 4.4-6'da sunulmuştur. Her iki teknikte elde edilen ortalama tanecik büyüklükleri birbirine uyum içerisindedir. Şekil 4.6'te görüldüğü gibi elde edilen SEM görüntülerinde lateks kürecikleri oldukça kararlı şekilde gözlenebilmiştir. Hazırlanmasından yaklaşık 6 ay sonra elde edilen bu görüntüler latekslerin uzun müddet kararlı kalabildiğini bir başka deyişle raf ömürlerinin uzun olduğunu göstermektedir. Şekil 4.7'de proses değişkenlerinin SAC latekslerinin ortalama tanecik dağılımları üzerine etkisi görülmektedir. Çizelge 4.4.-6'da görüldüğü gibi DLS verilerine göre, hazırlanan latekslerin ortalama tanecik çapları 75-120 nm aralığında değişmektedir.



Şekil 4.6. Bazı SAC latekslerine ait SEM görüntüleri; (a) SAC2(2.5), (b) SAC2(5), (c) SAC1(5), (d) SAC3(5).



Şekil 4.7. Proses değişkenlerinin (a; monomer oranları b; çekirdek miktarı c; yüzey aktif madde miktarı) SAC2 latekslerinin ortalama tanecik büyüklüğü ve dağılımları üzerine etkisi.

Yüzey aktif maddeler, emülsiyonun kararlılığı, tanecik oluşumu, polimerizasyon hızı ve latekslerin tanecik büyüklüğü dağılımı gibi özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu için emülsiyon polimerizasyonunda önemli bir rol oynar. Yüzey aktif maddeleri, elde edilen emülsiyondan uzaklaştırmak zordur. Bu sebeple lateks filmlerinde hala yüzey aktif madde mevcuttur. Yüzey aktif madde içeriği az olduğunda, kritik misel konsantrasyonuna erişemez ve bu, monomerlerin tamamen çözünmemesine neden olur. Dolayısıyla, monomerin bir kısmı, reaksiyona katılmak için misellere giremez. Bu durum dönüşüm oranının düşük olmasına neden olur. Ek olarak, emülsiyon polimerizasyonunun kararlılığı ve misel konsantrasyonu artan yüzey aktif madde miktarı ile artar. Böylece, artan reaktif merkez sayısı ile daha fazla taneciğin oluşumuna neden olur. Bununla birlikte, yüzey aktif madde miktarı çok fazla olduğunda lateks tanecikleri tamamen yüzey aktif madde ile kaplanacaktır. Bu durum serbest radikallerin lateks taneciklerinin içine girmesini zorlaştırarak dönüşüm oranını azaltır. Lateks oluşumunda yüzey aktif madde miktarı fazla ise lateks oluşumu yarı saydam mavi renk alırken, az ise süt beyazı olarak gözlemlenir. Lateksin oluşumunda gözlenen bu değişikliklere yüzey aktif madde miktarının tanecik boyutunu etkilemesi sebep olmaktadır. Yüzey aktif madde miktarı ile tanecik boyutu ters orantılı olarak değişmektedir (Chen, vd., 2015). Başlangıçta, yüzey aktif maddeler, su içinde mono-moleküler formda çözülür halde ortama eklenir. Ardından, ilave edilen yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonuna (CMC) ulaştığında misel yapıları oluşur. Monomoleküller ve miseller arasında dinamik denge kurulur. Çekirdek (Seed) emülsiyonunu hazırlamak için kullanılan monomer karışımı, sisteme yüklendiğinde karıştırılarak küçük damlalara dağıtılır. Yüzey aktif maddelerin bir kısmı, damla yüzeyine absorbe olur ve mono-moleküler katman oluşturur. Yüzey aktif maddelerin suda çözünür bölümleri, onları su fazında kararlı bir şekilde dağıtmak için monomer damlalarının merkezine uzanır. Yüzey aktif madde miktarı arttıkça misel sayısı da artar. Bu nedenle monomer damlasının ve elde edilen çekirdek (seed) emülsiyonunun tanecik büyüklüğü azalır (Xu, vd., 2017). Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi DLS ölçümlerine göre SLS miktarı %0,9 ila %3 arasında arttığında tanecik boyutunda beklenildiği gibi bir düşüş gözlenmiştir. Yüzey aktif madde miktarı %0,5 olduğunda ise ortamda yüzey aktif maddelerin çok yetersiz olması, monomerin suda çözünmemesine ve oluşan misellerin monomerle şişerek yeterli büyüklüğe ulaşmamasına sebep olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 4.4. SAC latekslerinin yüzey aktif madde miktarına göre ortalama tanecik büyüklüğü değerleri.

Lateks	Ortalama Tanecik		PDI
	Büyüklüğü (nm)		
	SEM	DLS	
SAC2(5)SLS0.5	87	78.25	0.014
SAC2(5)SLS0.9	110	118.30	0.150
SAC2(5)SLS1.5	83	85.16	0.073
SAC2(5)SLS3	72	75.18	0.236

Bütil akrilat ve metil metakrilat (MMA) kopolimerlerinde lateks tanecik boyutunun BA miktarı ile arttığı bulunmuştur (Chen, vd., 2015). Bu durum BA miktarı arttıkça yumuşak viskozitede artışa bağlı olarak lateks tanecikleri arasında kaynaşmada artış ve daha büyük boyutlu lateks taneciklerinin oluşumu ile açıklanmıştır. Bir başka çalışmada ise tanecik büyüklüğü değişen monomer oranlarının çekirdeklenme mekanizmasını etkilemesi ile açıklanmıştır (Yamak, 2012). Suda çözünür monomer (örneğin BA) oranındaki artışın misel içi çekirdeklenmenin yanında homojen çekirdeklenmenin de oluşmasına ve buna bağlı olarak çok sayıda fakat küçük boyutlu taneciklerin oluşmasına sebep olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada monomer olarak Sty ve BA oranlarının tanecik boyutu üzerine etkisi ilk defa çalışılmıştır. Sty suda çözünmeyen, BA ise suda çözenen-yumuşak bir monomerdir. Yukarıda bahsedilen iki yaklaşım da göz önünde bulundurulduğunda tanecik boyutu üzerine birbirine ters yönde etkileyen iki faktör aynı anda değiştiğinden Çizelge 4.5-6'da görüldüğü gibi boyutta düzenli bir artma ya da azalma gözlenmemiş oluşu beklenen bir durumdur. Ayrıca tanecik boyutunun sıcaklık, karıştırma hızı, yüzey aktif madde oranı gibi ortam faktörlerinden daha çok etkilendiği bilinmektedir (Xu, vd., 2017; Chen, vd., 2015).

Çizelge 4.5. SAC latekslerinin monomer oranına göre ortalama tanecik büyüklüğü değerleri.

Lateks	Ortalama Tanecik Büyüklüğü (nm)		PDI
	SEM	DLS	
SAC1(5)	80	87.43	0.054
SAC2(5)	110	118.30	0.150
SAC3(5)	95	97.03	0.064
SAC4(5)	--	92.64	0.075

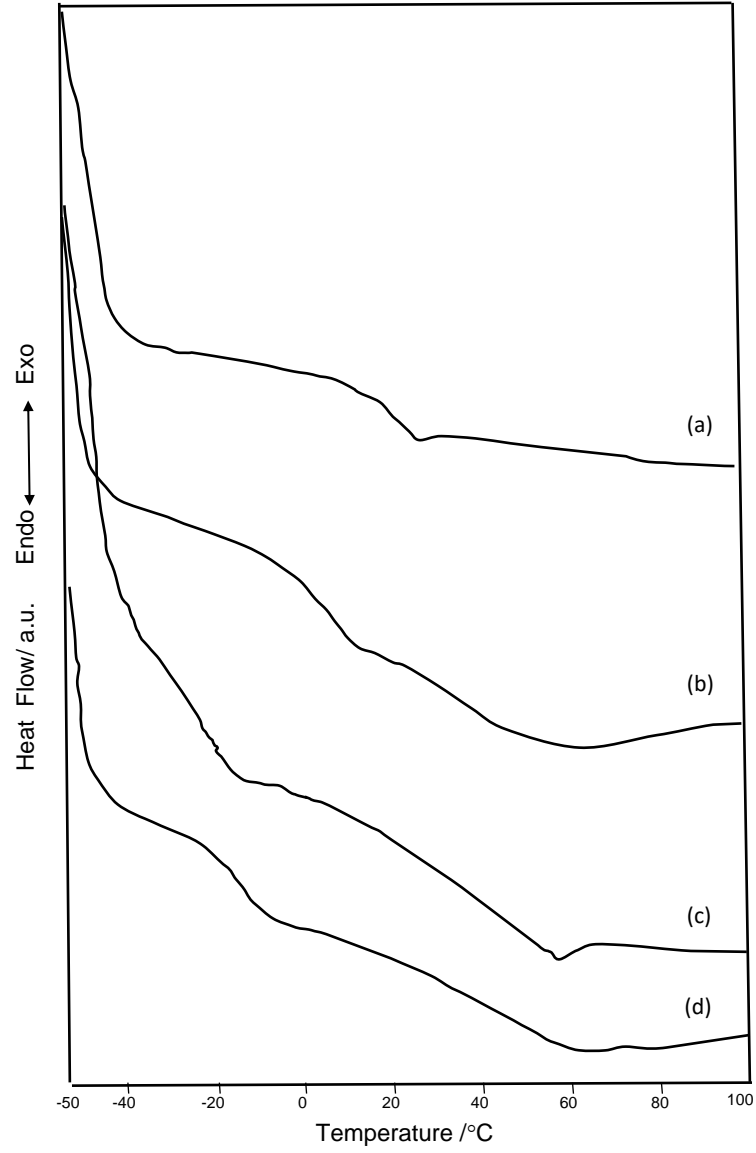
Çizelge 4.6. SAC latekslerinin çekirdek miktarına göre ortalama tanecik büyüklüğü değerleri

Lateks	Ortalama Büyüklüğü (nm)		PDI
	SEM	DLS	
SAC2(2.5)	68	79.78	0.076
SAC2(5)	110	118.30	0.150
SAC2(7.5)	--	75.49	0.100
SAC2(10)	--	103.90	0.068

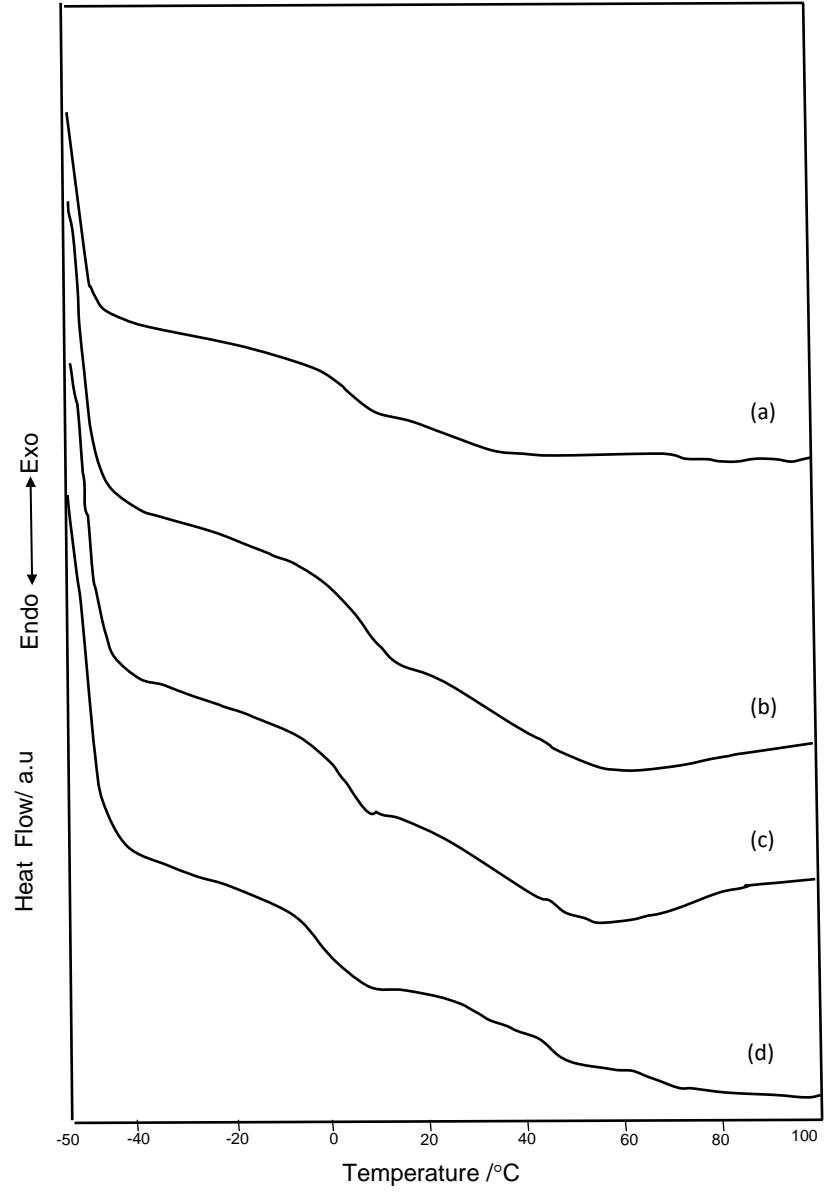
Sanayide su bazlı akrilik kaplamaların pratik uygulamalar için uygunlukları belirlenirken öncelikle camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve minimum film oluşturma sıcaklıkları (MFFT) test edilmektedir. Lateks çözeltileri kullanılarak sürekli bir film oluşturulamayan minimum sıcaklık değerine minimum film oluşturma sıcaklığı (MFFT) adı verilir. Düşük MFFT'li polimerler yumuşaktır ve oldukça kolay film oluştururlar. Fakat bu yumuşaklıklarından dolayı iyi bir kararlılığa sahip değildirler. Endüstriyel standartlarda iyi bir ürün performansı elde etmek için, boya bağlayıcı akrilik latekslerin MFFT değerinin yaklaşık 0-20 °C aralığında olması hatta 0 °C'den düşük olması tercih edilir (Lambourne ve Strivens, 1999). Ayrıca boyanın uygulandığı ortam sıcaklığının MFFT değerinin yaklaşık 6°C altında olması istenir. Çünkü bu durumda yavaş kuruma gerçekleşir ve kaplamada çatlaklar ya da pudralı görünüm gibi kusurlar oluşmaz (Stewarda, vd., 2000). Latekslerde film oluşumunu kolaylaştırmak, yani MFFT değerini düşürebilmek için kaynaştırıcı çözücüler (örneğin tksanol) ilave edilir. Fakat istenen, çözücü miktarını çok azaltmak ya da hiç kullanılmamasını sağlamaktır. Bunun için kendi kendine kaynaşabilen hiç (ya da %1'den az) kaynaştırıcıya ihtiyaç duymayan

polimerlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Örneğin PHA-polihidroksialkanoatlar. MFFT ve T_g değerleri birbirleriyle yakından ilişkilidir. T_g , nispeten sert ya da kırılğan polimerin kauçuğa dönüştüğü sıcaklık olarak tanımlanır (Tyler, 2004). Endüstriyel boya bağlayıcı akrilik lateksler için oda sıcaklığı civarlarında yaklaşık T_g 10-20 °C aralığı idealdir. Farklı bir kaynaktan ise pigment baskı bağlayıcılar için, T_g 'nin -40°C (yumuşak) ile +15°C (sert) arasında değiştiği bildirilmiştir (Abd El-Ghaffar vd., 2014). Oda şartlarının çok altında yapışkanimsi (sticky), üzerinde ise sert (kırılğan) olmaları sebebiyle uygulama zorluğu oluşturmaktadırlar (Özdamar, 2016). Polimerlerde çapraz bağ varsa bağ dönmesi zorlaşır ve T_g artar. Dallenma varsa hacim artar, yoğunluk azalır ve T_g azalır (Saçak, 2008).

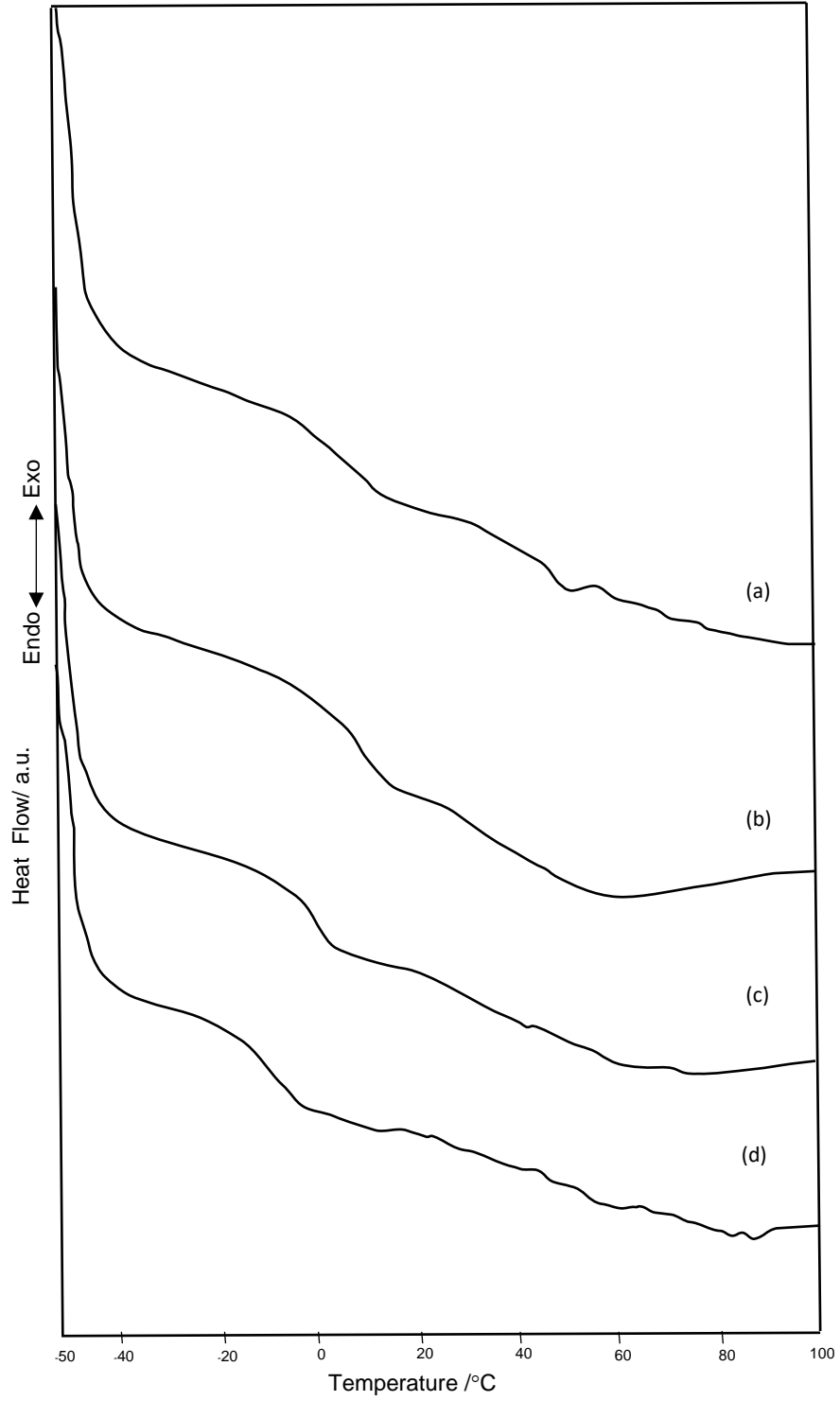
Hazırlanan SAC lateks filmlerinin DSC eğrilerin monomer oranlarına, çekirdek miktarına ve yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak değişimleri sırasıyla Şekil 4.8-10'de görülmektedir.



Şekil 4.8. Lateks filmlerinin DSC eğrilerinin monomer oranlarına bağlı olarak değişimi; (a) SAC1(5), (b) SAC2(5), (c) SAC3(5), (d) SAC4(5).



Şekil 4.9. Lateks filmlerinin DSC eğrilerinin çekirdek miktarına bağlı olarak değişimi; (a) SAC2(2.5), (b) SAC2(5), (c) SAC2(7.5), (d) SAC2(10).



Şekil 4.10. Lateks filmlerinin DSC eğrilerinin yüzey aktif madde oranı ve cinsine bağlı olarak değişimi; (a) SAC2(5)SLS0.5 (b) SAC2(5)SLS0.9, (c) SAC2(5)SLS1.5 (d) SAC2(5)SLS3.

Hazırlanan latekslerin teorik $T_{g,mix}$ değerleri homopolimerlerinin T_{gi} değerleri (Sty= +105 °C, BA= -54 °C, AAc= +105 °C) kullanılarak Fox eşitliğinden (Eşitlik 2.3) hesaplanmış olup Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. SAC latekslerinin monomer oranlarına göre T_g , MFFT değerleri.

Lateks	T_g (°C)		MFFT (°C)
	Teorik*	Deneysel	
SAC1(5)	37.4	31.5	26.3
SAC2(5)	-1.4	7.5	5.0
SAC3(5)	-8.4	-5.6	1
SAC4(5)	-19.9	-19.8	1

*Fox eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Fox, 1956).

Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi monomer oranları değiştirilerek hazırlanan lateks serilerinde yumuşak monomer BA oranı arttıkça T_g değerleri azalmaktadır. BA oranı %30 olan SAC1(5) lateks filminin T_g değeri 31.5 °C iken, %68 BA içeren SAC4(5) lateks filminde T_g değeri -19.8 °C’dir. MFFT değerleri de T_g ile paralel olarak 26.3 °C’den 1 °C’ye düşmüştür. Ayrıca deneysel değerlerin Fox eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle büyük ölçüde uyum içindedir. Bu sonuç SAC lateksinin başarıyla hazırlandığını göstermektedir. Pratik uygulamalar için SAC latekslerden beklenen ideal T_g ve MFFT aralığına SAC2(5) lateksinin en uygun olduğu görülmektedir.

Çekirdek miktarı %2,5’den %10’a artırılması ile T_g ve paralel olarak MFFT değerleri düzenli bir şekilde azalmaktadır (Çizelge 4.8). Örneğin, çekirdek oranı %2,5 olan SAC2(2.5) için $T_g=12,3$ °C, MFFT= 3,9 °C iken, çekirdek oranı %10 olan SAC2(10) için $T_g= -0,7$ °C, MFFT= 0 °C şeklinde ölçülmüştür. Düşük T_g değerleri, BA monomerinin, polimerizasyonun gerçekleştiği SLS miseli içerisine daha kolay taşınmasına işaret eder. Ayrıca, bu durum lateks çekirdeğinin çapındaki artışla da açıklanabilir. Çünkü, artan çekirdek yüzey alanı, SAC omurgasında çok sayıda BA’nın büyümesine neden olacaktır. Çekirdek miktarının etkisinin araştırıldığı bu seride %2,5 ve %5 çekirdek oranı ile hazırlanan SAC2(2.5) ve SAC2(5) ideal T_g ve MFFT değerlerini sağlamaktadır. Buna rağmen termal kararlılığının yüksek oluşu ve yapılan tekrarlarda

tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar vermesi sebebiyle SAC2(5) lateksinin optimum proses koşullarını en iyi sağladığı görölmektedir.

Çizelge 4.8. SAC latekslerinin çekirdek miktarına göre T_g , MFFT değerleri.

Lateks	T_g (°C)	MFFT (°C)
SAC2(2.5)	12.3	3.9
SAC2(5)	7.5	5.0
SAC2(7.5)	2.3	0.3
SAC2(10)	-0.7	0

SAC latekslerinin T_g değerleri artan SLS miktarı ile azalmıştır (Çizelge 4.9). Ön emülsiyonda % 0,5, 0,9, 1,5 ve 3 SLS varlığında SAC latekslerinin T_g değerleri 8,6, 7,5, -0,8 ve -9,7°C olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, SLS'nin monomerleri küçük damlacıklar halinde emülsifiye ettiğine ve polimerizasyon bölgesini sağlayan daha fazla misel oluşturduğuna işaret eder. SLS miktarı düşük olduğunda, yeterli miktarda misel oluşamaz ve bu durum monomerlerin tamamen emülsifiye edilmemesine neden olur. SLS miktarı arttıka elde edilen düşük T_g değerleri, Sty monomerlerinin SLS misellerinin içine girmesinin zorlaştığı, BA monomerleri için ise daha reaktif merkezlerin teşvik edildiği anlamına gelir. %0,9'luk yüzey aktif madde konsantrasyonunda SAC2(5) lateks filmi $T_g=7,5$, MFFT= 5,0°C değerlerini almaktadır. Termal kararlılık, T_g ve MFFT değerleri bir arada düşünöldüğünde endüstriyel uygulamalar için en ideal latekslerin % 0,9'luk SLS varlığında elde edildiği değerlendirilmiştir (Çizelge 4.9).

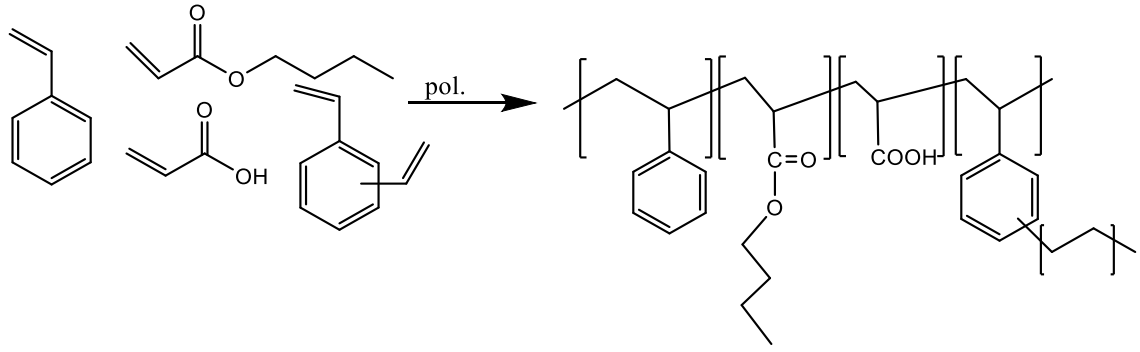
Çizelge 4.9. SAC latekslerinin yüzey aktif madde miktarına göre T_g , MFFT değerleri.

Lateks	T_g (°C)	MFFT (°C)
SAC2(5)SLS0.5	8.6	1
SAC2(5)SLS0.9	7.5	5.0
SAC2(5)SLS1.5	-0.8	0.3
SAC2(5)SLS3	-9.7	0.7

Proses Değişkenlerinin Optimizasyonu ilgili olarak yapılan çalışmaların sonuçları birarada değerlendirildiğinde sanayi uygulamalarındaki bağlayıcı akrilik latekslerden beklenen termal kararlılık, T_g , MFFT ve tanecik büyüklüğü değerlerini SAC(2)5SLS0.9 lateksi tarafından sağladığı belirlenmiştir.

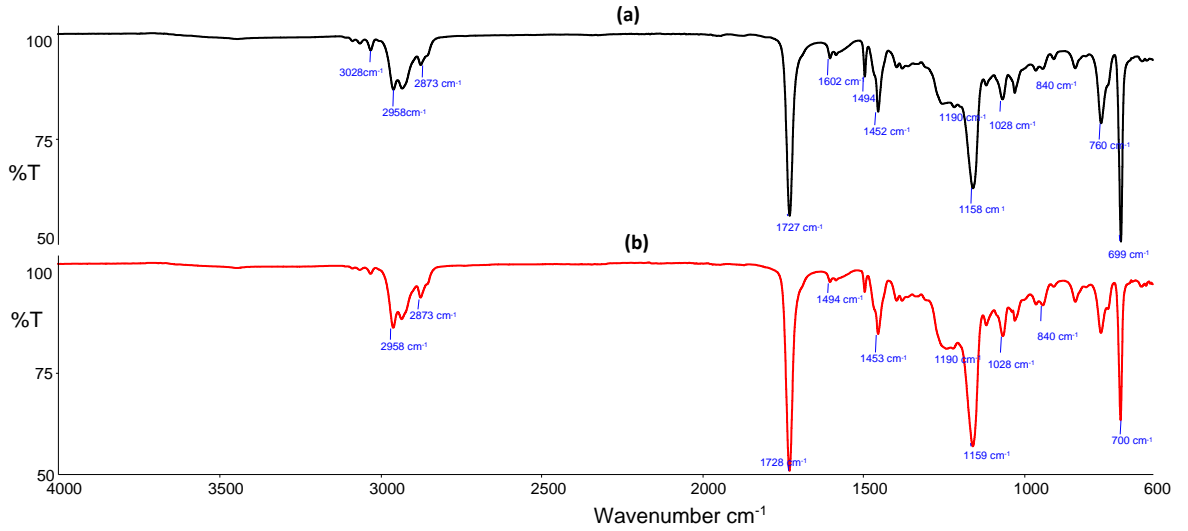
4.2. SAC'lerin Fizikokimyasal Özellikleri üzerine Çapraz bağlayıcı DVB Etkisinin İncelenmesi

Optimum koşulların belirlenmesi için gerçekleştirilen çalışma sonuçlarına göre sanayi uygulamalarındaki bağlayıcı akrilik latekslerden beklenen termal kararlılık, T_g , MFFT ve tanecik büyüklüğü değerlerinin SAC2(5)SLS0.9 lateksi ile sağlandığı görüldüğünden, çapraz bağlayıcı etkisinin araştırılmasına bu lateks üzerinden devam edilmiştir. SAC2 lateksinin çekirdek miktarı %2,5'u ve %5'i olacak şekilde ve DVB miktarı %0,5-%1-%1,5- ve %2 şeklinde değişmek üzere toplam 8 farklı lateks hazırlanmıştır. SAC2(2.5)DVB serisinde fiziksel parametrelerin DVB miktarına bağlı olarak düzenli bir değişim göstermediği tespit edilmiştir. Bu sebeple sadece SAC2(5)DVB serisine ait değerler aşağıda detaylı olarak tartışılmıştır. Şekil 4.11'da çalışılan polimerizasyon reaksiyonu görülmektedir. Hazırlanan lateksler için dönüşüm oranları %85-100 aralığında olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. DVB ile modifiye edilmiş stiren-butil akrilat-akrilik asit kopolimerinin polimerizasyon reaksiyonu.

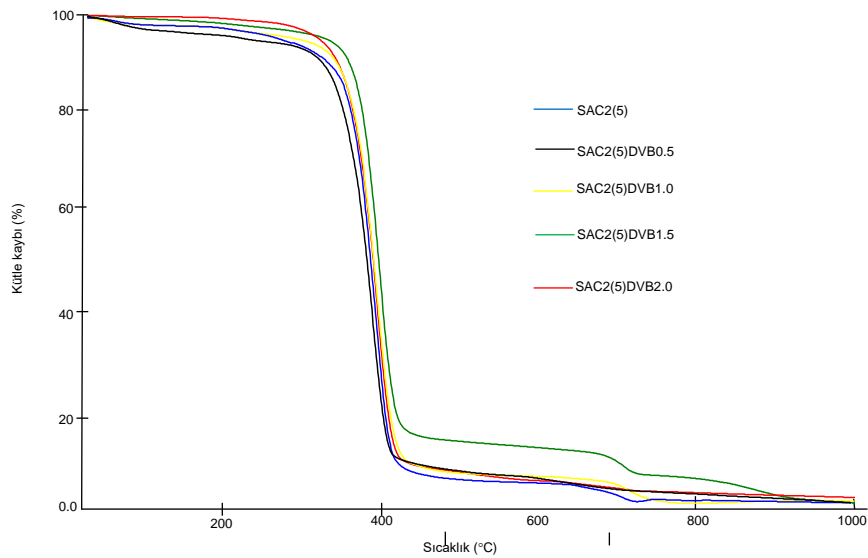
Çapraz bağlayıcı katkının SAC2(5) kopolimerinin moleküler yapısı üzerine etkisi ATR-IR spektrumları kaydedilerek araştırılmıştır. Şekil 4.11’de SAC2(5) lateks filminin ve toplam monomer miktarının kütlece %1’i oranında DVB ile kopolimerize edilmiş SAC2(5)DVB1 filminin karşılaştırmalı ATR-IR spektrumları görülmektedir. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi, lateks kopolimerlerindeki $-CH_3$ ve $-CH_2$ gruplarına ait alifatik C-H gerilme titreşim absorpsiyon bantları 2931 cm^{-1} , 2958 cm^{-1} ve 2873 cm^{-1} ’de gözlenmektedir. 1158 cm^{-1} ’deki bant, lateks yapıda ester grubunun C-O-C bağlarına ait gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Zhang vd. 2013; Inas vd. 2016). 3028 ve 699 cm^{-1} ’deki bantlar sırasıyla, fenil halkasına ait C-H gerilme ve C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerinin karakteristik bandlarıdır. 1602 , 1494 ve 1452 cm^{-1} ’deki bantlar, benzen halkasının C-C gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. Fenil halkasının aromatik C-H eğilmesine karşılık gelen 760 cm^{-1} ’deki bandın, DVB ile çapraz bağlanma işlemi sonucu yayvanlaştığı göze çarpmaktadır. AAc grubuna ait karakteristik C-O gerilme titreşim bandı 1190 cm^{-1} ’de gözlenmiştir (Inas vd. 2016). 1728 cm^{-1} ’deki şiddetli ve genişlemiş bant, AAc (1705 cm^{-1}) ve BA’nın (1730 cm^{-1}) üst üste çakışmış olan karbonil gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.12. SAC2(5) lateks filminin (a) karşılık gelen SAC2(5)DVB1 filmi (b) ile karşılaştırmalı olarak verilmiş ATR-IR spektrumları.

4.2.1. DVB çapraz bağlı SAC filmlerinin termal davranışlarının belirlenmesi

DVB katkısının SAC latekslerinin termal davranışları üzerine etkisini değerlendirmek amacıyla farklı miktarlarda DVB içeren çapraz bağlı SAC2(5) lateks filmlerinin 10 °C/dk. ısıtma hızı ile 1000°C'ye kadar olan TG/DTG eğrileri kaydedilmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. SAC2(5) lateks filminin azot atmosferinde kaydedilmiş TG eğrileri üzerine DVB oranlarındaki değişimin etkisi.

Farklı oranlarda DVB içeren SAC2(5) latekslerinin TG eğrilerinden elde edilen termal karakteristikleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, tüm lateks numuneleri için TG eğrileri üç ayrı bozunma basamağı oluşmaktadır. Bu durum, DVB çapraz bağlı ağların oluşumunun SAC lateksinin termal bozunma davranışını değiştirmediyi göstermektedir. Lateks filmlerinin yapısındaki absorbe suyun kaybı termal bozunmanın ilk aşamasına karşılık gelen ~30-190 °C aralığında gerçekleşmektedir. İkinci bozunma aşaması, 190-650 °C aralığında olup, bu aşamaya ait maksimum kütle kaybı (T_{max2}) 400-405 °C arasında gözlenmiştir. Üçüncü ayrışma aşaması, maksimum kütle kaybı (T_{max3}) 714-719 °C aralığında olmak üzere 650-935 °C arasında gerçekleşmiştir (Çizelge 4.10). İkinci bozunma aşaması, kopolimer ester bağlarının parçalanması ile ilişkilendirilebilir. Buna karşılık üçüncü bozunma aşaması kopolimerlerin toplam bozunmasına bağlanabilir (Podkoscielna ve Worzakowska, 2010). Çizelge 4.10'daki sonuçlar, akrilat esterinin bozunma basamağının, lateks içindeki artan DVB miktarı ile daha baskın hale geldiğini göstermiştir. Bu nedenle latekslerin termal kararlılığı, TG eğrilerindeki ikinci aşama kütle kayıplarından belirlenmiştir. Buna göre, DVB çapraz bağlanmasının lateksin termal kararlılığını etkilediği görülmektedir.

Çizelge 4.10. Farklı oranlarda DVB içeren SAC2(5) latekslerinin TG eğrilerinden elde edilen termal karakteristikleri.

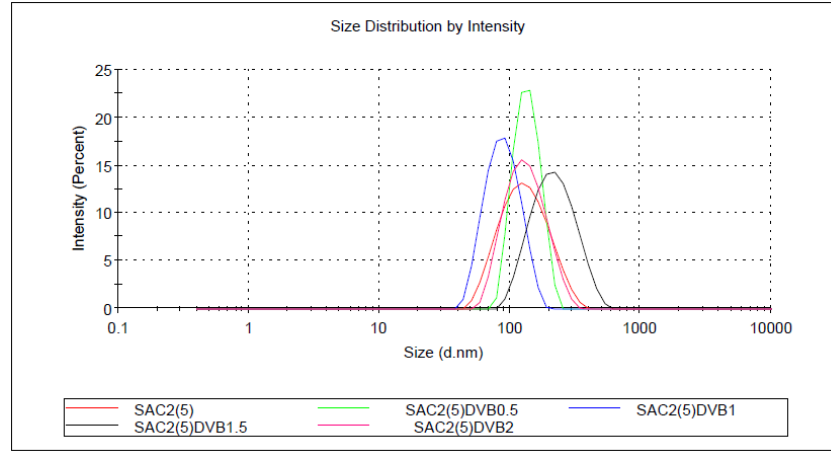
Lateks	T_{max} (°C)	Bozunma Hızı (%/dak)	$T_{%10}$ (°C)	$T_{%50}$ (°C)
SAC2(5)	71	0.32	332	384
	405	18.66		
	716	0.72		
SAC2(5)DVB0.5	72	0.47	332	389
	400	18.34		
	719	0.82		
SAC2(5)DVB1.0	47	0.26	348	395
	400	17.81		
	719	0.90		
SAC2(5)DVB1.5	70	0.30	344	399
	402	21.11		
	714	0.80		
SAC2(5)DVB2.0	54	0.1	347	392
	401	21.13		
	714	0.80		

$T_{%10}$ ve $T_{%50}$ değerleri dikkate alınarak DVB miktarındaki artışın termal kararlılığa etkisi incelendiğinde çapraz bağlayıcı DVB katkısının düzenli olmamakla birlikte, beklendiği gibi termal kararlılıkta artışa neden olduğu görülmektedir. Toplam monomer kütlesinin %1'i ve daha fazla oranda DVB katkısı ile SAC lateksin kararlılığındaki artış belirgin hale gelmektedir. SAC2(5) lateksi ile kıyaslandığında %1-2 oranında DVB katkısı ile ~10-15 °C civarında kararlılık artışı gözlenmiştir. %1,5 ve üzeri DVB oranlarında ise Akrlat ester ağlarının kopolimer zincirinin parçalanmasına karşılık gelen ikinci bozunma basamağının daha baskın hale geldiği görülmektedir (T_{max2} bozunma hızı 21.1 %/dak).

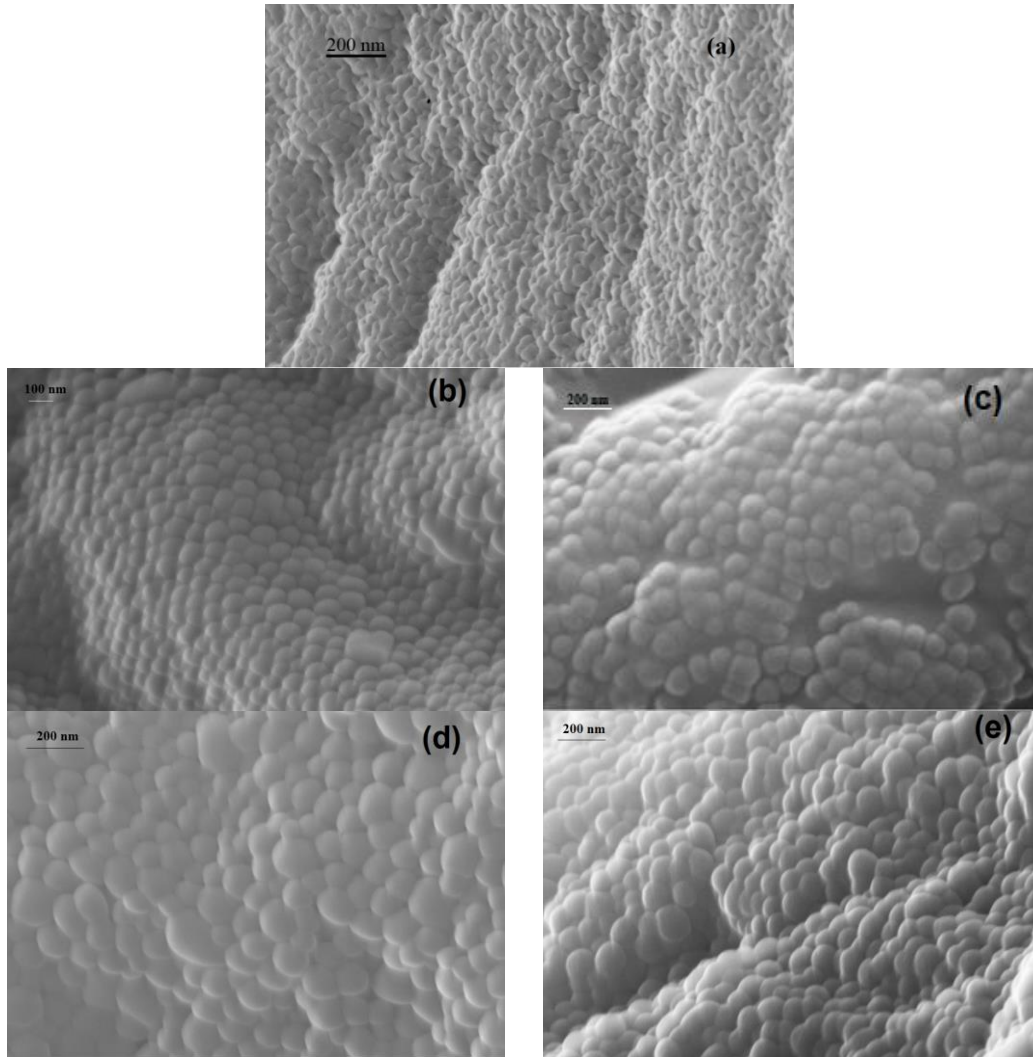
T_{max3} değerleri dikkate alındığında SAC2(5) lateksinin 716 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu, buna karşılık % 0,5, 1, 1,5 ve 2 DVB içeren çapraz bağlı SAC lateks partiküllerinin sırasıyla 719, 719, 714 ve 714 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu bulunmuştur. Tüm bozunma aşamalarında DVB içeriğindeki artışla birlikte maksimum bozunma hızı (%/dak) değerlerinin dalgalı oluşu çok dar bir aralıktaki konsantrasyon değişiminin (%0,5) incelenmesine ve ilave olarak tanecik büyüklük dağılımının genişliğine atfedilebilir (Çizelge 4.10). En küçük parçacıkların, daha büyük yüzeysel alanlarından dolayı termal bozulmaya daha fazla maruz kaldıkları söylenebilir (Villanova vd. 2011).

4.2.2. DVB çapraz bağlı SAC lateks parçacıklarının tanecik özelliklerinin ve morfolojisinin incelenmesi

DVB miktarının latekslerin morfolojik yapıları ortalama tanecik boyutları ve boyut dağılımları üzerindeki etkisi, DLS ve SEM teknikleri kullanılarak belirlenmiş olup sonuçlar Şekil 4.14-15'te verilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı çekirdek miktarlarında hazırlanan SAC2 latekslerinin DLS ile elde edilen ortalama tanecik büyüklük dağılımları.



Şekil 4.15. SAC2(5) lateksinin (a) ve % 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 DVB (b-e) ile çapraz bağlanmış SAC2(5) lateks taneciklerinin SEM görüntüleri.

Her iki teknikle elde edilen ortalama tanecik büyüklükleri Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi birbiri ile uyum içerisinde. SEM ile elde edilen ortalama tanecik çapları 96-151 nm arasında değişmekte olup DLS verileriyle hemen hemen aynı aralıktadır (83-194 nm). DVB, stirenden daha hidrofobik ve reaktif bir monomerdur (Shim vd. 1999; Cameron, 2005). Polimerizasyonun erken aşamalarında tepkimeye girer (Shim vd. 1999) ve daha düşük arayüzey gerilimi ve daha küçük damlacık boyutu (Cameron, 2005) oluşumuna sebep olur. DLS ölçümlerinden elde edilen ortalama tanecik büyüklüğü, DVB miktarındaki artışla birlikte 83.62 nm ile 194.60 nm arasında dalgalanmaktadır. Buradan, lateks tanecik şekillerinin DVB ve stirenin farklı hızlarda reaksiyonları sebebiyle, sıradan küresel yapıların yanı sıra elipsolid, kardan adam, dambıl ve trimer gibi bozulmuş küresel yapılara da dönüştüğü sonucuna varılabilir (Liu vd. 2017).

Polidispersite endeksi (PDI), lateksin dağılım homojenliğinin bir ölçüsüdür ve 0-1 arasında değerler alır. 0'a yakın değerler homojen bir dağılımı gösterirken, 0.3'ten büyük değerler yüksek heterojenliğe işaret eder (Wang ve Zhang, 2012). DVB çapraz bağlanmış SAC tanecikleri için PDI değerleri, oldukça homojen dağılımları ifade eden 0,015 ve 0,140 değerleri arasında değişmektedir. (Çizelge 4.11). PDI, sırasıyla % 0,5 ve % 2 olan DVB içerikleri için 0,015'ten 0,140'a yükselmiştir. Artan PDI değerleri, ikinci bir çekirdeklenme ve parçacık koagülasyonuna işaret olabilir (Liu vd. 2017). Misel fazında farklı reaktiviteye sahip monomer moleküllerinin (Sty ve DVB), farklı polimerizasyon aşamalarında reaksiyona girerek ikinci bir çekirdeklenmeye yol açtığı düşünülmektedir.

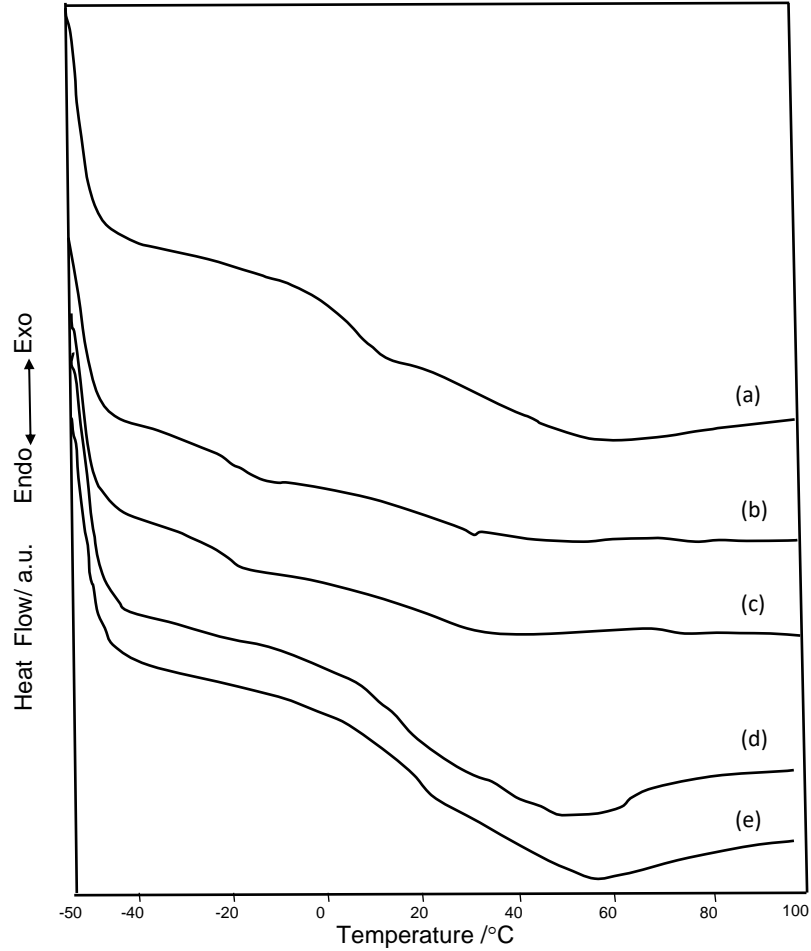
Çizelge 4.11. Çapraz bağlanmış SAC lateksleri için ortalama tanecik büyüklüğü (SEM/DLS) ve PDI (Polidispersite endeksi) değerleri.

Lateks	Ortalama Tanecik Büyüklüğü (nm)		PDI
	SEM	DLS	
SAC2(5)	109	118.30	0.150
SAC2(5)DVB0.5	96	131.20	0.015
SAC2(5)DVB1	98	83.62	0.074
SAC2(5)DVB1.5	151	194.60	0.109
SAC2(5)DVB2	123	122.60	0.140

SAC lateks filmlerinin DSC eğrilerinin çapraz bağlayıcı DVB miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 4.16’de görülmektedir. Şekillerde SAC lateks partiküllerinin DSC eğrilerinde bir adet karakteristik endotermik kayma göze çarpmaktadır. Teget alma yöntemiyle DSC eğrilerinden belirlenen T_g değerleri ise Çizelge 4.12’de verilmiştir. Tüm latekslerin yalnızca bir T_g değeri göstermesi tüm komonomerlerin lateks oluşturmak üzere reaksiyona girdiği ve homopolimerizasyon oluşmadığını gösterir. Çapraz bağlayıcı içermeyen SAC2(5) lateks taneciğinin T_g değeri $7,5^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmişti. Lateks içerisindeki DVB içeriği arttıkça DVB çapraz bağlı SAC2(5) latekslerinin T_g değerlerinde düzenli bir artış gözlenmiştir. Örneğin, %0,5 DVB içeren SAC2(5) lateks filminin T_g değeri $8,1^{\circ}\text{C}$ iken %2 DVB içeren film için bu değer $24,5^{\circ}\text{C}$ ’ye yükselmiştir. Polimer omurgasında DVB birimleri içeren polimer zincirlerinin moleküler mobilitesinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Polimerlerde çapraz bağ varsa bağ dönmesi zorlaşır ve T_g artar (Saçak, 2008). DVB, bir polimerin sertliğini ve sağlamlığını arttırmaya yardımcı olmak için yaygın olarak çapraz bağlama maddesi olarak kullanılır (Jaiswal vd. 2018; Podkoscielna ve Worzakowska, 2010).

Çizelge 4.12. Çapraz bağlanmış SAC lateksleri için T_g , MFFT değerleri.

Lateks	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	MFFT ($^{\circ}\text{C}$)
SAC2(5)	7.5	5.0
SAC2(5)DVB0.5	8.1	0
SAC2(5)DVB1	22.8	0.1
SAC2(5)DVB1.5	23.4	9.0
SAC2(5)DVB2	24.5	5.0



Şekil 4.16. Lateks filmlerinin DSC eğrilerinin çapraz bağlayıcı DVB miktarına bağlı olarak değişimi; 0 (a), 0.5 (b), 1.0 (c), 1.5 (d), ve 2.0 (e) % DVB içeren SAC2(5).

Su bazlı akrilik boya bağlayıcılarda kullanıma uygunluk için test edilen en önemli karakteristik özelliklerden bir diğeri ise MFFT sıcaklığıdır. Çapraz bağlanmış lateks parçacıklarının film oluşumu karmaşıktır ve çapraz bağlanma işleminden sonra azalan polimer zinciri hareketliliği ve istenmeyen faz ayrılmasından dolayı iyi anlaşılmamıştır (Yu vd. 2016; Jaiswal vd. 2018).

Oda sıcaklığının üzerinde MFFT sahip SAC lateksi, kaplamadan sonra istenmeyen yüzey bozukluklarına neden olur (Stewarda vd. 2000; Kumthekar ve Kolekar, 2011). VOC oluşturulan yüzey düzenleyici ilavesi sonrasında MFFT değerleri azaltılmaktadır, fakat çevresel düzenlemeler kaplama formülasyonlarındaki VOC miktarını sürekli olarak kısıtlamaktadır. Bu amaçla, VOC'a neden olan boya katkı maddeleri ile daha uyumlu olması için SAC lateksinin geliştirilmesi talep edilmektedir. Bazı çalışmalar, polimerin çapraz bağlanması ile VOC miktarının azaltılabileceğini

göstermiştir (Srivastava, 2009; Mori ve Muller, 2003; Trojer vd. 2015; Wicks vd. 2002; He vd. 2013).

Bu çalışmada da Çizelge 4.12'de verildiği gibi, lateks içindeki DVB içeriği film oluşumunu etkilemiştir. Artan DVB miktarı ile MFFT değerlerinin arttığı söylenebilir. %1-2 ağırlık DVB varlığında, latekslerin MFFT değerleri 0-9 °C arasında değişmiştir. DVB çapraz bağlı SAC lateksinin MFFT değeri, T_g değerinden düşüktür. Bu sonuç, lateks içindeki DVB içeriğinin, film oluşumunu da güçlü şekilde etkileyen lateks sertlik / yumuşaklık özelliklerini etkilediğini gösterir. MFFT değerlerinin artan DVB miktarı ile arttığı görülmekle birlikte sanayii uygulamaları için istenen aralık civarında kalmaktadır (istenen ~MFFT 0-20 °C). DVB çapraz bağlı SAC lateksinin MFFT değeri, T_g değerinden düşüktür. Bu sonuç, lateks içindeki DVB içeriğinin, film oluşumunu da güçlü şekilde etkileyen lateks sertlik / yumuşaklık özelliklerini etkilediğini gösterir.

5.SONUÇLAR

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, Sty/BA/AAc latekslerinin (SAC) hazırlanmasında proses değişkenlerinin optimizasyonu detaylı olarak çalışılmıştır.

Hazırlana SAC lateks taneciklerinin tümü, tek bir T_g değerine sahiptir. Bu durum, tüm monomerlerin lateks oluşturmak için reaksiyona katıldığını ve polimerizasyon sırasında homopolimer oluşmadığını göstermiştir. T_g 'nin ölçülen değeri, Fox denklemi tarafından hesaplanan teorik değerlere çok yakındır.

SEM ölçümlerinde 6 ay sonrasında kararlı lateks küreleri gözlenmeye devam edilmiş ve DLS ölçümleri ile lateks taneciklerinin boyut dağılım homojenliği ve kararlılıklarının yeterli düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum elde edilen latekslerin uzun raf ömrüne sahip olduğunu göstermektedir.

SAC latekslerin termal kararlılığının yumuşak monomer miktarının artması ile azaldığı, çekirdek miktarının artışı ile arttığı görülmüştür. Termal kararlılığın en yüksek olduğu SLS değeri ise %0.9'dur.

SAC latekslerinin T_g değerlerinin sert monomer oranı ile orantılı olarak arttığı, MFFT değerlerinin ise pratik kaplama uygulamaları için uygun olduğu görülmüştür.

SAC latekslerin ortalama tanecik büyüklüğü değerlerinde SLS oranındaki artışın düzenli bir etkisi olduğu fakat monomer ve çekirdek oranlarındaki değişimin düzenli bir etki göstermediği belirlenmiştir.

Optimizasyon çalışmaları ile, sanayi uygulamalarındaki bağlayıcı akrilik latekslerden beklenen termal kararlılık, T_g , MFFT ve tanecik büyüklüğü değerlerini en iyi SAC(2)5SLS0.9 lateksinin sağladığı görülmüştür. Bu lateks için Sty:BA:AAc oranları 44:54:2 olup çekirdek miktarı ise ön emülsiyonun toplam kütesinin %5'i kadardır. Ayrıca ön emülsiyon ve reaktör yükleme aşamasındaki SLS miktarı toplam monomer kütesinin %0,9'u olacak şekildedir.

Bu çalışma, DVB çapraz bağlı Sty/BA/AAc (SAC) latekslerinin hazırlanmasını ve karakterizasyonunun incelendiği ilk çalışmadır.

Hazırlanan çapraz bağlı lateksler pratik uygulamalar için uygun olan MFFT ve T_g değerlerine sahip oldukları belirlendi. DVB oranı %0'dan %2'ye çıkarıldığında filmlerin T_g değeri 7,5 °C'den 24,5 °C'ye çıkmıştır. MFFT değerleri ise 0-9 °C arasında değerler

almaktadır. Böylece VOC değeri artırılmadan daha yüksek ısı ve kimyasal dirence sahip yeni tip latekslerin eldesi mümkün olmuştur.

DVB içerinin %0,5'ten %2' çıkarılmasıyla tanecik boyutu 83,62 nm ile 194,60 nm aralığında değişirken PDI, 0,015'ten 0,140'a yükselmiştir. Artan PDI ve koagülasyon sebebiyle DVB içeriği %2 üzerine çıkmamalıdır.

Pratik uygulamalar için yeterli olan PDI değerleri uygulanan yöntemin çapraz bağlı latekslerin hazırlanmasında kullanılabilecek bir yöntem olduğunu ispatlamıştır.

5.2. Öneriler

- ❖ ekirdek-kabuk (core-shell) yöntemi kullanılarak DVB apraz bağlı SAC lateksleri hazırlanarak fiziksel özellikleri karşılaştırılabilir.
- ❖ Elde edilen DVB apraz bağlı lateksler ile boya formülasyonları hazırlanarak pilot ölçekli çalışmalar yapılabilir. Pigmentler, dolgu maddeleri, incelitici gibi boya bileşenlerinin etkisi incelenebilir.
- ❖ Homojen tanecik dağılımı ve koagülasyondan kaçınmak için DVB reaksiyonun %80'i tamamlandıktan sonra ortama ilave edilebilir.
- ❖ Kullanılan yüzey aktif madde türü ve konsantrasyonları değiştirilerek çalışma genişletilebilir.
- ❖ Tanecik büyüklüğüne etki eden faktörler, karıştırma hızı, sıcaklık, toplam katı madde oranı gibi fiziksel şartlar optimize edilerek çalışmalar yapılmalıdır.
- ❖ Farklı fonksiyonel grup içeren monomerler kullanılarak hazırlanan SAC latekslerine DVB etkisi çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- Abd El-Ghaffar, M.A., Kantouch, F. A., Mahmoud, Z. M., Haggag, K., Hashem, A. I., Ramadan, A. A. (2014). Micro-emulsion co-polymerisation of butyl acrylate with acrylic acid as binder for textile pigment printing. *Pigment & Resin Technology*, 43(2), 84-91.
- Abdel-Rahman, H.A., Younes, M.M., Khatta, M.M. (2018). Effect of waste glass content on the physico-chemical and mechanical properties of styrene acrylic ester blended cement mortar composites. *Polym Polym Compos.*, 39, 985-996.
- Amalvy, J.I. (1998). Colloidal and film properties of carboxylated acrylic latices – effect of surfactant concentration. *Pigment & Resin Technology*, 27(1), 20-27.
- Anjana, S., Jayaram, R.V.A. (2018). Comparative Study of Properties of Acrylic Based Water-Borne Polymers Using Various Surfactants for Adhesive Applications. *Polym Sci Ser B+*, 60, 629-637.
- Ataefard, M. (2018). Preparing nanosilver/styrene-butyl acrylate core-shell composite via eco friendly emulsion aggregation method as a printing ink. *Colloid Polym Sci*, 296, 819-827.
- Barata, I., Fonseca, A.C., Costa, C.S.M.F., Ferreira, L., Julio, E., Coelho, J.F.J. (2014). Insights into the thermo-mechanical properties of films cast from emulsion terpolymers. *Prog Org Coat.*, 77, 790-797.
- Blackley D.C. (1975). *Emulsion Polymerization, Theory and Practice*. London: Applied Science Publishers 2th ed. North London, England, 145-296.
- Bibette, J., Roux, D., ve Pouligny, B. (1992). “Creaming of emulsions: the role of depletion forces induced by surfactant”, *J. Phys. II France*, 2:401-424.
- Cameron N.R. (2005). High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer*, 46, 1439–1449.
- Chen, L., Bao, Z., F, Z., Li, W. (2015). Characterization and Particle Size Control of Acrylic Polymer Latex Prepared with Green Surfactants. *Polymers from Renewable Resources*, 6(2).
- Chern, C.S. (2006). Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress In Polymer Science*, 31, 443-486.
- Chern, C., (2008). Principles and Applications of Emulsion Polymerizations, Wiley-VCH, Weinheim.
- Chern, C.S., Sheu, J.C. (2001). Effects of carboxylic monomers on the styrene miniemulsion polymerizations stabilized by SDS/alkyl methacrylates. *Polymer*, 42, 2349-2357.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Clariant International LTD. (2014). *Providing Application Benefits Along To Value Chain Surfactants For The Emulsion Polymerization*.
<https://www.clariant.com/en/Business-Units/Industrial-and-Consumer-Specialties/Paints-and-Coatings/Emulsion-polymerization>.
- 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.
- Dragan, S., Dinu, M. V., Vlad, C. D. (2003). *J. Appl. Polym. Sci.* 89, 2701.
- Ding, Z. Y., Aklonis, J. J., Salovey, R. (1991). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys.*, 29, 1035.
- Ding, Z. Y., Ma, S., Kriz, D., Alkonis, J. J., Salvovey, R. (1992). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys.*, 30, 1189.
- Eliseeva, V.I., Ivanchev, S.S., Kuchanov, S.I., Lebedev, A.V. (1981). *Emulsion Polymerization And Its Applications In Industry 1th ed.* translated from Russian by S. J. Teague, Springer US, New York, 6 -7.
- Fox, T.G. (1956). *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 123.
- Grigsby W.J. (2018). Photooxidative stability provided by condensed tannin additives in acrylic-based surface coatings on exterior exposure. *J Coat Technol Res.*, 15, 1273-82.
- Guckian, Lynley H. (2004). *Synthesis of styrene and acrylic emulsion polymer systems by semi-continuous seeded polymerization processes*. Master's Thesis, Rochester Institute of Technology, New York.
- He, M., Xu, J., Qiu, F., Chen, X. (2013). Preparation, Characterization, and Property Analysis of Environmentally Friendly Waterborne Polyurethane-Acrylate. *Int J Polym Anal Ch.*, 18, 211–223.
- Hoshino F., Nakano M., Someya K., Morita J., Yanagihara T. (1993). Synthetic Core-Shell Particle Resin Emulsion, Process For Producing And Coating Compositions Comprising Same, *Mitsui Toatsu Chemicals*, Tokyo, 5-44-216.
- Hsu, J.P., Tseng, M.T. (1996). Critical Coagulation Concentration of Counterions. *AIChE Journal*, 42(12), 3567.
- Huybrechts, J., Bruylants, P., Vaes, A., Marre, A.D. (2000). Surfactant-free emulsions for waterborne, two-component polyurethane coatings. *Prog Org Coat.*, 38, 67–77.
- Inas A.M.J., Ammar A.A.H., Rizgar M.A.H. (2016). Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy of Modified Heat Cured Acrylic Resin Denture Base Material, *IJERSTE*, 5(4).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Jaiswal, KK., Manikandan, D., Murugan, R., Ramaswamy, AP. (2018). Microwave-assisted rapid synthesis of Fe₃O₄/poly(styrene-divinylbenzene-acrylic acid) polymeric magnetic composites and investigation of their structural and magnetic properties. *Eur Polym J.*, 98, 177-190.
- Kocaokutgen, H. (2012). *Polimer Kimyası ve Endüstrisine Giriş*. Seda Ofset Matbaacılık, Samsun, 19-21.
- Kumthekar, V., Kolekar, S. (2011). Attributes of the latex emulsion processing and its role in morphology and performance in paints. *Prog Org Coat.*, 72, 380– 386.
- Lambourne, R., Strivens, T.A. (1999). *Paint And Surface Coating 2th ed.*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 44-46.
- Learner, T. J. S., Smithen P., Krueger J. W., Schilling M. R. (2006). *Modern paints Uncovered*. Proceedings from the modern paints uncovered symposium, Organized by the Getty Conservation Institute, Tate and the National Gallery of Art, Tate Modern, London, England, 59.
- Limousi, E., Ballard, N., Asua, J.M. (2019). The influence of particle morphology on the structure and mechanical properties of films cast from hybrid latexes. *Prog Org Coat.*, 129, 69-76.
- Liu B., Sun S., Zhang M., Zhang H. (2017). Synthesis of large-scale, narrowly dispersed, highly cross-linked, and spherical latex particles via one-step emulsion polymerization through particle coagulation. *J. Disper. Sci. Technol.*, 38, 1147-1153.
- Mori, H., Muller, A.H.E. (2003). New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments. *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1403–1439.
- Naghash, H. J., Karimzadeh, A., Momeni, A.R., Massah, A.R., Alian, H. (2007). Preparation and Properties of Triethoxyvinylsilane-Modified Styrene- Butyl Acrylate Emulsion Copolymers. *Turk. J. Chem.*, 31, 267-269.
- Nuasaen, S., Tangboriboonrat, P. (2013). Highly Charged Hollow Latex Particles Prepared Via Seeded Emulsion Polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* 396, 75-82.
- Nuasaen, S., Opaprakasit, P., Tangboriboonrat, P. (2014). *Carbohydr Polym.*, 101, 179-87.
- Nuasaen, S., Tangboriboonrat, P. (2015). *Progress in Organic Coatings.*, 79, 83-89.
- Odian J. (2004). *Principles of Polymerization 4th ed.* Wiley Interscience, United States of America, 350-372.
- Quadrat, O., Snuparek, J., Mikesova, J., Horsky, J. (2005). Effect of “hard” comonomers styrene and methyl methacrylate in ethyl acrylate/acrylic acid latices on their thickening with associative thickener. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 253, 163-168.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Özdamar B. (2016). *Synthesis Of Styrene-Acrylic Copolymers And Their Use In Paint*. M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University, Graduate School Of Science Engineering And Technology, İstanbul.
- Pacheco-Salazar, OF., Wakayama, S., Sakai, T., Rios-Soberanis, C.R., Cauch-Rodriguez, J.V., Cervantes-Uc, J.M. (2016). Damage accumulation studied by acoustic emission in bone cement prepared with core-shell nanoparticles under fatigue. *J. Mater. Sci.*, 51, 5635-5645.
- 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. *J Therm Anal Calorim.* 101, 235–241.
- Podkościelna, B., Sobiesiak, M., Zhao, Y., Gawdzik, B., Sevastyanova, O. (2015). Preparation of Lignin-containing Porous Microspheres through the Copolymerization of Lignin Acrylate Derivatives with Styrene and Divinylbenzene, *Holzforschung*, 69(6), 769–776.
- Rajae, A., Farzi, G. (2016). Encapsulation of paclitaxel in ultra-fine nanoparticles of acrylic/styrene terpolymer for controlled release. *Colloidi Polym Sci*, 294, 95-105.
- Rämänen, P. (2014). *Tall Oil Fatty Acid-Based Alkyd-Acrylic Copolymers: Synthesis, Characterization, And Utilization In Surface Coating Applications*. Doctoral Thesis, The University of Helsinki, Laboratory of Polymer Chemistry Department Helsinki, Finland.
- Ramde, T., Ecco, LG., Rossi, S. (2017). Visual appearance durability as function of natural and accelerated ageing of electrophoretic styrene-acrylic coatings: Influence of yellow pigment concentration. *Prog. Org. Coat.*, 103, 23-32.
- Ray, N K., Gundabala, V. (2017). Synthesis and characterization of titanium dioxide encapsulated poly (styrene-co-butyl acrylate-co-acrylic acid) nanocomposite latex. *Prog. Org. Coat.*, 111, 93-98.
- Saçak, M. (2008). *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi Özbaran Ofset Matbaacılık, Ankara.
- Shao-Jie, L., Qian-Qian, H., Feng-Qing, Z., Xiao-Menga, C. (2014). Utilization of steel slag, iron tailings and fly ash as aggregates to prepare a polymer-modified waterproof mortar with a core shell styrene-acrylic copolymer as the modifier. *Constr. Build Mater.*, 72, 15-22.
- Shim S.E., Cha, Y.J., Byun, J.M., Choe S. (1999). Size control of polystyrene beads by multistage seeded emulsion polymerization. *Appl Poly.*, 71, 2259-2269.
- Shimou C, Guozhong W, Yaodong L, Dewu L. (2006). Preparation of Poly(acrylic acid) Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes by a Two-Step Irradiation Technique. *Macromolecules*, 39,330-4.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Sudjaiprapat, N., Kaewsaneha, C., Nuasaen, S., Tangboriboonrat, (2017). *P. Polymer*, 121, 165-172.
- Srivastava, S. (2009). Co-polymerization of Acrylates. *Des. Monomers Polym.*, 12, 1–18.
- Stéphane R, Marc AD. (2016). Emulsion-based pressure sensitive adhesives from conjugated linoleic acid/styrene/butylacrylate terpolymers. *Int J Adhes Adhes.*, 70,17–25.
- Stewarda, P.A., Hearn, J.U., Wilkinson, M.C. (2000). An overview of polymer latex film formation and properties. *Adv Colloid Interfac.*, 86, 195-267.
- Thickett, S. C., Gilbert, R. G. (2007). Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, 48, 6965-6991.
- Trojer, M.A., Nordstierna, L., Bergek, J., Blanck, H., Holmberg, K., Nydén, M. (2015). Use of microcapsules as controlled release devices for coatings. *Colloid Interfac.*, 222, 18–43.
- Tyler, T.L., Florio, J.J., Miler, D.J., (2004). *Handbook of Coatings Additives 2th ed.*, Markel Dekker Inc., Boca Raton, 526.
- Villanova, J.C.O., Ayres, E., Carvalho, S.M., Patrício, P.S., Pereirad, F.V., Oréface, R.L. (2011). Pharmaceutical acrylic beads obtained by suspension polymerization containing cellulose nanowhiskers as excipient for drug delivery. *Eur J Pharm Sci.*, 42, 406–415.
- Vincentz Network`s Coatings Team (1983). *European Coatings peer verified Editorial Archive. Acrylic and acrylic/styrene copolymer dispersions*. Vincentz Network`s Coatings Team Intl.: www.european-coatings.com., (Ziyaret Edilme Tarihi, 13.01.2019).
- Wang, F.Z., Luo, Y.W., Li, B.G., Zhu, S.P. (2015). Synthesis and Redispersibility of Poly(styrene-block n-butyl acrylate) Core-Shell Latexes by Emulsion Polymerization with RAFT Agent-Surfactant Design. *Macromolecules.*, 48, 1313-1319.
- 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.
- Wicks, Z.W., Wicks, D.A., Rosthauser, J.W. (2002). Two package waterborne urethane systems. *Prog. Org. Coat.*, 44, 161–183.
- Yamak, H. B. (2013). Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers. *Polymer Science*. 35-72.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- 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).
- Yu, F.Y., Fang, Y., Wang, J.J., Xu, Y.L., Shi, J. (2016). Fabrication of compact poly(methyl methacrylate co-butyl methacrylate-co-acrylic acid) microcapsules for electrophoretic displays by using emulsion droplets as templates. *Colloid Polym. Sci.*, 294, 1359-1367.
- Zhang, H.W., Nan, S.N., Lei, Y.H. (2013). Characteristics of Styrene-acrylate Micro Emulsion with High Solid Content and Their Effect on the Coating Properties. *Adv. Mater. Res.*, 791-793, 44-47.
- Zhang, F., Wang, L., Chai, C. (2004). Synthesis of Acrylic Emulsion Containing High Hydroxyl Content. *Journal Of Macromolecular Science, Part A—Pure and Applied Chemistry*, A41(1), 15-27.
- Zou, D., Derlich, V., Gandhi, K., Park, M., Sun, L., Kriz, D., Lee, Y. D., Kim, G., Aklonis, J. J., Salovey, R. (1990). *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, 28, 1909.
- Zou, D., Ma, S., Guan, R., Park, M., Sun, L., Aklonis, J. J., Salovey, R. (1992). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 30, 137-2443.

ÖZ GEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Yasemin SOLMAZ
Doğum Yeri ve Tarihi : KOCAELİ/ 02.07.1992

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar : Thames Water İçme Suyu Arıtma, Akifer İçme Suyu Arıtma, Çelikord A. Ş.
Projeler : Fonksiyonel akrilik monomerlerin stiren/ bütül akrilat/ akrilik asit latekslerinin kararlılık ve film oluşturma özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi (Effect of functional monomers on the stability and film formation properties of styrene / butyl acrylate / acrylic acid latexes) Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi-Bilimsel Araştırma Projesi, 01.BŞEÜ.04-07
Çalıştığı Kurumlar : Ulular Yemek, Hilal Eczanesi, Yuvacık Aydınkent Ortaokulu Teknoarge Teknoloji A.Ş.

İletişim

E-Posta Adresi : yaseminnsolmazz@gmail.com

Akademik Çalışmaları

- Eren B., Solmaz Y. Organik Sentezlerde ve Biyolojik Sistemlerde Mikrodalga Etki, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt: 5, Sayı: 1, 2018.
- Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi;

Bildiriler; özet basım, poster.

Solmaz Y., Eren B. “Yarı kesikli proses kullanılarak stiren-bütül akrilat-akrilik asit latekslerinin hazırlanmasında optimum şartların belirlenmesi”

Eren B., Solmaz Y. “Stiren-bütül akrilat-Akrilik Asit latekslerinin fizikokimyasal özellikleri üzerine divinilbenzen etkisinin incelenmesi”

- 5th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2019)

Bildiriler; özet basım, poster.

Eren B., *, Solmaz Y., Çınar H., “Preparation and characterization of Methyl methacrylate-Butyl acrylate Acrylic acid latex particles containing hydrophilic hydroxyl monomer”

Tarih:31/10/2019