

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**METİL METAKRİLAT VE 2-ETİL HEKZİL AKRİLATIN
EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Meryem ÖZTÜRK

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ**

Yozgat 2014

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**METİL METAKRİLAT VE 2-ETİL HEKZİL
AKRİLATIN EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Meryem ÖZTÜRK

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ**

**Bu çalışma, Bozok üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
2013FBE/T71 kodu ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2014

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110112011 numaralı öğrencisi Meryem ÖZTÜRK'ün hazırladığı “Metil metakrilat ve 2-etil heksil akrilatın emülsiyon polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 12/08/2014 Salı günü saat 10:00'da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Yrd.Doç.Dr. Ramazan COŞKUN



Üye : Yrd.Doç.Dr. Ali DELİBAŞ (Danışman)



Üye : Yrd.Doç.Dr. Orhan HAZER



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun **13**.../...**08**.../20**14**. tarih ve **26**. sayılı kararı ile onaylanmıştır.


(Ünvanı, Adı Soyadı)
Yrd.Doç.Dr. Ramazan COŞKUN
Bozok Üniversitesi
Fen.Bil.Enst.Müd.V.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
KISALTMALAR LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERİZASYON VE POLİMERİZASYON PROSESLERİ	2
2.1. Polimerizasyon	2
2.2. Polimerlerin Sentezi	6
2.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	6
2.2.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	6
2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	7
2.3. Polimerizasyon Prosesleri	9
2.3.1. Dispersiyon Polimerizasyonu.....	10
2.3.2. Kütle (Blok) Polimerizasyonu.....	11
2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	13
2.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	13
3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	15
3.1. Emülsiyonların Tanınması	16
3.2. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Kimyasallar	16
3.2.1. Monomerler.....	16
3.2.2. Başlatıcılar.....	17
3.2.2.1. Termal Başlatıcılar	18

3.2.2.2. Redoks Başlatıcılar.....	19
3.2.3. Misel Yapıcı Maddeler (Emülgatörler).....	19
3.2.3.1. Emülgatör Çeşitleri	24
3.2.3.1.1. Anyonik Yüzey Aktif Madde.....	25
3.2.3.1.2. Katyonik Yüzey Aktif Madde.....	25
3.2.3.1.3. Non-İyonik Yüzey Aktif Madde	25
3.2.3.1.4. Amfoterik (Zwitterionic) Yüzey Aktif Madde	26
3.3. Emülsiyonların Özellikleri	26
3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	28
3.4.1. Genel Bilgi	28
3.5. Emülsiyon Polimerizasyon Türleri	31
3.5.1. Klasik (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu.....	31
3.5.2. İdeal Bir Emülsiyon Polimerizasyonu İçin Polimerizasyon Sistemleri	32
3.5.2. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu	34
3.5.3. Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu	34
3.6. Literatür Bilgisi	35
4. MATERYAL- YÖNTEM	38
4.1. Deneyselerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	38
4.2. Kullanılan Cihazlar	38
4.3. Deneysel Düzenekleri	41
4.4. Deneysel Yöntem	42
4.4.1. Latekslerin Sentezi	42
4.5. Latekslerin Karakterizasyonu.....	45
4.5.1. FTIR Spektrumları	45
4.5.2. Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi	47

4.5.3. Latekslerin Viskozitelerinin Belirlenmesi.....	48
4.5.4. Latekslerin Zeta Potansiyeli Ve Tane Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi	48
4.5.5. Latekslerin Germe- Çekme Analizleri	50
4.5.6. Latekslerin Su Absorbsiyonu	52
4.5.7. Latekslerin Jel İçeriklerinin Belirlenmesi	53
4.5.8. Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması.....	54
4.5.9. DSC Analizi	54
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ.....	61

METİL METAKRİLAT VE 2-ETİL HEKZİL AKRİLATIN EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Meryem ÖZTÜRK

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2014; Sayfa:61

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ

ÖZET

Bu çalışmada, poli(metil metakrilat-2-etilhekzil akrilat) lateksleri emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlendi. Lateks sentezlerinde farklı monomer oranında metil metakrilat (MMA) ve 2- etil hekzilakrilat (EHA) ile 2% oranında akrilik asit (AA) ve metakrilik asit (MAA) kararlaştırıcı olarak kullanıldı. Çalışmalarda anyonik emülgatör olarak sodyum lauril eter sülfat (SLES) ve sodyum dodesil sülfat (SDS), noniyonik emülgatör olarak 10, 25,40 mol etoksilatlanmış nonil fenol kullanıldı. Tüm çalışmalar amonyum persülfat başlatıcısı kullanılarak 70°C' de gerçekleştirildi.

Sentezlenen lateksler; katı madde miktarı, viskoziteleri, ortalama tanecik boyutları, zeta potansiyelleri, camsı geçiş sıcaklıkları, germe çekme analizleri yapılarak karakterize edildi.

Elde edilen sonuçlardan latekslerin kararlılıklarının iyi ve tanecik boyut dağılımının tek dağılımlı ve nanometrik mertebede olduğu belirlendi.

Anahtar kelimeler: Metil Metakrilat (MMA), 2-Etil Hekzilakrilat (EHA), emülsiyon polimerizasyonu.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EMULSION POLYMERS OF METHYL METHACRYLATE AND 2-ETHYL HEXYLACRYLATE

Meryem ÖZTÜRK

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis**

2014; Page:61

Thesis Supervisor: Assist. Prof.Dr. Ali DELİBAŞ

ABSTRACT

In this study, poly(methyl meth acrylate-2-ethylhexyl acrylate) latexes was synthesized by emulsion polymerization. In latexes synthesis, different monomer ratio methyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate was used with acrylic acid and methacrylic acid in 2% as a stabilizer. In the studies, sodium lauryl ether sulphate (SLES) and sodium dodecyl sulphate (SDS) as anionic surfactants and 10, 25, 40 mol ethoxylated nonyl phenols as nonionic surfactants was used. All of the studies were performed using ammonium persulphate initiator at 70°C.

The latexes were characterized with solid content, viscosity, particle size distributions, zeta potentials, and glass transition temperature and stress-strain analyses.

It was found from the results that stabilization of latexes is good and particle size distributions are monodisperse and nanometric level.

Key words: Methyl Methacrylate (MMA), 2-Ethylhexyl acrylate (EHA), emulsion polymerization.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendirip, hiçbir konuda benden desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN, analizlerim sırasında yardımcı olan Sayın Uzman Mehmet GÜMÜŐ ve tez yazım aşamasındaki yardımlarından dolayı Murat ALPARSLAN'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca benden hiçbir zaman sevgi ve desteklerini esirgemeyen aileme ve Talha BAŐKAL'a sonsuz Őükranlarımı sunarım.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Kopolimer türleri.....	4
Şekil 2.2: Zincir yapılarına göre polimerler	5
Şekil 2.3: Radikal parçalanması ile oluşan ilk monomer molekülü.....	8
Şekil 2.4: Monomer molekülüne katılarak büyüme	8
Şekil 2.5: Polimer zincirinin herhangi bir monomer ile etkileşerek sonlanması.....	9
Şekil 2.6: Dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.	10
Şekil 2.7: Dispersiyon polimerizasyonunda parçacık oluşumu ve sterik olarak	11
stabilize olan parçacıkların büyümesinin şematik gösterimi.	11
Şekil 2.8: Kütle polimerizasyonu ile küçük boyutlarda poli(metil metakrilat) levhalar yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok az olup	12
polimer ürünün ayrılması oldukça kolaydır.....	12
Şekil 3.1: Persülfat başlatıcının radikal oluşturma reaksiyonu.....	18
Şekil 3.2: Demir (II) katyonunun peroksitle oksidasyonu ve radikal oluşumu. Rtersiyer bütül, p-metan gibi organik gurubu temsil eder.	19
Şekil 3.3: Emülgatörün genel görünümü	20
Şekil 3.4: Yüzey gerilimi.....	20
Şekil 3.5: Yüzey geriliminin yüzey aktif madde konsantrasyonu ile değişimi.	22
Şekil 3.6. Kritik misel konsantrasyonu ve misel oluşumu.....	23
Şekil 3.7: HLB değerine göre emülgatörün türü	24
Şekil 3.8: HLB değerlerinin yağ ve su fazı oranlarına göre değişimi.....	24
Şekil 3.9: Emülsiyon polimerizasyonu sırasında türlerin dönüşümü A: Misel, B:	30
Monomerlerle şişmiş misel, C: Emülgatörle emülsiyeye olmuş monomer	30
damlası, D: Çözünmüş emülgatör, M: Monomer, R: Radikal, P: Polimer	30
Şekil 3.10: Emülsiyon polimerizasyonu	31

Şekil 3.11: Kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi	33
Şekil 3.12: Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi	34
Şekil 3.13: Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler.....	35
Şekil 4.1: Cam reaktör.....	39
Şekil 4.2: Perkin Elmer Spectrum Two FTIR Cihazı	40
Şekil 4.3: Setaram Labsys DSC 131 Cihazı.....	40
Şekil 4.4: Malvern Viscotek Max GPC Cihazı.....	41
Şekil 4.5: Shimadzu AG-XD 50kN cihazı.....	41
Şekil 4.6: Emülsiyon polimerizasyon düzeneği.....	42
Şekil 4.7: Deneme 3 (% MMA: EHA, 75:25) FTIR spektrumu	45
Şekil 4.8: Deneme 8 (% MMA: EHA, 50:50) FTIR spektrumu	46
Şekil 4.9: Deneme 10 (% MMA: EHA, 25:75) FTIR spektrumu	47
Şekil 4.10: Deneme 7, 8 germe-çekme eğrileri	50
Şekil 4.11: deneme 6, 10, 11 germe- çekme grafikleri.....	51
Şekil 4.12: Deneme 6, 7, 8, 10, 11 germe-çekme eğrileri	52
Şekil 4.13: Deneme 8'in DSC eğrisi.	55

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Polimerizasyon yöntemlerinin karakteristikleri	14
Tablo 3.1: Serbest Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları.....	18
Tablo 3.2: Emülsiyonlarda partikül büyüklüğü - renk ilişkisi.....	27
Tablo 4.1: Poli(MMA-EHA) latekslerinin hazırlanma reçetesi;.....	43
Tablo 4.2: Latekslerin % katı madde miktarı	48
Tablo 4.3: Zeta Potansiyeli, Tane Boyut Dağılımları.....	49
Tablo 4.4: Latekslerin % su absorpsiyonu	53
Tablo 4.5: Latekslerin jel içeriği	53
Tablo 4.6: GPC ile elde edilmiş molekül ağırlıkları.....	54

KISALTMALAR LİSTESİ

MMA	:	Metil Metakrilat
EHA	:	2-Hekzil Etilakrilat
AA	:	Akrilik Asit
MAA	:	Metakrilik Asit
SLES	:	Sodyum Lauril Eter Sülfat
SDS	:	Sodyum Dodesil Sülfat
SDBS	:	Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat
NP	:	Nonil Fenol Etoksilat
APS	:	Amonyum Persülfat
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	:	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GPC	:	Jel Geçirgenlik Kromatografisi

1. GİRİŞ

Günlük yaşamımızın her basamağında polimer araştırmalarının meyveleri olan ürünlerle karşılaşmaktayız. Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstride çok temel uygulamalarda kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalardan, biyotıp alanında yapay organ yapımına, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımına kadar değişen çok geniş bir aralıkta kullanılmaktadırlar. Bu nedenle, bilim ve teknoloji adamları bu devri, “polimer çağı” olarak adlandırmaktadır [1].

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi sentetik polimer ve kopolimerlerin endüstriyel amaçlı üretimi için uzun yıllardan beri kullanılan önemli bir prosestir. Ancak reaksiyon mekanizmasının tüm ayrıntıları tam olarak açıklanamamıştır. Bunun nedeni, emülsiyon sisteminde yer alan maddelerin fazlalığı, çeşitli fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistem için de yer almasıdır [2]. Emülsiyon polimerleri, ilk defa 1909-1912 yıllarında Bayer tarafından dien monomerlerinin sulu emülsiyondaki polimerlerine patent alması ile üretilmiştir [3]. Emülsiyon polimerleri radikal yapıda bir zincir reaksiyon ürünüdür. Polimerizasyon süresince polimerin temel özellikleri korunur. Süspansiyon polimerizasyonundan farklı olarak suda çözünen (potasyum ya da amonyum persülfat, vb) bir başlatıcı kullanılır [4]. Reaksiyon su fazında başlar ve “misel” denilen amfipatik (yapısında hem hidrofilik hem de hidrofobik kısım bulunduran) molekül topakları içinde devam eder. Monomer küreciklerinin hammadde deposu olmaktan başka işlevi yoktur. Reaksiyon, monomer damlacıklarından misel içine difüzlenen monomer molekülleri ile devam eder. Emülsiyon tekniği ile çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir. Hatta reaksiyona durdurucular ilave edilerek ortalama molekül ağırlığını düşürmek gerekebilir [5]. Bu yöntem su ortamında gerçekleştiği, ekonomik ve güvenilir olduğu ve doğrudan kullanılabilen yüksek molekül ağırlıklı mükemmel ürünlerin hızlı, kolay kontrol edilebilen polimerizasyon reaksiyonlarıyla üretimini sağladığı için diğer polimerizasyon yöntemlerine göre pek çok üstünlükler taşır [2].

2. POLİMERİZASYON VE POLİMERİZASYON PROSESLERİ

2.1. Polimerizasyon

İnsanoğlu varoluşundan beri polimer türü maddelerle ilgilenmektedir. Öyle ki, ağacın temelini teşkil eden selüloz, patatesin yapısındaki nişasta vb. polimer maddeleridir. Günümüzde ise, süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya kadar yaşantımıza giren sentetik polimerler ülke ekonomisi için de büyük önem taşımaktadır [6]. Polimer moleküllerini oluşturan küçük birimlere monomer denir. Monomer olarak nitelendirilen temel birimlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı moleküllere polimer denir. Polimerler makromoleküller olarak da adlandırılır. Polimerlerde sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir [7,8].

Bunlar,

- a) Molekül ağırlıklarına göre: oligomer, makromolekül.
- b) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre: doğal, yapay.
- c) Organik veya inorganik olmalarına göre: organik, inorganik.
- d) Sentezleme tepkimesine göre: kondenzasyon-katılma, koordinasyon-kompleks.
- e) Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre: lineer-dallanmış-çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler
- f) Isıya karşı gösterdiği davranışa göre: termoplastik, termosetting
- g) Zincir yapısına göre: Homopolimer, kopolimer

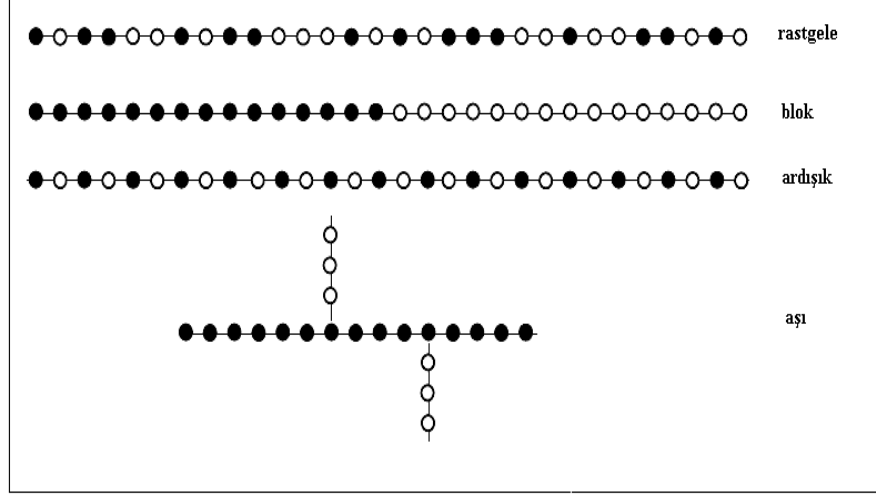
Polimerler ve polimerizasyon ile alakalı terimlerden kısaca bahsetmek gerekirse konformasyon, konfigürasyon ve polimerizasyon tekniklerinden kısaca bahsedelim.

Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketleriyle alabileceği bağ kopmadan oluşan her türlü geometrik şeklidir. Polimer zincirleri buldukları koşullara göre bağlar etrafındaki dönmeyle değişik konformasyonlara girerler.

Konfigürasyon, bir molekülün atom kaybetmeden ya da yeni atom katılması olmadan bağ değişikliği ile alabileceği şekillerdir. $CH_2 = CHR$ şeklinde olan vinil monomerinin $-R$ yan guruplarının polimer zinciri üzerinde dizilişine bağlı olarak sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimerler oluşur. Bu düzenlemelere taktisite denir [9].

Polimerlerin yapısı, monomer biriminin çeşitliliğine göre de farklılık gösterir. Polimer zincirinde tekrar eden birim sayısı ondan küçükse oligomer olarak adlandırılır. En basit polimer türü, aynı monomerden oluşan “homopolimer”lerdir. Homopolimer doğrusal, dallanmış ya da üç boyutlu yapıda olabilir. İki ya da daha fazla monomerden meydana gelen polimerler ise “kopolimer” olarak adlandırılırlar. Kopolimerler, kendisini oluşturan monomer birimlerinin dizilişine göre; seçenekli (alternatif), blok, rast gele (random) veya graft (ası) kopolimer biçiminde olabilirler.

Rastgele kopolimer, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Ardışık kopolimerlerde, A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında B monomer bloğu bulunur. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimere geçilir. Blok kopolimerlerin özel bir türü de aşı (graft) kopolimerleridir. Bu tip kopolimerlerde kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirlerine bağlanmışlardır [10].



Şekil 2.1. Kopolimer türleri

Polimer temelde doğal ve sentetik polimerler olarak ayrılır. Doğada kendiliğinden bulunan polimerler; doğal kauçuk, ipek ve yün gibi malzemelerdir. Sentetik polimerler ise monomerlerden sentezlenen polimerlerdir; polietilen, poliester, poliamid, vb. Ayrıca doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimerler vardır, bunlar yarı sentetik polimerler olarak adlandırılır, örneğin doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz tipleri. Yapısında karbon atomunun dışında hidrojen, kükürt, oksijen ve azot atomu bulunduran polimerler organik polimerler olarak sınıflandırılır. Organik polimerler karbon zincirli ve hetero zincirli olabilir. Karbon zincirli polimerlere örnek olarak poli etilen verilebilir, $(-CH_2-CH_2-)_n$. Hetero zincirli polimerlere örnek olarak poliformaldehid verilebilir, $(-CH_2-O-)_n$. İnorganik polimerler ise yapısında karbon atomu bulunmaz onun yerine silisyum, germanyum, kükürt, vb. elementler bulunur [11].

Polimer zincirlerinin fiziksel şekli göz önüne alınarak kendi içlerinde,

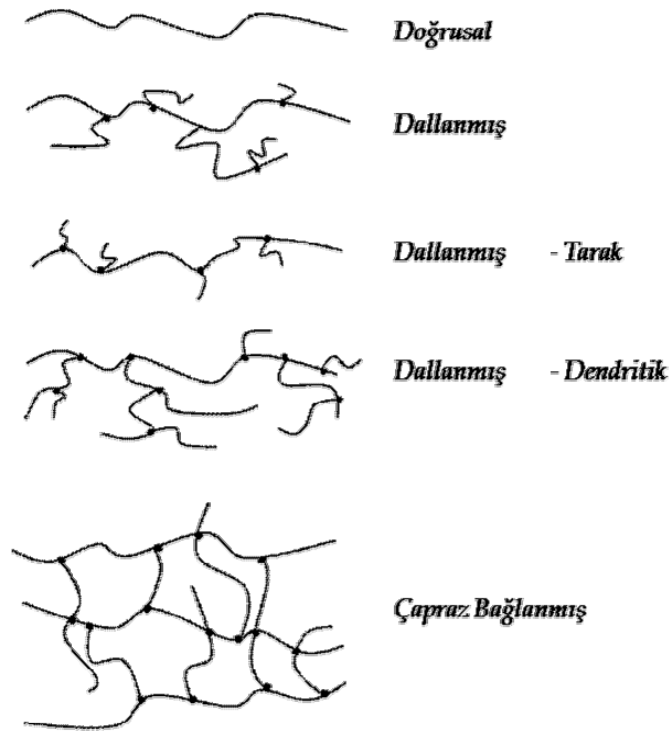
a) Doğrusal polimerler: Ana zincirleri üzerindeki atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerlerdir. Uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler.

b) Dallanmış polimerler: Ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı ve dal görüntüsünde başka zincirler bulunur. Doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünebilirler.

c) Çapraz bağlı polimerler: Ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağın yoğun olması halinde ‘ağ yapılı polimer’ yapısı elde edilir. Bu tür polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler.

Termoplastik, ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir kavramdır. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir, zincirler arası çapraz bağ gözlenmez.

Termosetler, zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ-yapılı), ısı ile eritilemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar.



Şekil 2.2. Zincir yapılarına göre polimerler

2.2.Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

Basamaklı(kondenzasyon) polimerizasyon

Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu iki şekilde yapılır.

a) Serbest radikal polimerizasyonu.

b) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu [8].

2.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerden genellikle küçük bir molekül çıkışıyla elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin olifonksiyonel oluşudur.

OH, COOH, NH₂, vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂, vb. gibi küçük moleküller çıkarak kondenzasyon polimerini oluştururlar. Kondenzasyon polimerizasyonu basamaklı polimerizasyon olarak da adlandırılır. Çünkü bu tür polimerizasyonda, önce monomerler birleşir dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir trimer oluşur ve böyle adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Bu türde, her uzunluktaki polimer zinciri reaksiyon süresince, aynı olasılıkla boyunu uzatarak büyür [12].

2.2.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920' lerde Staudinger tarafından verilmiş, 1937 de Flory radikalik polimerizasyonun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediği öne sürülmüştür [13].

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör yada başlatıcı adı verilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur [14]. Katılma polimerizasyonu için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşiklerdir ($\text{CH}_2=\text{CHR}$). Çift bağ içeren bu bileşikler, π -bağlarının özelliği nedeniyle serbest radikalik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler. Katılma polimerizasyonunda monomerler büyümekte olan polimer zincirine birer birer ve hızla katılırlar. Çok kısa bir süre içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır ve bu süre sonunda yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 g.mol⁻¹) ulaşılır. Reaksiyonun ilerlemesi ile monomer – polimer dönüşümü artar ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez [2].

2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom yada atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif yada negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet'den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir. Bu süreçte her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır [15]. Katılma polimerizasyonu genel zincir tepkimelerinde olduğu gibi üç genel tepkime adımını izler.

Başlama: aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adım

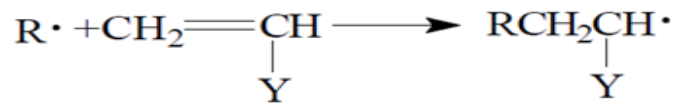
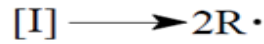
İlerleme: monomerlerin aktif merkezlere katıldığı adım

Sonlanma: aktif merkezlerin işlevini yitirdiği (yok olduğu) adım

İlerleme ve sonlanma adımlarında aktif merkezlerin bir başka moleküle aktarıldığı zincir transferi tepkimelerine de rastlanabilir. Bu adımları dikkate alarak polimerizasyon mekanizmasını incelersek;

Başlama

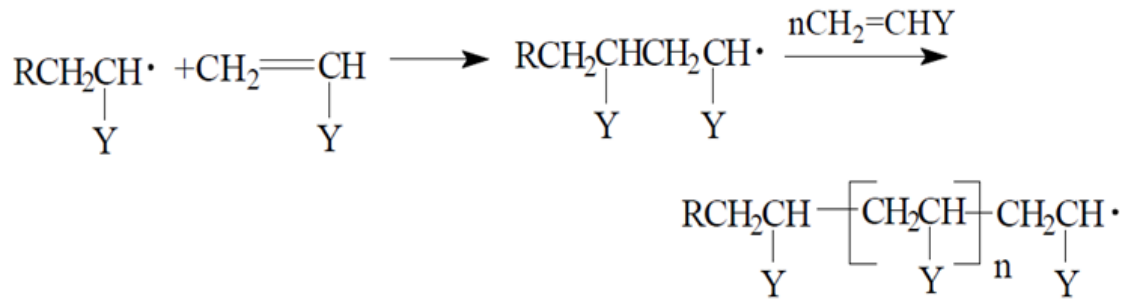
Başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikallerin ilk monomer molekülü ile etkileştiği adımdır.



Şekil 2.3. Radikal parçalanması ile oluşan ilk monomer molekülü

İlerleme

Aktif polimer zincirlerinin monomer moleküllerini katarak büyüdüğü adımdır.

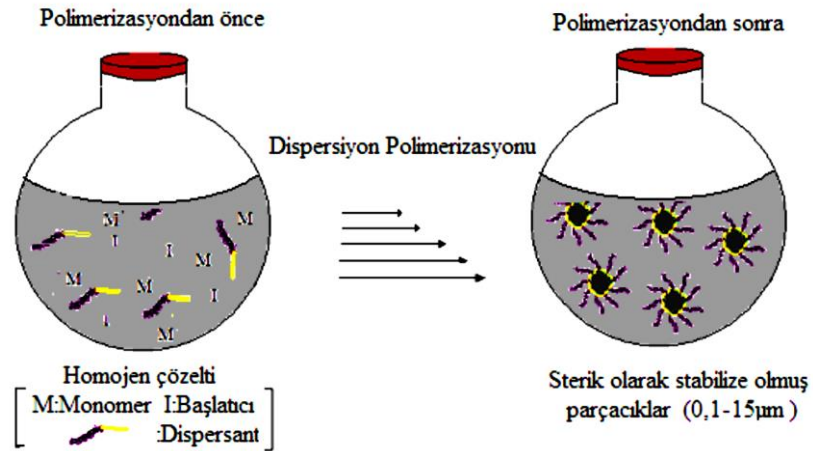


Şekil 2.4. Monomer molekülüne katılarak büyüme

- Süspansiyon polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu

2.3.1. Dispersiyon Polimerizasyonu

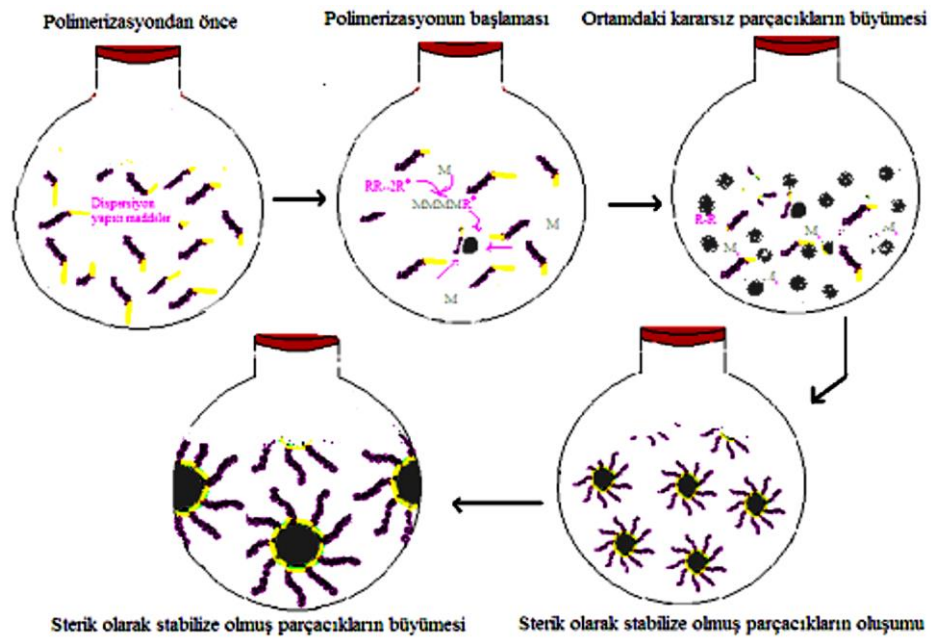
Dispersiyon polimerizasyonu homojen ebat dağılımına sahip polimer partikülleri hazırlamadaki benzersiz oluşu ve tek kademede gerçekleşmesi avantajıyla büyük ilgi çekmiştir. Bu metot, bir monomerin reaksiyon ortamında uygun bir stabilizör varlığında polimerizasyonunun gerçekleştirildiği çöktürme polimerizasyonunun özel bir türü olarak tanımlanabilir. Dispersiyon polimerizasyonunda, ortamda bulunan sterik stabilizörler, oluşan parçacıkların yüzeylerinde adsorplanmaktadır. Parçacık büyümesi, ortamdaki tüm monomerlerin tükenmesi ve/veya stabilizörün tamamının adsorbe edilmesi ve parçacık yüzeylerinin tamamının sarılması gerçekleşinceye kadar devam etmektedir. Bunun yanında, yeni bir parçacık çekirdeklenmesi söz konusu olmadıkça, dar parçacık büyüklük dağılımı elde etmek de mümkündür.



Şekil 2.6. Dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.

Dispersiyon polimerizasyonunu iki ana kısma ayırmak mümkündür: Partiküllerin ve çekirdeğin oluştuğu ve bunlar arasında kümelenmenin baskın olduğu ilk kademe “partikül oluşumu kademesi” ve partikül büyümesinin baskın olduğu sonraki kademe “partikül büyüme kademesi” dir. Dispersiyon polimerizasyonunda başlangıçta tüm bileşenler reaksiyon ortamında çözülmüş durumdadır. Homojen olan bu reaksiyon karışımı ısıtıldığında başlatıcının bozulması ile serbest radikaller oluşturulur ve monomer katarak sürekli fazda büyüme başlar. Bununla birlikte, stabilizör polimer

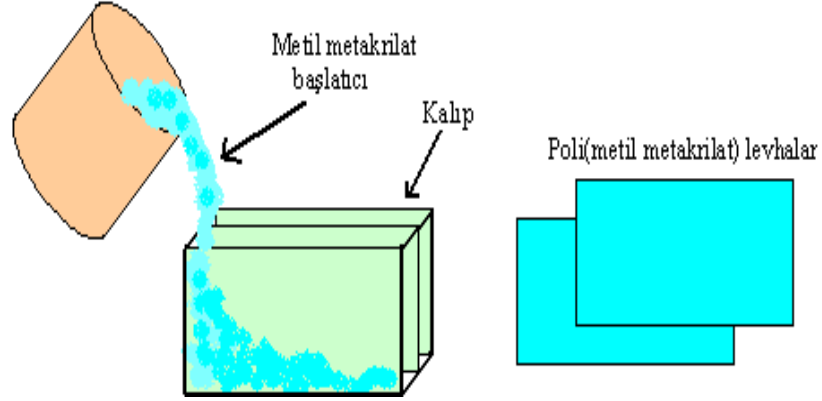
moleküllerinin oluşmakta olan polimere aşılandığını ve oluşan kostabilizörün partikül stabilizasyonunu gerçekleştirdiği belirtilmiştir. Ancak her iki mekanizmanın da stabilizasyonda rol oynadığı da yapılan araştırmalarda tespit edilmiştir. Partiküller oluşur oluşmaz, sürekli fazdan monomer adsorplanmaya başlar. Serbest radikalleri sürekli fazdan yakalayabilen yeterli sayıdaki partiküllerin oluşumundan sonra serbest radikaller yüksek derecede polimerizasyona kadar büyüyemez. Polimerizasyon esas olarak tüm monomerler tükeninceye kadar “monomer-şişen partikül” oluşumu içerisinde devam eder [16].



Şekil 2.7. Dispersiyon polimerizasyonunda parçacık oluşumu ve sterik olarak stabilize olan parçacıkların büyümesinin şematik gösterimi.

2.3.2. Kütle (Blok) Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyon, monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiği tekniktir. Sıvı, katı, gaz halindeki monomerler bu yolla polimerleştirilebilir. Ancak daha çok sıvı monomerlerin polimerleştirilmesi için tercih edilir. Ortamda pek az katkı maddesi vardır. Saf monomer ve başlatıcı bulunur.



Şekil 2.8. Kütle polimerizasyonu ile küçük boyutlarda poli(metil metakrilat) levhalar yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok az olup polimer ürünün ayrılması oldukça kolaydır.

Kütle polimerizasyonun da reaksiyonlar ekzotermiktir, bu nedenle ısı transferi kolayca yapılabilir.

Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlükleri şunlardır:

- Polimerizasyon hızının yüksek olması
- Uygulama kolaylığı
- Ekonomik olması
- Temiz polimer eldesi
- Polimerin doğrudan işlenebilmesi

Ancak polimerizasyon sırasında artan ortam viskozitesi, ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırır. Ayrıca tepkimeye girmeyen monomerlerin temizlenmesi gerekir. Bu dezavantajlar büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar. Özellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılan polimerizasyon yöntemidir. Kondenzasyon polimerizasyonları için elverişlidir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer, reaksiyonunun en son aşamalarına kadar oluşamaz [17]. Bu yöntem daha çok basamaklı polimerizasyon için uygundur. Olayı daha basite indirgemek gerekirse, yüksek polimer ağırlığına ulaşılınca viskozite artar ve

karıştırma güçlüğü meydana gelir. Karıştırma olmayınca belli bölgesel yerlerde açığa çıkan enerji homojen olarak dağılmaz ve sonunda patlamalar gözlenir [18].

2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon tekniği endüstride büyük miktarlarda polimer üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerizasyonu sonucu polimerizasyon şartlarına bağlı olarak 50 – 1000 mikrometre çapında, gözenekli veya gözeneksiz partiküller elde edilir. Süspansiyon polimerizasyonunda iki faz vardır [19].

- Monomer fazı
- Dağıtma fazı

Bir polimer süspansiyon polimerizasyonu için kullanılacaksa dikkat edilmesi gereken ilk özellik monomerin dağıtma fazındaki çözünürlüğüdür. Monomerin, dağıtma fazındaki çözünürlüğünün çok düşük olması gerekir. Bu amaçla hidrofilik monomerler için yağ ve petrol eteri gibi hidrofobik sıvılar kullanılır. Hidrofobik monomerler için de su, dağıtma fazı olarak kullanılır. Monomer damlacıkları yapısında çözülmüş olarak başlatıcı içerirler. Isı vb. etkiler ile polimerizasyon reaksiyonu başlatılır. Reaksiyon sonucunda her monomer damlası bir polimer partiküle dönüşür [19]. Süspansiyon polimerizasyonunda karşılaşılabilecek en büyük sorun partiküllerin birbirlerine yapışarak birikmesidir. Bunu eklemek için dağıtma fazına partikülleri stabil olarak ortamda tutabilecek stabilizör maddeler eklenir. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir [20].

2.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu önemli iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir.

Tablo 2.1. Polimerizasyon yöntemlerinin karakteristikleri [14].

Yöntem	Kütle	Çözelti	Süspansiyon	Emülsiyon
Ortam	-	Organik çözücü Su	Su	Organik çözücü Su
Başlatıcı/Katalizör	Yağ- çözüdür	Yağ-çözüdür Su- çözüdür	Yağ- çözüdür	Yağ- çözüdür Su- çözüdür
Monomer Konsantrasyon	-	Düşük Düşük	Yüksek	Yüksek Yüksek
Sıcaklık Kontrolü	Zor	Kolay Kolay	Çok kolay	Çok kolay Çok kolay
Polimerizasyon Hızı	Yüksek	Düşük Düşük	Yüksek	Yüksek Yüksek
Polimerizasyon Derecesi	Yüksek	Düşük Düşük	Yüksek	Yüksek Yüksek
Çözelti Viskozitesi	Yüksek	Biraz yüksek Yüksek	Düşük	Düşük Düşük
Yararları/Sakıncaları	Alevleme	Alevleme	Oldukça küçük polimerizasyon sistemi Partikül boyutu>1µ	Küçük polimerizasyon sistemi Partikül boyutu<1µ

3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

Emülsiyon polimerizasyonu akrilik polimerlerin hazırlanmasında kullanılan en önemli endüstriyel yöntemdir. Süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta ise, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır. Ayrıca emülsiyon polimerizasyonunda sonuç ürün bir sentetik lateks, başka bir ifadeyle, polimer partiküllerinin sulu ortamdaki kararlı bir emülsiyonu şeklindedir. Süspansiyon prosesinde elde edilen ürün partikül boyutu 10 μ ile 10 mm aralığında olmasına karşın, emülsiyon polimerizasyonunda 0.005-5 μ boyutlarında, çok daha küçük polimer partikülleri elde edilir [14].

Emülsiyon polimerizasyonu serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasıyla yürür. Emülgatörler anyonik, katyonik, non-iyonik, amfoterik veya polimerik yapıda olabilir.

Oluşan miseller sürekli fazda (genellikle su) eş boyutlu olarak dağıtılır. Reaksiyon ortamındaki aynı yüklü emülgatörlerin birbirlerini itmeleri, lateksin kararlılığını sağlar. Emülsiyon polimerizasyonunda, suda çözünen iyonik başlatıcılar kullanılır. Polimerizasyon üç aşamadan oluşur. Birincisi “çekirdeklenme” adı verilen basamaktır ve misel oluşumu bu basamakta gerçekleşir. Monomer bu damlaların dışındadır. Çekirdeklenme sulu fazda başlar. Burada oluşan radikaller polaritenin azalmasından ötürü misel yapısı içine girerler. İkinci aşamada monomer molekülleri sulu fazdan misel içine difüzyonlanır ve polimerizasyon başlar. Bu basamağın hızı oldukça yavaştır. Son basamakta, misel yapısı içinde bütün monomerler tamamıyla kullanıldığında uzun zincirli radikaller birleşerek polimerizasyonun sonlanmasını sağlarlar. Tüm miseller aynı boyda olduğu için elde edilen mikroküreler de eş boyutludur. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunda tane boyu dağılımı çok dardır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra zincirlerin içindeki emülgatörler uzaklaştırmanın yolu iyon değiştiricileri kullanmaktır [21]. Yöntemin temeli, genellikle emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış bir çekirdek lateksin düşük molekül ağırlıklı bir ajan ile şişirilmesine dayanır. Bu organik ajanın çözünürlük parametresi çekirdek lateksinkine çok yakın olmalıdır. Dikkat edilmesi gereken en

önemli unsurlardan biri organik ajan ile partikülün şişirilmesi sırasında monodispersitenin korunmasıdır. Şişme işlemi, sulu emülsiyon ortamında yürür. Organik ajan zincirleri açar. Burada partiküller artık kararlı katı yapıda değildir. Bu yapıya monomer ve başlatıcı ilave edilir. Başlatıcının monomerde çözünür yapıda olması gerekir. Böylece polimerizasyon tekrar baslar ve katı polimer elde edilir. Şişirilmiş emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajları, polimerizasyon süresinin daha uzun olması, kullanılan şişirme maddelerinin ürünü kirletmesi, buna bağlı olarak özellikle biyolojik uygulamada toksin etki riskinin ortaya çıkması ve işlemin pahalı olmasıdır [2].

3.1. Emülsiyonların Tanınması

Emülsiyonlar, basit bir tanımlama ile birbiri ile karışmayan en az iki sıvının birbirleri içerisinde damlacıklar halinde dağıldığı heterojen sistemlerdir. Bu sistemler hidrofilik ve lipofilik olmak üzere iki fazdan oluşurlar.

Yağ Faz: Katı ve sıvı yağlar, mumlar, yağ alkol ve asitleri ile bunların esterlerini, hidrokarbonları, gliseritleri ve silikonları içeren türevler, emülsiyonlarda yağ fazı olarak kullanılmaktadır.

Sulu Faz: Su ve su ile karışabilen hidrofilik özellikteki maddelerden oluşur.

3.2. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Kimyasallar

Emülsiyon polimerizasyonunun temel girdileri, başlatıcı, emülgatör, su, ve monomerdir. Emülsiyon polimerizasyonu üç kademededen oluşur. Bunlar, başlama, büyüme ve sonlanmadır. Başlama aşamasında başlatıcı serbest radikallere ayrılır ve ilk monomere bağlanır. Büyüme aşamasında aktif duruma geçen monomer diğer monomerlerle bağlanarak polimer zinciri büyür. Büyüyen polimer zincirinde bulunan aktif kısmın çeşitli şekillerde uzaklaşması ile sonlanma gerçekleşir.

3.2.1. Monomerler

Zincir polimerizasyonu için gerekli olan vinil monomerlerine bakıldığında etilen atomlarından birine yapılan tam süstitüsyonun polimerleşmeyi engellemediği görülür. $CH_2=CHX$ türündeki monomerlerde $-COOH$, $-Cl$, $-CN$ gibi guruplar

polimerleşme eğilimini arttırdığı halde, alkil gurupları bu eğilimi genellikle düşürürler. X süstitüentinin etkinliği aşağıdaki sıralama ile değişir.



3.2.2. Başlatıcılar

Polimerizasyonun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikaller oluşturulmalıdır. Serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilebilir. Organik peroksit veya hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcılar, organometalik bileşikler, ısı, ışık, UV- ısınları, yüksek enerjili ısınlar ve elektrokimyasal yöntemler polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler olarak gösterilebilir.

Organik peroksit veya hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı, ışık, yüksek enerjili ısınlar gibi fiziksel etkenlerle başlatılan radikalik polimerizasyonda radikal kaynağı; monomer, çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka madde olabilir. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir başka yoludur [22].

Başlatıcılar, monomer yada çözücüdeki çözünürlüğüne ve polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna yada maddenin yarı ömrüne (dekompozisyon) bağlı olarak seçilir. Dolayısıyla başlatıcı türü ve konsantrasyonu polimerizasyon hızını, başka bir ifadeyle polimerleşme derecesini etkiler. Genellikle, başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla polimerleşme hızı artar, ortalama molekül ağırlığı düşer. Polimerizasyonda çoğunlukla monomerin %0.1-1 i kadar başlatıcı kullanılır. Başlatıcı ya bir kerede polimerizasyon başlangıcında ya da reaksiyon boyunca kademeli olarak eklenir [21].

Tablo 3.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları

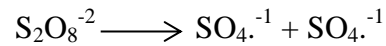
Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	40 -60
Amonyum persülfat	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	40-70
Potasyum persülfat	K ₂ S ₂ O ₈	40-70
Azoizobutironitril	(CH ₃) ₂ CNN ₂ CN(CH ₃) ₂	50-70
Kümen hidroperoksit	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ COOH	50-120
t-Butil hidroperoksit	(CH ₃) ₃ COOH	60-180

3.2.2.1. Termal Başlatıcılar

Termal Başlatıcılar, ısı ile serbest radikallere ayrılabilen başlatıcılardır. Bu başlatıcılar kullanıldığında emülsiyon polimerizasyonu oda sıcaklığında ya da oda sıcaklığı altında gerçekleşemez. Bu başlatıcıların dekompozisyon sıcaklığı 50–70°C’ dir. Bu çalışmada emülsiyon reaksiyonlarında persülfat başlatıcılar kullanıldı. Persülfat tercih edilmesinin sebebi suda çözünerek serbest radikal oluşturabilmesi ve radikal oluşturma sıcaklığının sıcaklığından yüksek olmasıdır. Böylece reaksiyon ortamına girmeden radikaller oluşmaz ve boşa harcanmaz [9].

Bu bileşiklerden en çok kullanılan peroksit bağına (-O-O-) sahip olanlardır [28]. Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikal verirler.

Emülsiyon polimerizasyonunda en yaygın olarak kullanılan başlatıcı ; genellikle potasyum, sodyum yada amonyum persülfat yapısında olmak üzere, persülfat iyonudur.



Şekil 3.1. Persülfat başlatıcının radikal oluşturma reaksiyonu.

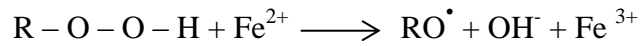
Peroksit başlatıcılar, hem su fazda hem de monomer de çözünürler. Peroksit başlatıcılar yüksüz oldukları için emülsiyon polimerizasyonunda anyonik emülgatörler ile birlikte kullanıldığında monomere, misela ya da monomerece

şişirilmiş polimer partikülüne difüzyonla itici bir bariyerle karşılaşmazlar. Bu nedenle polimerizasyon reaksiyonunu hem suda hem de su misel ara yüzeyinde başlatabilirler [9].

3.2.2.2. Redoks Başlatıcılar

Bir elektron transferi ile serbest radikal veren reaksiyonlar özellikle düşük sıcaklıktaki polimerizasyonların başlatılmasında kullanışlıdır. Redoks sistemlerinin düşük sıcaklıkta çalışabilmesinden başka reaksiyon hızlarını metal iyon veya peroksitlerin çeşitli konsantrasyonları ile kontrol etmek kolaydır.

Redoks başlatıcılarla emülsiyon polimerizasyonunda düşük sıcaklıkta yüksek molekül ağırlığı elde edildiği için kullanımı avantajlıdır. Ayrıca, reaksiyon sıcaklığı düşük olduğu için zincir transferleri ve dallanmalar olmaz, lineer polimer zinciri elde edilir. Redoks çifti kullanmanın dezavantajı ise kirliliğe çok duyarlı olmalarıdır [9]. Polimerizasyonu başlatmak üzere redoks sistemlerinin kullanılması yaygındır. Bunlardan bazıları ; H₂O₂-Fe sistemi, klor-bisülfid sistemi, hidroperoksit-Fe sistemi ve hidroperoksit-poliamin sistemleridir. H₂O₂-Fe(II) tuzları en yaygın kullanılan redoks başlatıcılardan biridir [14].

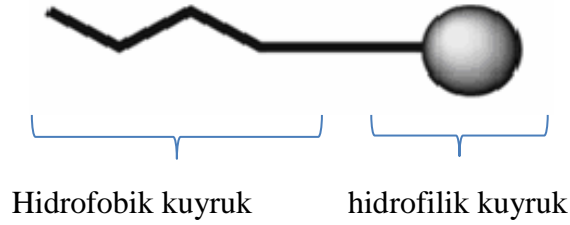


Şekil 3.2. Demir (II) katyonunun peroksitle oksidasyonu ve radikal oluşumu.
Rtersiyer bütül, p-metan gibi organik gurubu temsil eder.

3.2.3. Misel Yapıcı Maddeler (Emülgatörler)

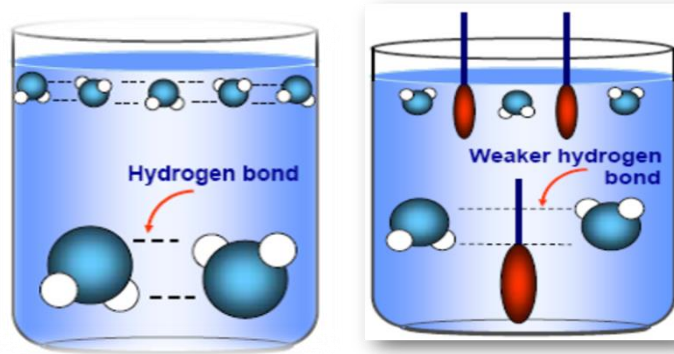
Suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif madde (YAM) denir [3]. Yüzey aktif madde yüzeyde ya da ara yüzeyde birikme eğilimi olan kimyasaldır. Ara yüzey, iki madde arasındaki temas alanıdır. Yüzey ise maddenin dış ortamla temas alanıdır. Yüzey aktif maddelerin özel fonksiyonları arasında kiri uzaklaştırmak, ıslatma, yumuşatma, boyalarda yüzeye tutunma oranını arttırma, emülsiyon yapıcı olarak kullanma, stabilizatör olarak kullanılma.

Yüzey aktif maddeler, bulunduğu ortamın, yüzey gerilimini etkileyen suyu seven (hidrofilik) ve suyu iten (hidrofobik) kısımlardan oluşan maddelerdir.



Şekil 3.3. Emülgatörün genel görünümü

Oksijen ve hidrojen atomları arasındaki hidrojen bağı nedeniyle yüzeyde tutunarak su moleküllerini yönlendirir.



Şekil 3.4. Yüzey gerilimi

Su molekülleri aralarında kendilerine yönelmiş yüzey aktif maddeleri karıştırarak tutulur. Kuvvet düşürülür. Bazı yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimi yaklaşık 30 mN/m veya daha düşük olarak indirgenebilir.

Emülgatörlerin altı temel karakteristiğe sahip olması gerekir:

1. *Çözünürlük*: Emülgatör, sistemin en azından bir fazında çözünmelidir.
2. *Amfipatik (amphipathic) yapı*: Emülgatör molekülleri birbirlerine göre zıt çözünme eğilimli gruplardan oluşur.

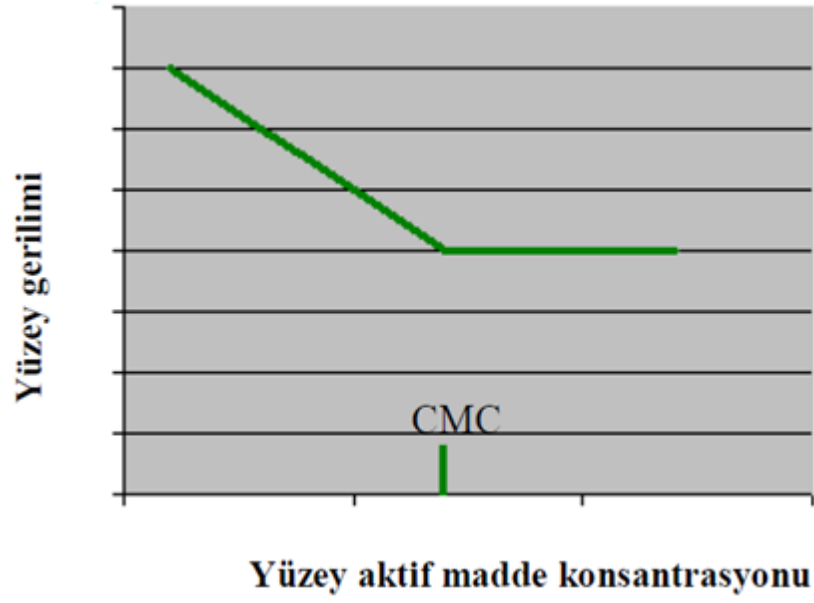
3. *Ara yüzeyde yerleşme:* Emülgatör molekülleri yada iyonlar ara yüzeyde yönelmiş tabakalar oluştururlar.

4. *Ara yüzeyde adsorpsiyon:* Ara yüzeydeki bir emülgatörün denge konsantrasyonu, ana çözeltideki konsantrasyondan daha büyüktür. Dolayısıyla artan konsantrasyonlarda yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler.

5. *Misel oluşumu:* Emülgatörlerin ana çözeltideki konsantrasyonu her bir çözünen çözücü sistemin temel karakteristiği olan limit değeri aştığında, misel olarak adlandırılan molekül yada iyon kümelerini oluşturur.

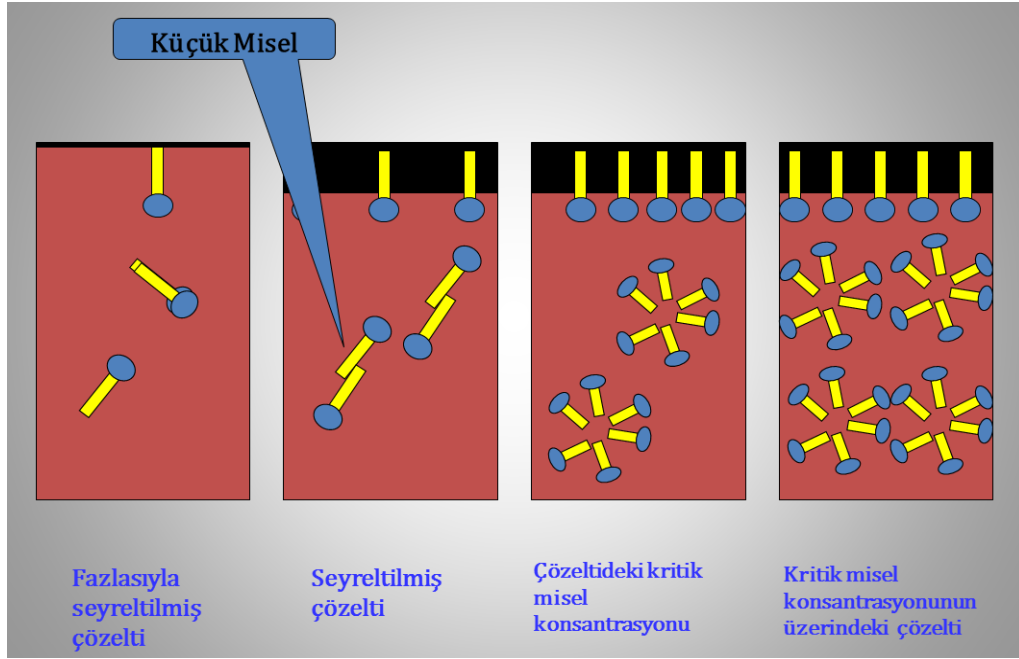
6. Islatma, emülsiyonlaştırma, çözünürleştirme, dağıtma gibi fonksiyonel özellikleri göstermelidir [14].

Hidrofobik bir karbon zinciri (C sayısı 7-22 arası) ve hidrofilik bir gruptan oluşan bu moleküller, **kritik misel konsantrasyonu** (CMC) denilen bir yoğunluğun üzerinde **misel** adı verilen ve 20-100 Å boyutlarında topaklar oluştururlar. Her topaktaki molekül sayısı 10-100 arasında değişir. CMC değeri, YAM'den maddeye ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Örneğin karbon zinciri uzadıkça CMC düşer. Hidrofilik grubun cinsine göre de CMC'da değişiklik gözlenir. Miseller yardımı ile bir organik fazı su içinde daha çok çözmek mümkündür [3].



Şekil 3.5. Yüzey geriliminin yüzey aktif madde konsantrasyonu ile değişimi.

Yüzey aktif maddede bulunan hidrofilik kısım polardır ve iyonik ya da noniyonik olabilir. Aynı molekül üzerinde hem suyu seven hem de sevmeyen kısım olduğu için su yüzeyinde hem çekme hem de itme kuvvetine maruz kalırlar. Yüzey aktif maddeler hem çekim hem de itme kuvvetlerine maruz kaldıkları için misel oluştururlar. Misel oluşumu kritik misel konsantrasyonuna ulaşıldığı zaman başlar [9].

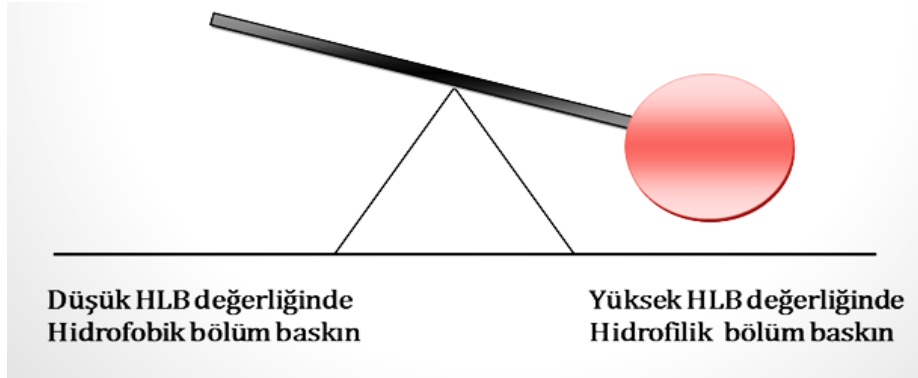


Şekil 3.6. Kritik misel konsantrasyonu ve misel oluşumu.

Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün etkisi üç başlık altında özetlenebilir:

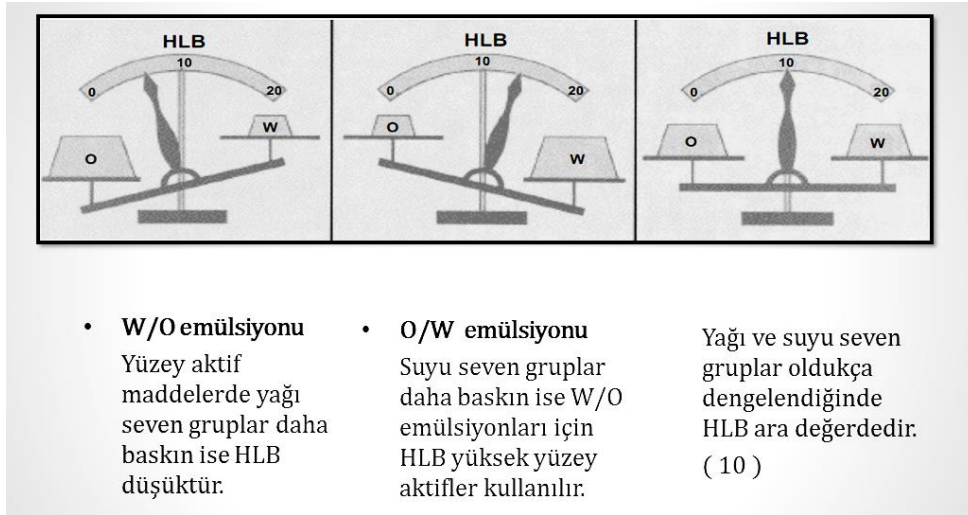
1. Miseller içindeki çözünürlük nedeni ile su fazına daha çok monomerin çekilmesi sağlanır.
2. Çözünmeyen monomerin kararlı küçük damlacıklar içinde emülsiyon halinde kalması sağlanır.
3. Reaksiyon süresince meydana gelen polimer tanelerinin (lateks) emülgatör ile kaplanarak, polimerizasyon boyunca ve polimerizasyondan sonra pıhtılaşmadan kalması sağlanır. Yani lateks partikülleri emülgatör ile polimerizasyon sonrası çökmeye karşı korunmuş olur [14].

Hidrofilik lipofilik balans (HLB) emülgatörü oluşturan polar hidrofilik baş ve polar olmayan lipofilik kuyruk dengesidir. Hidrofilik malzemeninin hidrofilikliği arttıkça HLB değerleri de artar, HLB değeri 6-7 değerlerinden düşük olan hidrofobik, HLB değeri 8 değerinden büyük olanlar hidrofilik emülgatörlerdir.



Şekil 3.7. HLB değerine göre emülgatörün türü

HLB değeri 8' den büyük olan emülgatörler yağ fazının içinde su fazı olduğu durumlarda etkilidir. Burada yağ fazı olarak monomerler düşünülebilir.



Şekil 3.8. HLB değerlerinin yağ ve su fazı oranlarına göre değişimi

3.2.3.1. Emülgatör Çeşitleri

Yüzey aktif maddeler hidrofilik (polar) baş kısımlarına göre sınıflandırılırlar.

Sınıflandırma şöyledir;

- *Anyonik yüzey aktif maddeler,*
- *Katyonik yüzey aktif maddeler,*

- *Noniyonik yüzey aktif maddeler,*
- *Amfoterik yüzey aktif maddeler,*

3.2.3.1.1. Anyonik Yüzey Aktif Madde

Hidrofilik baş kısmı eksi yüklüdür. Dört grupta incelenir; karboksilatlar, sülfonatlar, sülfatlar ve fosfatlar. Anyonik emülgatörlerdeki hidrofilik parçacık SO_3^- , $-\text{OSO}_3^-$, $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^{2-}$ gibi negatif yüklenmiş polar bir gruptur. Molekülün hidrofobik kısmı, $\text{C}_{12}-\text{C}_{24}$ den oluşan alkil yada aril gruplar olabilir [14]. Karbon sayısı 10' un altında olanlar suda çözünürler ve iyi yüzey aktif maddelerdir, karbon sayısı 20' den fazla ve lineer yapıda olanlar suda çözünmezler. Sülfonat grupları güçlü asit olduğu için bu yüzey aktif maddeler asidik ortamda çözülebilir ve etkilidirler. Kalsiyum ve magnezyum su içinde çözünürler ve su sertliğine neden olurlar. Su sertliği iyonik dengeyi bozduğu için emülsiyon polimerizasyonunda olumsuz etkilere sahiptir. Sülfonat yüzey aktif maddeler suyun sertliğinden fazla etkilenmez. Sülfonasyon reaksiyonu pahalı olmadığı için çok büyük miktarda üretilirler. Alkilsülfonat, alkilbenzilsülfonat, lignin sülfonat bu yüzey aktif maddeye örnektir [9].

3.2.3.1.2. Katyonik Yüzey Aktif Madde

Hidrofilik baş kısmı artı yüklüdür. Anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddelere göre kullanımı azdır. Bunun nedeni, negatif yüklü lateks partikülleri ve anyonik yüzey aktif maddelerle birlikte kullanımı mümkün olmamasıdır. Negatif yüklü lateks parçaları ile birlikte kullanıldığında çökme gerçekleşir. Özellikle tekstil yumuşatıcılarında kullanılır. Katyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak asetil dimetil benzil amonyum klorid verilebilir [14].

3.2.3.1.3. Non-İyonik Yüzey Aktif Madde

Bir non-iyonik emülgatör, sulu ortamda çözüldüğünde veya dağıldığında yüksüz bir tanecik oluşturur yani iyonlaşmaz. Hidrofilik eğilimleri, su molekülleri ile hidrojen bağı yapıp yapmamasına bağlıdır. Uzun bir hidrofobik alkil grupla yüksek polariteli nötral grup veya grupların birleşmesiyle oluşurlar. Polar grup sulu çözeltide hidrofobik grup tutmaya yetecek kadar olmalıdır. Non-iyonik emülgatörlerdeki en

kuvvetli parçacıklar hidroksil gruplar ve eter bağlarıdır. Birçok non-iyonik emülgatörde hidrofilik ester ve amid bağları da bulunur. Yüklü emülgatörler ile aynı konsantrasyonda olduklarında yüzey gerilimini daha da düşürürler ve daha düşük CMC değeri verirler. Bunun nedeni ya ara yüzeyde yada miselde yerleşmiş yüklü emülgatörlerin polar gruplar arasında oluşan elektriksel itmenin, ara yüzeyde daha kolay adsorplanan ve miselde daha kolay kümelenen noniyonik emülgatörler nedeniyle oluşmamasıdır.

Non-iyonikler reaksiyon hızını düşürmelerine karşın, sonuç ürünün kararlılığını arttırmaları. Non-iyonik emülgatörler hidroksil gruplar ve poli(oksietilen) zincirleri ile çözünebilirler. Poli(oksietilen) bileşiklerinin suda çözünürlüğü sıcaklığın artmasıyla azalır. Elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla CMC değeri azalır. Noniyonikler için CMC u sıcaklığın artmasıyla azalır [14].

3.2.3.1.4. Amfoterik (Zwitterionic) Yüzey Aktif Madde

Hidrofilik baş kısmı hem artı hem de eksi yüklüdür. Yük ortamın pH değerine göre değişir. Yüksek pH değerlerinde anyonik, düşük pH değerlerinde ise katyonik emülgatör özellik gösterirler. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanımları yaygın değildir [9].

3.3. Emülsiyonların Özellikleri

a) Görünüş:

Emülsiyonların görünüşü; viskoziteleri, akma özellikleri, parlaklıkları, pürüzsüz olmaları, yapıları ve opaklıklarından dolayı değişime uğrayabilir. Görünüşleri ve deriye sürüldüklerinde temas özellikleri; partikül büyüklüğüne, yağlılık oranlarına, viskoziteye, ıslaklığına, kayma ve kuruma özelliğine bağlı olarak değişebilir. Emülsiyonların tipi ve stabilitesi; büyük ölçüde yağ ve su fazının kimyasal ve fiziksel özelliklerine, yağ ve su fazının oranlarına, emülgatör gibi kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonuna, eklenen maddelere, emülsiyon hazırlama yöntemine, sıcaklığa, soğutma hızına ve yöntemine bağlıdır.

b) Partikül Büyüklüğü:

Emülsiyonların viskozitesi ve görünüşü; dağıtıcı fazın oranı ve partikül büyüklüğü ile kontrol edilir. Partikül büyüklüğüne bağlı olarak emülsiyonların rengi değişebilmektedir.

Tablo 3.2. Emülsiyonlarda partikül büyüklüğü - renk ilişkisi

Partikül Büyüklüğü (μm)	Görünüşü
>1	Beyaz
0.1- 1	Mavi- Beyaz
0.05- 0.1	Janjanlı- Yarı transparan
< 0.05	Trasnparan

Dağıtıcı faz, 0.1 ppm'den küçük ise mikroemülsiyonlar ya da "miseller emülsiyonlar" elde edilir. Emülsiyonların partikül büyüklüğü, genellikle iç fazdaki globüllerin çapı ile ifade edilir. Emülsiyonların içerdiği partiküller küçük ise "ince emülsiyonlar", büyük globüllerden oluşuyorsa "kaba emülsiyonlar" olarak tanımlanır. Partikül büyüklüğü;

- * Emülgatörlerin kalitesine ve tipine
- * Hazırlanma sırasında yapılan işleme
- * Eklenen yardımcı maddelere

bağlı olarak değişir.

c) pH :

Farmasötik emülsiyonların tanınmaları, stabiliteleri ve deriye uygulanabilirliği açısından pH'larının bilinmesi büyük önem taşır. Deri pH'sı 4-6 arasındadır. Farklı pH'lardaki ürünlerin topik (bölgesel) uygulamalarında deri pH'sına göre düzenlemeler yapılır. Sabun tipi emülsiyonlarda genellikle pH-8 ya da biraz daha

fazladır. Eğer pH, 8'in altına düşerse faz ayrışması olur. Etken maddelerin pH'ları da emülsiyonun pH'sı üzerinde rol oynar. Noniyonik emülgatör içeren emülsiyonların pH'ları 3-10, katyonik emülgatör içeren emülsiyonların pH'ları ise 3-7 arasındadır.

d) Viskozite :

Hem pratik uygulamada, hem teorik açıdan emülsiyonların viskoziteleri önemli bir özelliktir.

Ticari emülsiyonlar özel bir viskozitede olmalıdır. Viskozitedeki değişmeler, ürünlerdeki diğer değişmeleri de gösterir ve etkiyi azaltır. Viskozite değişimi, tüketici tarafından kolayca izlenebildiği için ayrı bir önem taşır. Saklama sırasında düzensiz değişmeler, emülsiyon kimyası için önemli bir sorundur. Uygun akış özelliği ve istenen stabiliteyi sağlamak için viskozite önemli bir parametredir. Genel olarak dış fazın viskozitesi ile emülsiyonun viskozitesi arasında lineer bir ilişki vardır. Raf ömrünün önceden bilinmesi için viskozitenin belirlenmesinde en iyi yol, partikül büyüklüğü değişiminin belirlenmesidir. Viskozitenin zamanla azalması, raf ömrünün kısa olduğunu ve kümeleşmeden dolayı partikül büyüklüğünün arttığını gösterir. Yeni hazırlanmış bir emülsiyonda globüller floküle olursa, viskozitede hemen artış görülür [23].

3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

3.4.1. Genel Bilgi

Sentetik emülsiyon polimerizasyonunun temel öğeleri 1910 yılından beri bilinmekte ise de, endüstriyel ölçülerde kullanılması 1940'lı yıllarda stiren-bütadien kauçuğunun sentetik olarak üretimi ile başlamıştır. Bu yöntemle bütadien ve izopren gibi konjuge dienlerin polimerizasyonu ve kopolimerizasyonu yapılmaktadır. Bundan başka, vinil asetat, vinil klorür, akrilatlar, metakrilatlar ve bu monomerlerin çeşitli kopolimerleri emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu radikal zincir polimerizasyonları için önemli bir yöntem sağlar. Bunun için, suda çözünmeyen bir monomerin önce emülsiyon halinde dağıtılması ve polimerizasyonun burada sürdürülmesi gerekir. Yüzey aktif moleküllerin çok az bir kısmı suda çözünürken, önemli bir kısmı misel oluşturur. Misel yapıcının apolar uçları misel merkezine, polar uçları ise misel yüzeyine doğru yönelir. Misellerin

çapları 10^{-3} - 10^{-4} μ m, 1 mL karışım içerisindeki sayıları ise 1018 dolayındadır. Polimerizasyon başladıktan kısa bir süre sonra kritik misel konsantrasyonunun (CMC) altına düşer. Emülsiyon sisteminde misellerin oluşması ve sürekli kalabilmesi için CMC'nın korunması gereklidir. Emülsiyon yapıcı maddenin sudaki konsantrasyonu bu kritik değerin altına düşerse, aktiflenmemiş miseller kararsız hale geçer ve dağılarak suda çözünürler [24]. Klasik bir emülsiyon polimerizasyonunda monomer polimerizasyon ortamında çözünmez (yada çok zor çözünür), fakat ortamdaki emülsiyon yapıcı maddeler tarafından emülsiyeye edilmektedir. Başlatıcı madde süspansiyon polimerizasyondan farklı olarak ortamda çözünmekte ve misel çekirdeğinin içine girebilmekte, fakat monomerin içinde çözünmemektedir. Diğer taraftan başlangıçta oluşturulmuş oligoradikaller stabilize olmuş çekirdekleri oluşturmaktadır. Sonuç olarak, emülsiyon yapıcı madde ile stabilize olmuş polimer çekirdeği, ortamdaki daha fazla monomer molekülü ve oligoradikalleri adsorplayarak polimerizasyonun gerçekleştiği ana nokta haline gelmektedir. Bu durumda çekirdek/parçacıklar, monomer tamamıyla tükeninceye kadar büyümesini sürdürmektedir [25]. Emülsiyon polimerizasyonunun, süspansiyon polimerizasyon tekniğinden ayrıldığı temel nokta başlatıcının organik fazda değil de su fazında çözünmesidir.

En üstün olduğu iki nokta;

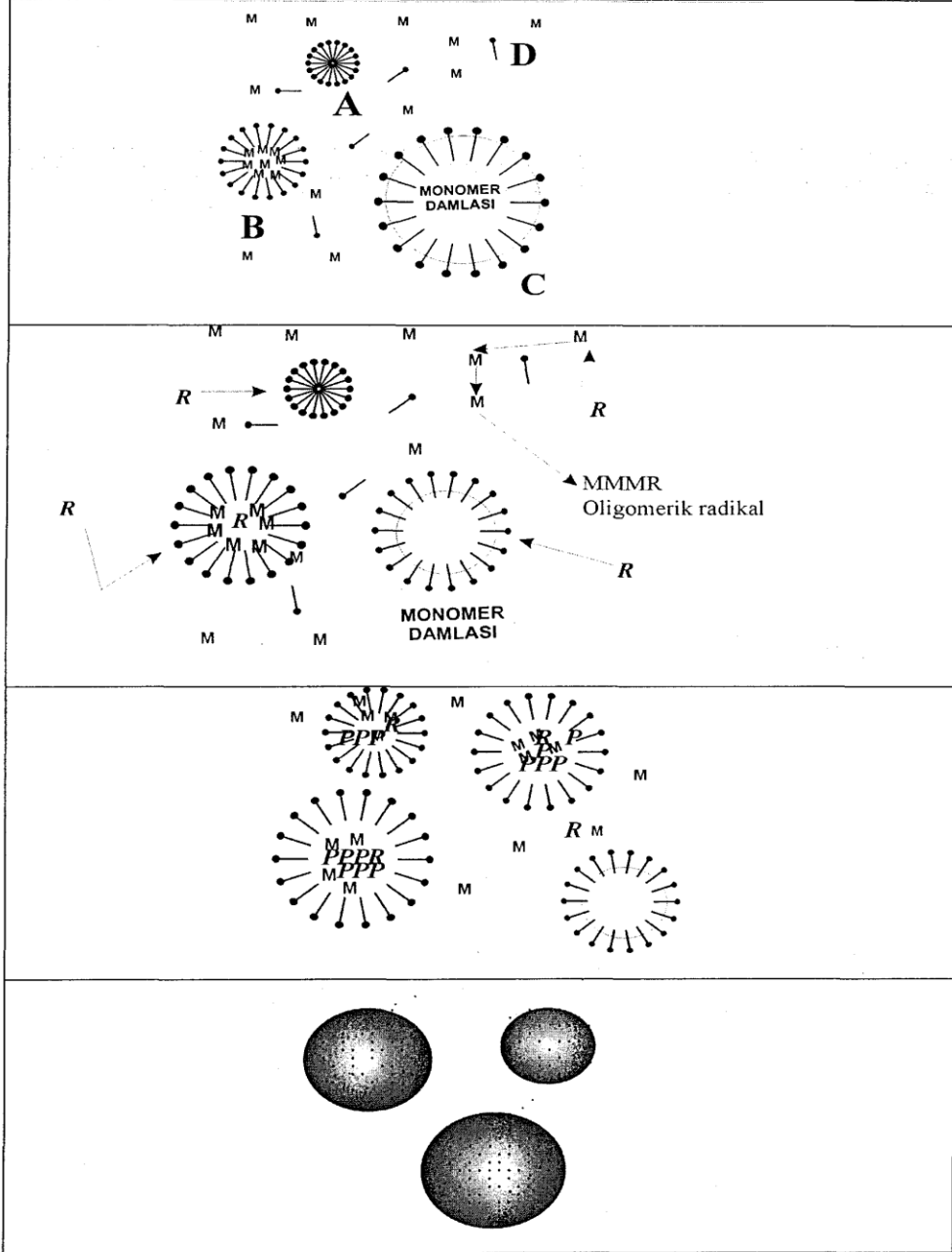
Polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesi.

Diğer avantajları

- Isı aktarım kolaylığı
- Viskozite düşüklüğü
- Sıcaklık kontrolünün kolaylığı
- Organik çözücü kullanılmaması
- Ürünün doğrudan kaplama, boya ve yapıştırıcı olarak kullanılması
- Yığın ve çözümlü polimerizasyonundan daha emniyetli olması

Dezavantajları

- Misel yapıcının uzaklaştırma zorluğu önemli bir dezavantajdır [26].



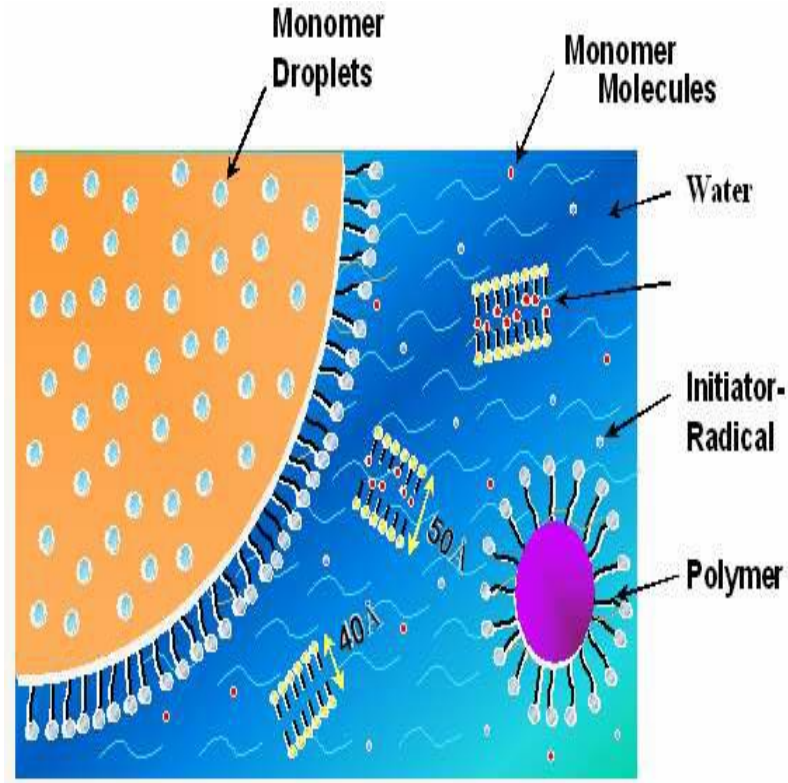
Şekil 3.9. Emülsiyon polimerizasyonu sırasında türlerin dönüşümü A: Misel, B: Monomerlerle şişmiş misel, C: Emülgatörle emülsiyeye olmuş monomer damlası, D: Çözülmüş emülgatör, M: Monomer, R: Radikal, P: Polimer [27].

3.5. Emülsiyon Polimerizasyon Türleri

Emülsiyon polimerizasyonu gerek reaksiyon ortamı ve gerekse reaksiyon kinetiği açısından başlıca üç şekilde olabilir; klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu, ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu ve emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu.

3.5.1. Klasik (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu, bir emülgatörün sulu çözeltisinde, bir monomer veya monomer karışımının serbest radikal zincir polimerizasyonu ile polimerleşmesidir. Ortaya çıkan ürün lateks olarak adlandırılır [27]. Klasik emülsiyon polimerizasyonu sisteminde; sürekli faz olarak su, suyun içinde monomer veya monomer karışımı, emülgatör ve stabilizatör, başlatıcı ve daha az önemli olarak da zincir transfer ajanı, tampon ve bazen de çekirdek bir lateks bulunur.



Şekil 3.10. Emülsiyon polimerizasyonu

Su hem süspansiyon hem de emülsiyonda en temel içeriktir. İnert ve sürekli bir faz olarak düşük viskozite ve iyi bir ısı transferi sağlar. Ayrıca polimerizasyon bölgesini izole eder. Bu ayırma; polimerizasyon hızı ve molar kütleinin aynı anda artışına

neden olarak, özel bir avantaj sağlar. Emülgatör parçacık nükleasyonu için özel bir yer sağladığı gibi gelişmiş parçacıkların yüzeylerine adsorplanarak kolloidal kararlılık sağlar. Böyle bileşiklerin molekülleri çok farklı özellikteki 2 bölgeden oluşur; birincisi polar(bir dipol veya yüklü grup) diğeri apolar (genellikle bir hidrokarbon veya halokarbon zinciri) bölgedir. her parça çok farklı çözünürlük özelliğine sahip olduğu için, moleküller herhangi bir çözgüde sınırlı çözünürlüğe sahiptirler ve iki faz arasında ki yüzey gerilimi azaltma eğilimi içerisindedirler.

3.5.2. İdeal Bir Emülsiyon Polimerizasyonu İçin Polimerizasyon Sistemleri

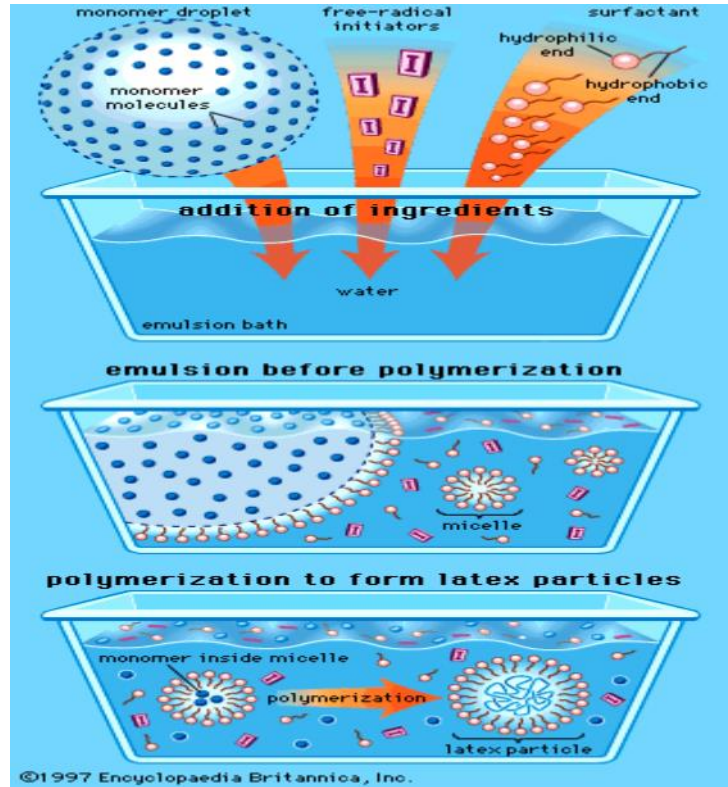
Bu polimerizasyon sistemi için dört ana unsur söz konusudur. Su, monomer, başlatıcı ve yüzey aktif madde (emülsifer) Yüzey aktif maddeler yapısında hem hidrofobik hem de hidrofilik kısımlar içermelidir. Yüzey aktif maddeler misellerin etrafına gelir ve benzer benzeri iteğinden çarpışmalarda birleşme engellenmiş olur. Yüzey aktif maddelerin birleşerek küre şeklinde yapı oluşturmasına misel denir.

Su içerisine emülsifer atıldığında; belli bir konsantrasyona, yani kritik misel konsantrasyonuna erişildiğinde yüzeydeki aktif maddeler içeriye girerek misel adı verilen yapıyı oluştururlar. Monomerlerin tamamı neredeyse monomer damlaları halinde bulunur. Çok az bir kısmı misel içinde yer alır. Monomer damlaları birbiri ile birleşmek isteyecek ancak yüzey aktif maddelerin hidrofobik kısımları birbirlerini iterek bu birleşmeyi engeller. Yüksek hidrofobikliğe sahip monomerler, yani suda çözünmeyen monomerler kullanıldığında bu durum gerçekleşir. Sisteme başlatıcı eklenildiğinde bozunur. Oluşan radikallerden biri, içinde monomer bulunan misel içerisine girerek polimerleşmeyi başlatır. Polimerleşme monomer damlasında da başlayabilir. Ancak bu çok küçük bir olasılıktır. Çünkü miseller damlacıklara göre çok küçük hacimde ve çok sayıdadır. Misel içindeki monomer bitince difüzyon yolu ile monomer damlacığından misele monomerler geçer. Misel içerisine tanecik büyüklüğüne bağlı olarak ikinci bir radikal girebilir. Bu radikal misel içindeki alan küçük olduğundan dolayı polimerizasyonu bitirebilir. Sonrasında ise üçüncü bir radikal gelip polimerizasyonu tekrar başlatabilir. Polimerizasyon, ortamdaki tüm monomerler bitene kadar devam eder. İçerisinde monomer bulunmayan misellerdeki yüzey aktif maddeler, büyüyen misele bağlanarak açığı kapatır. İçerisinde radikal bulunan ve polimerleşmenin başladığı misele aktifleşmiş misel, radikal bulunmayana

ise aktifleşmemiş misel denir. Emülsiyon polimerizasyon diğerlerine göre daha izoledir ve korunmuştur .Bu sistemde, yüksek hidrofobik monomer ve suda çözünen başlatıcılar kullanılır [18].

Latekslerin özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden bir diğeri de emülsiyon prosesinin tipidir. Emülsiyon polimerizasyonunda üç tip proses uygulanabilir:

- a) Bütün maddelerin proseslerinin yapıldığı reaktöre eklendiği ve karışımın karıştırılarak polimerizasyon sıcaklığına ısıtıldığı *kesikli proses*.
- b) İçinde düzenli olarak ya da önceden emülsiyonlaştırılmış monomerlerin (bazen başlatıcı ve emülgatörün) sürekli olarak ya da artarak polimerizasyon sıcaklığında reaksiyon karışımına eklendiği *yarı-kesikli* veya *yarı-sürekli proses*.
- c) Bütün maddelerin polimerizasyon sisteminin bir kısmına sürekli olarak eklendiği ve kısmen ya da tamamen dönüşümü tamamlanmış lateksin başka bir kısmından sürekli olarak alındığı *sürekli proses* [23].



Şekil 3.11. Kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi [5].

Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu; latekslerin yapıştırıcı, kaplama ve sentetik elastomer v.b. amaçla kullanılan ürünlerinin eldesinde önemli bir prosestir. Bu polimerizasyon işleminin kesikli emülsiyon polimerizasyonundan farkı; monomer, yüzey aktif madde, başlatıcı ve su gibi reaksiyon bileşenlerinin reaksiyon ortamına polimerizasyon süresince sürekli yada belirli aralıklar ile eklenebilmesidir.



Şekil 3.12. Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi [23].

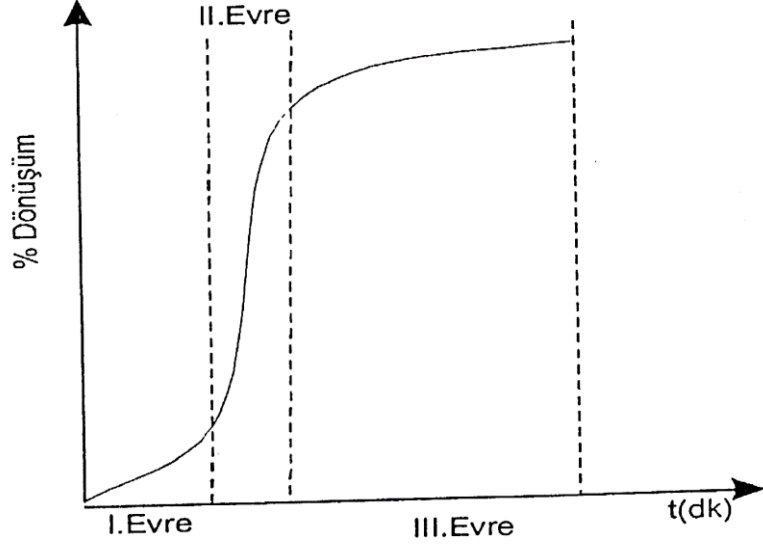
3.5.2. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Ters emülsiyon polimerizasyonu, genellikle sulu çözeltisi halinde, suda çözünebilir bir monomerin sürekli bir yağ fazında emülsiyeye edilmesi ile yapılır ve polimerizasyon yağda submikroskobik suda şişmiş polimer parçacıklarının bir dispersiyonunu vermek üzere yağda ya da suda çözünebilir bir başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilir[28].

3.5.3. Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen kolloidler monodispers, temiz yüzeyli ve parçacık yüzeyinin kimyasal yapısı ve yükü ile kararlı haldedirler. Özellikle klasik emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün burada

kullanılmaması, çevresel anlamda bir avantaj sağlarken, endüstriyel olarak daha pratik ve ekonomik üretimleri sağlamaktadır. Bu tip polimerizasyonun yürüme mekanizması klasik emülsiyon polimerizasyonundan biraz daha farklı şekilde gerçekleşir.



Şekil 3.13. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler.

Emülsiyon polimerizasyonundaki I. evre, parçacık oluşumunun yavaş gerçekleşmesi nedeniyle daha uzun sürer. II. evre daha kısadır ve birden yüksek dönüşümlere (%80) ulaşılır. Elde edilen grafik bir 'S' şeklindedir.

3.6. Literatür Bilgisi

MMA ve 2-etil hekzilakrilat lateksleri üzerine yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Cannon L.A. ve Pethrick R.A., 2-EHA/MMA Emülsiyon kopolimerlerinin film oluşumlarına camsı geçiş sıcaklığının etkisini dinamik mekanik analiz ve iletkenlik ölçümlerinin kombinasyonlarını, DSC, dielektrik spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskopisi kullanarak minimum film oluşumlarını incelemişler ve sonuçları karşılaştırmışlardır [29].

Fonseca G.E., ve arkadaşları basınç duyarlı yapıştırıcıların üretimi için 2-EHA/MMA/AA monomerlerini geleneksel emülsiyon ve miniemülsiyon polimerizasyonları ile gerçekleştirmişler, elde edilen filmlerin özellikleri üzerine zincir transfer maddesi, yüzey aktif madde konsantrasyonu etkisini incelemişlerdir [30].

Fonseca G.E., ve arkadaşları Poli(2-EHA-ko-vinilasetat) kararlı miniemülsiyonlarını anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddelerini kullanarak hazırlamışlardır. Anyonik YAM olarak SDS ve noniyonik olarak Triton X-405 ve Disponil A3065 kullanmışlar ve zincir transfer maddesinin de partikül boyut dağılımına ve basınç duyarlı yapıştırıcının özellikleri üzerine etkilerini de çalışmışlardır [31].

Marçais A., ve arkadaşları MMA ve 2-EHA emülsiyon polimerlerinin yapışma (tack) özelliklerini incelemişler, bu amaçla farklı polimerizasyon proseslerini uygulayarak SDS YAM kullanıldığı durumlardaki incelemişlerdir [32].

Cannon L.A., Pethrick R.A., MMA ve 2-EHA kopolimer latekslerinin film oluşturma özelliklerine nonil fenol etoksilatların zincir uzunluklarının etkisini incelemişlerdir. Dinamik mekanik analiz, minimum film oluşum sıcaklığı ölçümü, partikül boyut analizi, DSC ve atomik kuvvet mikroskopu cihazları ile karakterize etmişlerdir [33].

Fonseca G.E., ve arkadaşları MMA,2-EHA, AA ve oktadesil akrilat monomerlerini ve 1-dodekantiol zincir transfer maddesini kullanarak basınç duyarlı yapıştırıcıların yapışma özelliklerine ve molekül ağırlığı dağılımına bimodal tanecik boyut dağılımının etkisini incelemişlerdir. Çalışmada SDS ve Disponil A3065 yüzey aktif maddelerini kullanmışlardır [34].

Masa J.A. ve arkadaşları stiren, 2-EHA ve MAA yüksek katı madde içerikli, çekirdekli yarı kesikli emülsiyon terpolimerizasyonu metodu ile, saf anyonik YAM (sodium lauryl sulfate), anyonik etoksili yAM (Alipal CO-436) ve farklı etoksi uzunluğundaki YAM (Myrj 45 and Myrj 52) kullanarak hazırlamışlardır. Son lateks özelliklerine, nötralizasyon öncesi ve sonrası viskozitelere, mekanik kararlılığa etkileri incelenmiştir [35].

Wenjun W., ve arkadaşları yüksek katı madde içerikli meth(akrilatların) çekirdekli yarıkesikli multi kopolimerizasyonla emülsiyon polimerlerini sentezlemişler ve işlem şartlarının etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada BA, 2-EHA, AA, 2-hidroksi propil akrilat, MMA monomerleri ve SLS ve oktil fenol etilen oksit YAM kullanmışlardır [36].

Kammona O., ve arkadaşları Stiren/2-EHA emülsiyon kopolimerlerinin deneysel ve teorik karşılaştırmalı araştırmalarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada kinetik özellikler incelenmiş ve YAm olarak NP-30 ve başlatıcı olarak APS kullanılmıştır. Stirenin mol kesrinin etkisi, Noniyonik YAM derişiminin etkisi, başlatıcı derişiminin etkisi incelenmiştir [37].

4. MATERYAL- YÖNTEM

4.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-etil hekzilakrilat, Merck ($C_{11}H_{20}O_2$)

Metil metakrilat ($C_5H_8O_2$), Teknik saflıkta olup, Poliya firmasından temin edildi.

Sodyum dodesil benzen sülfat ($C_{18}H_{29}NaO_3S$), Sigma Aldrich

Sodyum dodesil sülfat ($C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$), Merck

Sodyum lauryl eter sülfat ($CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$), Teknik saflıkta

Akrilik asit ($CH_2=CHCOOH$), Teknik saflıkta, Veskim Kimyevi Maddeler A.Ş.'den temin edildi.

Amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$), Merck

Sodyum hidroksit (NaOH), Merck.

Sodyum hidrojen karbonat ($NaHCO_3$), Merck.

Nonil fenol etoksilat 10,25,40 ($C_{10}H_{14}O_2$), Teknik saflıkta, Veskim Kimyevi Maddeler A.Ş.'den temin edildi.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Mekanik Karıştırıcı: Reaksiyon ortamının karıştırılması için Heidolph marka RZR 2020 model mekanik karıştırıcı kullanıldı.

Cam Reaktör: Çift cidarlı su giriş ve çıkışı olan cam reaktör kullanıldı. Reaktör kapağı 4 girişli tercih edildi; 1.girise damlatma hunisi, 2.girise mekanik karıştırıcı, 3.girise geri soğutucu, 4.girise ise termometre yerleştirildi.



Şekil 4.1. Cam reaktör

Termostat ve Sirkülatörlü Su Banyosu: Mikrotest marka termostatlı su banyosu kullanılarak reaktöre sıcak ve soğuk su girişi sağlanarak reaksiyon ısısı ± 1 °C hassasiyetle kontrol edildi.

Hassas Terazı: Tüm tartımlar 0,1 mg hassasiyete sahip Radwag marka dijital göstergeli terazide yapıldı.

Etüv: Katı madde tayinlerinde lateksin suyunun buharlaştırılması için 20-250°C \pm 2°C aralığında çalışan nüve marka FN 500 model etüv kullanıldı..

Fungilab Viskozimetresi: Latekslerin orijinal viskozitesi programlanabilen fungilab viskozimetresi kullanılarak 4 nolu spindle ile 50-100 rpm ölçüm yapıldı.

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizleri, Bozok Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum Two modeli cihaz ile ATR metodu kullanılarak yapıldı.



Şekil 4.2. Perkin Elmer Spectrum Two FTIR Cihazı

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Setaram Labsys DSC 131 model diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ile polimer ve kompozitlerinin ölçümleri alüminyum krozelerde $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ den $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla, azot atmosferinde gerçekleştirildi.



Şekil 4.3. Setaram Labsys DSC 131 Cihazı

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı, Bozok Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Malvern Viscotek Max GPC cihazı ve jel geçirgenlik kromatografi ekipmanları kullanılarak belirlendi (Akış hızı: $1\text{ mL}/\text{dk}$, çözücü: THF).



Şekil 4.4. Malvern Viscotek Max GPC Cihazı.

Zeta Sizer: Latexlerin tanecik boyutları ve zeta potansiyelleri Malvern Zetasizer Nano ZS model cihazı ile Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde belirlendi.

Lateks Filmlerin Mekanik Özellikleri: Su bazlı latekslerden elde edilen filmlerin mekanik özelliklerini belirlemek için germe-çekme testleri Shimadzu AG-XD 50kN cihazı ile Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde gerçekleştirildi.



Şekil 4.5. Shimadzu AG-XD 50kN cihazı

4.3.Deney Düzenegi

Polimerizasyon reaksiyonu dört girişli kapağı bulunan 0.5 litrelik silindirik çift cidarlı cam reaktör kullanıldı.



Şekil 4.6. Emülsiyon polimerizasyon düzeneği

- 1.Giriş: monomerin içine konulduğu damlatma hunisi,
- 2.Giriş: mekanik karıştırıcı,
- 3.Giriş: geri soğutucu,
4. Giriş ise, termometre için kullanıldı.

Reaksiyonlar endüstride olduğu gibi monomerler ve kimyasallar saflaştırılmadan kullanılarak atmosferik şartlarda gerçekleştirildi.

4.4. Deneysel Yöntem

4.4.1. Latekslerin Sentezi

Latekslerin sentezinde aşağıdaki reçete temel alındı. Bu reçete üzerinden emülgatör cinsi ve miktarı değiştirilerek farklı seride 21 tane lateks sentezlendi. Aşağıda belirtilen tabloda sentezlenen latekslerden 11 tane deney örneğinin mol oranları belirtilmiştir.

Tablo 4.1. Poli(MMA-EHA) latekslerinin hazırlanma reçetesi;

Deney No	Monomer Ağırlıkları (g)				Emülgatör Ağırlığı (g)								
	MMA	EHA	AA	MAA	SDS	SLES	APS	NaHCO ₃	SDBS	NP-10	NP-25	NP-40	
1	98,7	24,8	1,7	-	-	-	0,30	0,2	3	2	-	-	
2	98,7	24,7	1,7	-	3	-	0,30	0,2	-	2	-	-	
3	93,75	28,75	2,5	-	3	-	0,5	0,2	-	-	2	-	
4	93,75	28,75	2,5	-	-	3	0,5	0,2	-	-	2	-	
5	61	61	2,5	-	3	-	0,5	0,2	-	-	2	-	
6	61	61	2,5	-	-	3	0,5	0,2	-	-	2	-	
7	61	61	2,5	-	-	3	0,5	0,2	-	-	-	2	
8	61	61	2,5	-	3	-	0,5	0,2	-	-	-	2	
9	61	61	2,5	-	1,5	-	0,5	0,2	-	-	-	1	
10	30,6	91,8	2,5	-	3	-	0,5	0,2	-	-	2	-	
11	30,6	91,8		2,5	3	-	0,5	0,2	-	-	2	-	

Latekslerin sentezi için uygulanan polimerizasyon işlemi şu şekildedir.

- Emülgatör karışımı tablo 4.1 de belirlenen oranlara göre alındı.
- Suyun bir miktarı ve emülgatörün tamamı ve monomer karışımı 60 dk karıştırıldı ve damlatma hunisine alındı.

- Reaktörün sıcaklığı su banyosunun sıcaklığının ayarlanması ile 70⁰C ayarlandı ve karıştırmaya başlandı. Başlatıcının ilk kısmı başlangıçta verildi geri kalanı ise monomer ile beraber ilave edildi.
- Monomer karışımı 4 kısımda bitecek şekilde ve her yarım saatte bir kısmı reaktöre girecek şekilde ayarlandı.
- Polimerizasyon sırasında reaksiyona girmeden kalan monomerlerin tamamının polimerleşmesi amacıyla sıcaklık 80⁰Cye çıkarıldı. Reaksiyon yarım saat bu sıcaklıkta sürdürüldü. Elde edilen lateksler, sirkülatörlü su banyosu yardımıyla kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğutulup reaktörden alındı. Lateksler, buharlaşmalarını engellemek için kapaklı cam şişelerde saklandı.

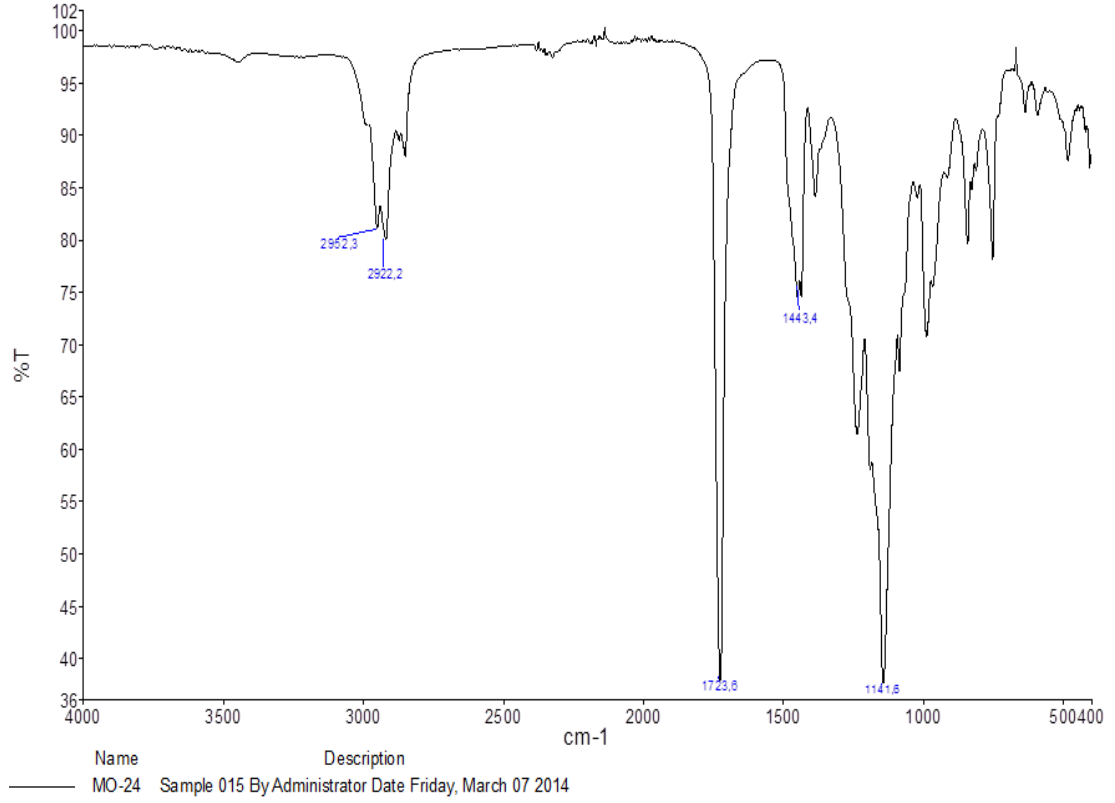
Yukarıda verilen prosedürle; ilk olarak APS başlatıcısı ve üç farklı anyonik: noniyonik emülgatör kompozisyonu (25:75, 50:50 ve 75:25) kullanılarak üç seri lateks ile 21 tane lateks sentezi yapıldı.

Emülsiyon polimerlerinin kolloidal, fizikokimyasal, özellikleri üzerine emülgatör türü ve konsantrasyonunun etkilerinin incelenmesi amacıyla sentezi tamamlanan kopolimer latekslerin katı madde miktarı, vizkozitesi, tanecik boyut dağılımı ve zeta potansiyelleri belirlendi. Su bazlı olarak sentezlenen kopolimer latekslerin oda sıcaklığında petri kaplarında, katı madde miktarları dikkate alınarak (kuru halde sabit kütleli lateks filmler elde edilecek şekilde hesaplanarak petri kaplarına tartılarak) kurutulması ile filmleri hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan lateks filmlerin, su absorpsiyonu, jel içeriği, IR spektrumu gibi çok yönlü karakterizasyonu tamamlandı.

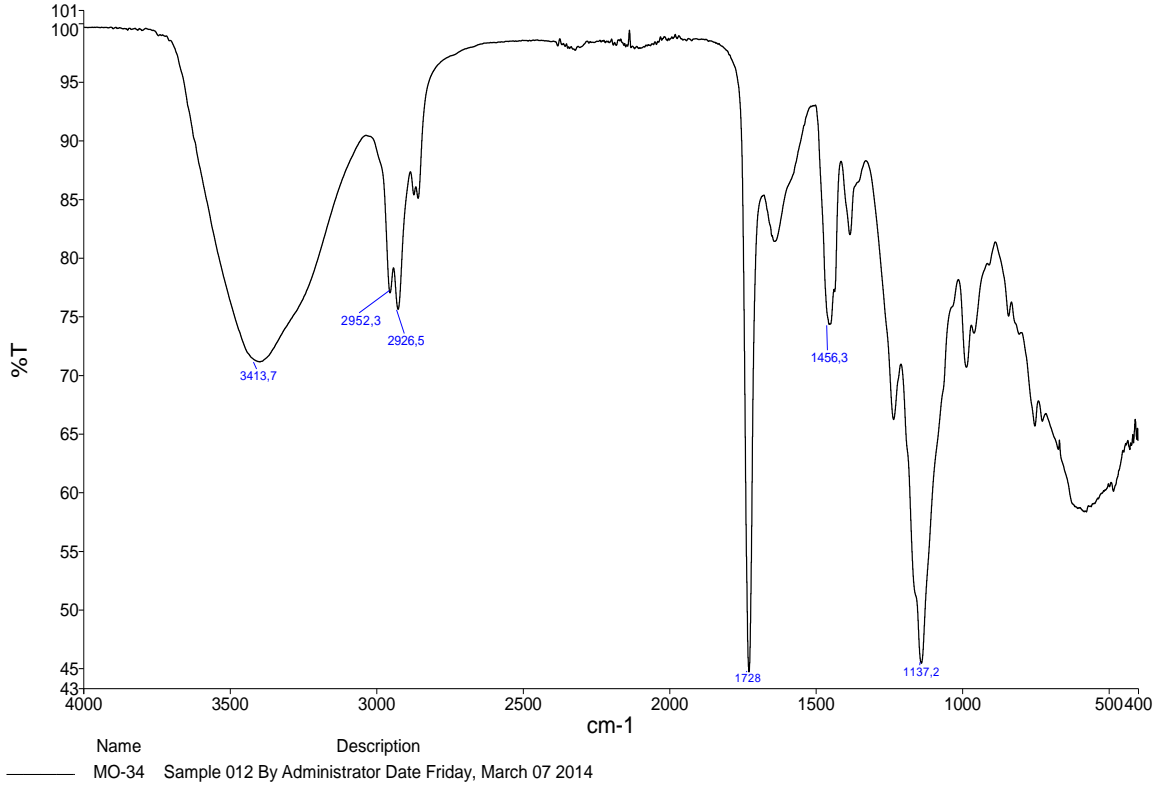
4.5. Latekslerin Karakterizasyonu

4.5.1. FTIR Spektrumları

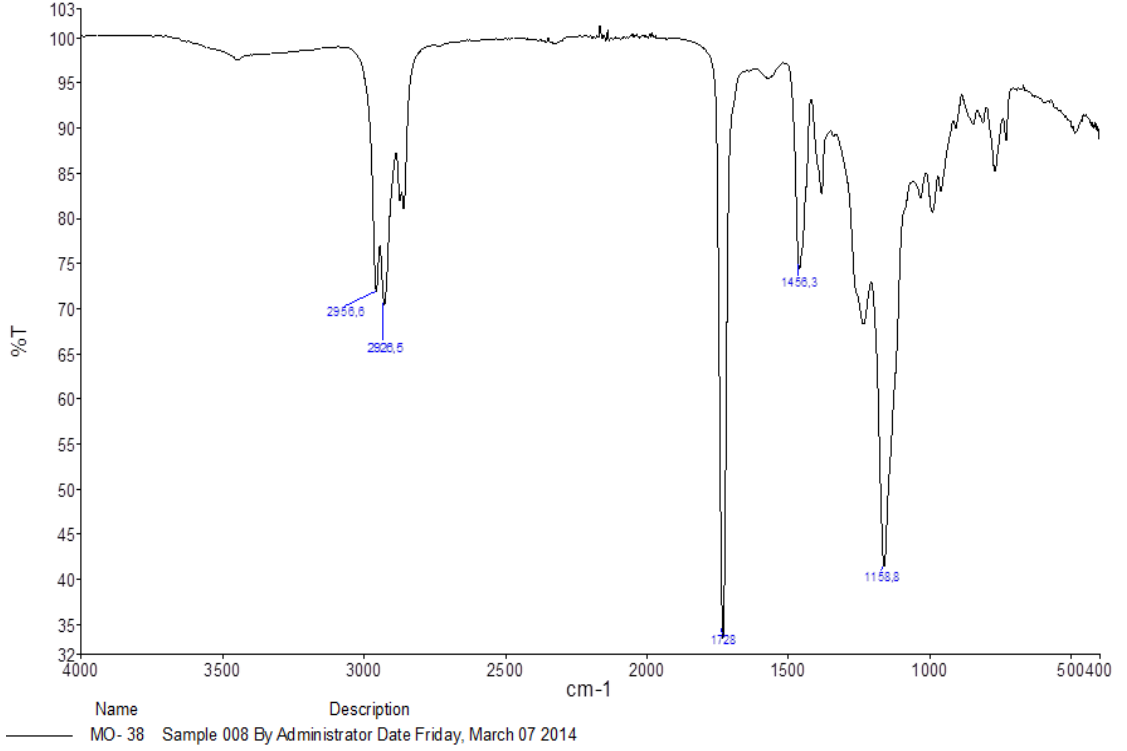
Latekslerin FTIR spektrumları 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Deneme 3 (% MMA: EHA, 75:25) FTIR spektrumu



Şekil 4.8. Deneme 8 (% MMA: EHA, 50:50) FTIR spektrumu



Şekil 4.9. Deneme 10 (% MMA: EHA, 25:75) FTIR spektrumu

1730 cm^{-1} C=O bandı, 1160 cm^{-1} C-O eter bandı, 2950-2850 cm^{-1} C-H simetrik gerilmeleri hem MMA hem de 2-EHA için beklenen titreşim bandlarıdır.

4.5.2. Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi

Emülsiyon polimerizasyonu sonucu elde edilen latekslerin deneysel (pratik) katı madde miktarlarının belirlenmesi için; alüminyum folyodan yapılmış darası belirli küçük kaplar içerisine, yaklaşık 1g lateks tartıldı. Kaplar etüvde $105 \pm 2^\circ\text{C}$ de 2 saat bekletildi. Polimerin yapısındaki suyun tamamı buharlaştırıldı. Kaplar desikatöre alınıp oda sıcaklığına geldikten sonra tekrar tartım alındı ve aşağıda belirtilen eşitlik kullanılarak katı madde miktarı deneysel olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Katı madde (KM)} = 100 * [m_3 - m_1 / m_2 - m_1]$$

m_1 = Boş kabın ağırlığı (g)

m_2 = Başlangıçta tartılan lateks in kütlesi (g)

m_3 = 105°C de 2 saat etüvde kurutulduktan sonra tartılan katı lateksin kütlesi (g)

Deneylemler sonunda elde edilen latekslerin teorik katı madde miktarı % 50, deneysel katı madde miktarı % 40-50 arasında bulundu.

Tablo 4.2. Latekslerin % katı madde miktarı

Deney No	Monomer Oranı (%EHA-MMA)	% KM
1	25-75	46,4
2	25-75	45,7
3	25-75	48,1
4	25-75	46,4
5	50-50	49,0
6	50-50	49,8
7	50-50	48,7
8	50-50	49,7
9	50-50	48,6
10	75-25	49,3
11	75-25	47,5

4.5.3. Latekslerin Viskozitelerinin Belirlenmesi

Latekslerin viskoziteleri fungilab viskozimetresi ile 25⁰C de 4 nolu spindle 50 ve 100 rpm de ölçüm yapıldı.

Yapılan ölçüm sonuçlarında 50 rpm' de 23-412,5 cp aralığında, 100 rpm' de ise 32,3-322,2 cp aralığında değiştiği gözlenmiştir.

4.5.4. Latekslerin Zeta Potansiyeli Ve Tane Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi

Zeta-Sizer ile latekslerin partikül boyutları belirlendi. Bu işlem yapılırken lazer ışınlarının latekslerden geçebilmesi için orijinal lateksler hacimce % 0,1 konsantrasyona seyreltildi. Kararlı lateksler elde edebilmek için zeta potansiyel değerlerinin negatif yüklü olması durumunda -35(30) mV değerinden düşük olması,

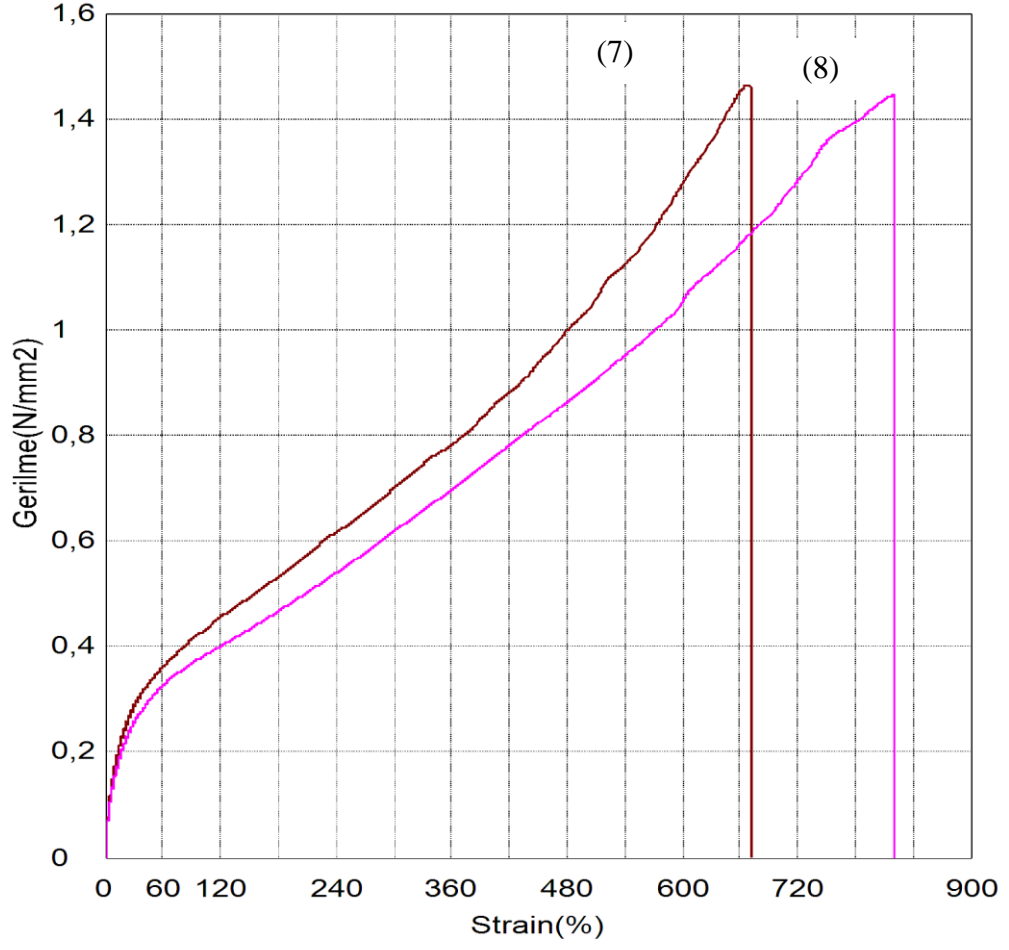
pozitif yüklü olması durumunda ise +35(30) mV değerinden yüksek olması gerektiği literatürde ifade edilmektedir[38-40].

Tablo 5.3. incelendiğinde lateks örneklerinin zeta potansiyellerinin yüksek olması örneklerin kararlılıklarının iyi olduğunu ve uzun süre kararlılıklarını muhafaza edeceğini göstermektedir. Örnekler üzerinde yapılan en az 3 aylık gözlemler bunu doğrulamaktadır.

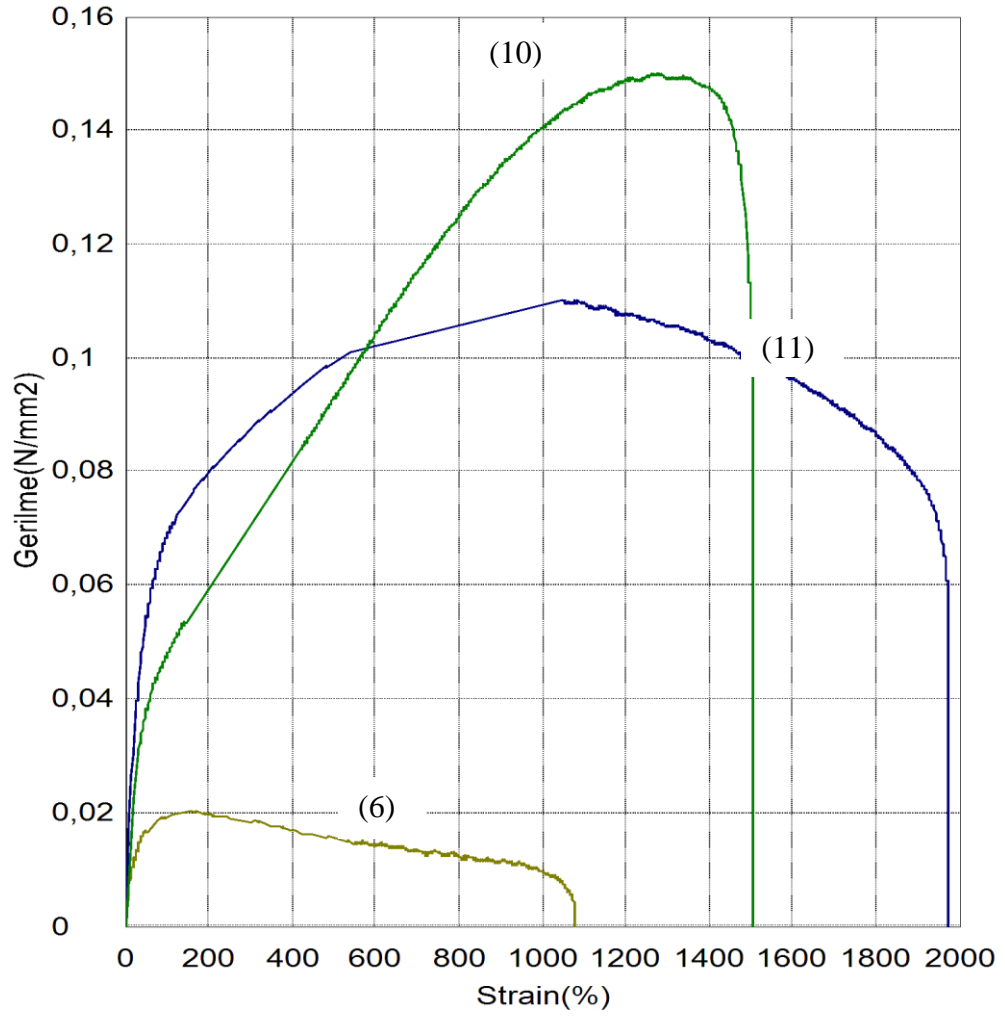
Tablo 4.3. Zeta Potansiyeli, Tane Boyut Dağılımları

Deney No	Zeta Potential (mV)	Z – Average (d.nm)
2	-36,2	114,4
3	-32,3	89,76
5	-39,4	90,12
8	-47,1	94,89
10	-48,9	152,9
11	-49,3	136,7

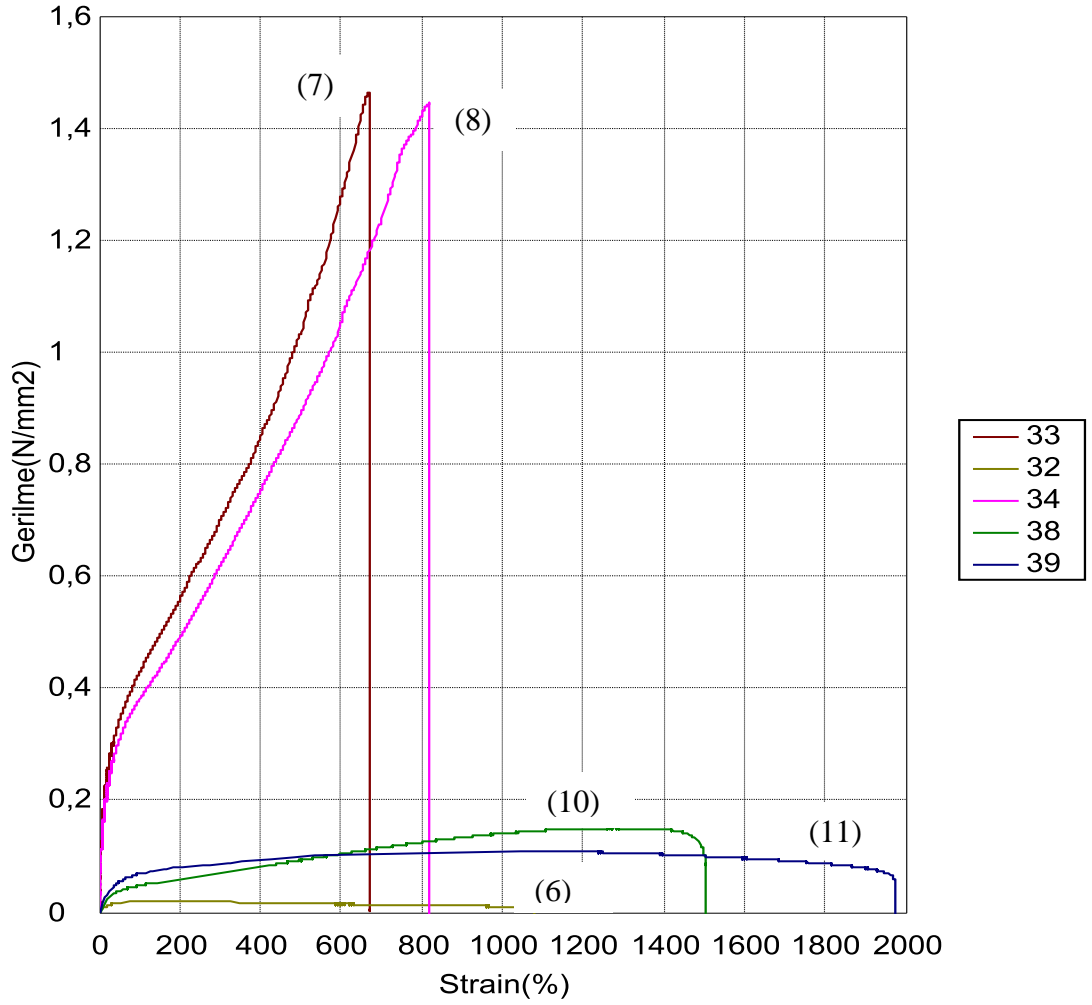
4.5.5. Latekslerin Germe- Çekme Analizleri



Şekil 4.10. Deneme 7, 8 germe-çekme eğrileri



Şekil 4.11. deneme 6, 10, 11 germe- çekme grafikleri



Şekil 4.12. Deneme 6, 7, 8, 10, 11 germe-çekme eğrileri

Germe- çekme kuvveti incelendiğinde 2-EHA oranının artışına bağlı olarak gerilme kuvvetinde artış gözlenmiştir.

4.5.6. Latekslerin Su Absorbsiyonu

Belirli miktarlardaki lateks film örnekleri alınarak 50 mL saf su içerisine konuldu ve ağzları saat camı ile kapatıldı. 96 saat sonra, süzgeç kağıdı üzerinde kurutularak ağırlıkları belirlendi. Ağırlıklar arasındaki fark su absorpsiyon miktarı olarak belirlendi.

Tablo 4.4. Latekslerin % su absorpsiyonu

Numune Kodu	Film Ağırlığı	Son Ağırlık	% Su Emme
2	1,104	1,1283	2,20
3	0,556	0,645	16
7	0,326	0,413	26,68
8	0,381	0,517	35,69
10	0,581	0,667	14,8
11	0,557	0,629	12,9

Sonuçlar incelendiğinde MMA/EHA'nın 75:25, 50:50, 25:75 monomer oranına sahip lateks örneklerinde su emme değerleri arasında herhangi bir ilişki gözlenmemiştir.

4.5.7. Latekslerin Jelleşme Miktarlarının Belirlenmesi

Alüminyum folyodan yapılmış darası belirli küçük kaplar içerisine, yaklaşık 5g lateks tartıldı. Tartılan latekslerin içerisindeki suyun tamamının buharlaşması için oda sıcaklığında 24 saat bekletildi. Suyun buharlaşmasından sonra kalan lateks miktarı tartıldı (m_1). Latekslerin tetra hidrofur (THF) çözücüsü ile çözünmesi sağlandı (m_2). Aşağıda belirtilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ jel içeriği: } 100 * [m_1 - m_2 / m_1]$$

m_1 = ilk ağırlık (g)

m_2 = son ağırlık (g)

Tablo 4.5. Latekslerin jelleşme miktarları (%)

Deney No	İlk Ağırlık (g)	Son Ağırlık (g)	Jelleşme (%)
2	2,1947	1,2106	44,83
3	3,5654	1,2465	65,03
4	3,6372	1,1208	69,18
5	3,3010	1,1685	64,6
7	1,4749	1,1521	21,88

Latekslerin jelleşme miktarları çapraz bağ (crosslinking) düzeylerinin bir göstergesidir. MMA/EHA'nın 75:25, 50:50 monomer oranına sahip lateks örneklerinde jelleşme miktarı oranında sabit değer gözlenmemiştir. Çalışma 7'de de görüldüğü gibi EHA miktarının artması ile jelleşme miktarının düştüğü gözlenmiştir.

4.5.8. Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması

Latekslerdeki molekül ağırlık dağılımları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar toplu olarak Tablo 4.6' da verilmiştir.

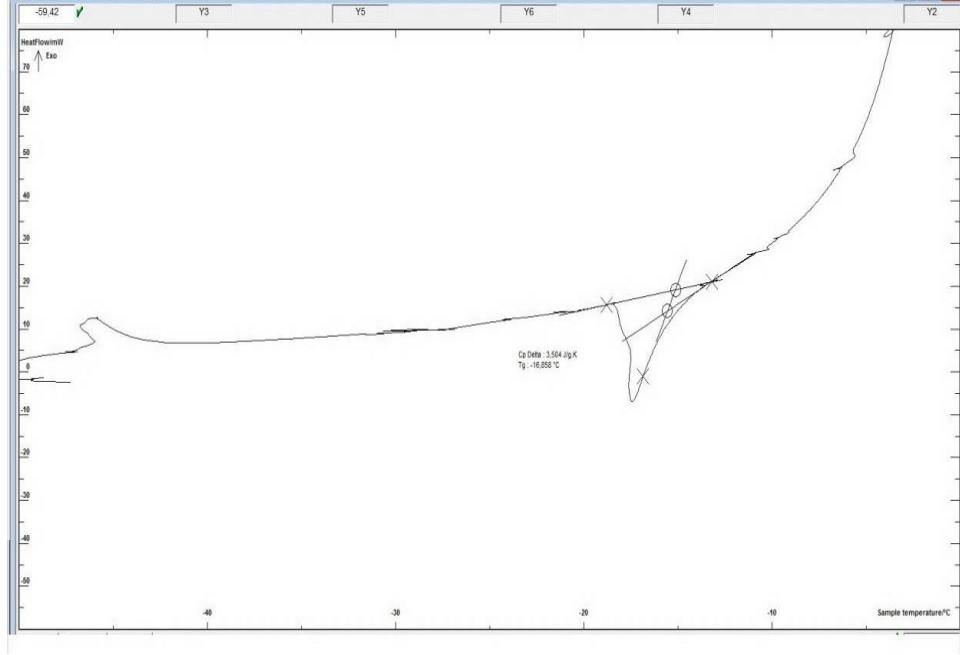
Tablo 4.6. GPC ile elde edilmiş molekül ağırlıkları

Deney No	Mn(x10 ⁶)	Mw(x10 ⁶)	Mz(x10 ⁶)	HI
2	0,337	0,732	1,525	2,176
3	0,134	0,830	1,916	6,201
4	0,335	0,993	2,271	2,967
7	0,934	2,133	5,278	2,284
8	0,899	1,724	3,512	1,917
10	1,121	1,567	2,300	1,398
11	0,209	0,968	2,393	4,630

Lateksler için ağırlıkça ortalama mol kütleleri $1,724 \times 10^6$ (HI:1,917) ve $0,830 \times 10^6$ (HI:6,201) arasında değişmektedir. Radikalik polimerizasyon için HI değerleri teorik olarak 1.5-2.0 arasındadır. Kopolimerler için belirlenen HI değerlerine bakıldığında büyüyen polimer zincirlerinin ayrı ayrı sonlanmayı tercih ettiği görülmektedir.

4.5.9. DSC Analizi

Setaram Labsys DSC 131 model diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ile polimer ölçümleri alüminyum krozelerde -80 °C den +300 °C ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızıyla, azot atmosferinde gerçekleştirildi.



Şekil 4.13. Deneme 8'in DSC eğrisi.

Yalnızca 8 nolu MMA/ EHA monomer oranı (50:50) olan örnek için DSC ile camı geçiş sıcaklığı -17°C olarak belirlendi. 2-EHA miktarı fazla olmasıyla camı geçiş sıcaklığı azalmakta buda film örneklerinin elastik olarak oda şartlarında kullanımını sağlamaktadır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Endüstriyel öneme sahip MMA/ 2-EHA monomerlerinin 25:75, 50:50, 75:25 oranlarında, kararlaştırıcı olarak AA, anyonik emülgatör olarak SDS veya SLES, noniyonik emülgatör olarak 10, 30 veya 40 mol etoksilatlanmış nonil fenolün farklı kompozisyonları ve her bir bileşim için APS başlatıcısı kullanılarak 70⁰Cde sentezlenen MMA ve 2- EHA latekslerde;

1. Sentezlenen latekslerin teorik katı madde miktarı % 50 olarak sabit tutuldu. Her bir grup çalışma için gravimetrik yöntemle bulunan pratik katı madde miktarları % 45-50 arasında değişti.

2. Elde edilen latekslerin tane boyutlarına bakıldığında;

Anyonik emülgatörün hidrofobik kısmı polimer yüzeyinde adsorplanır ve polimer parçacıklarını sarar. Anyonik emülgatör uzun hidrofobik zincire sahip olduğunda, emülgatör molekülünün polimere adsorpsiyonu artar. Emülgatördeki hidrofobik kısmın zincir uzunluğunun artması ile zincirler emülgatörün polimere adsorplanmasını engelleyen çekim kuvvetine karşı perdeleme etkisi gösterir ve bu nedenle emülgatördeki hidrofobik kısmın zincir uzunluğu emülgatörün polimer üzerine daha fazla adsorplanmasına neden olur. Lateksin tane boyutu, emülgatör miktarı ve türüne bağlı olduğundan anyonik emülgatördeki hidrofobik kısmın zincir uzunluğu tane boyutunda düşmeye neden olur. Sentezlenen latekslerin dar tane boyutu dağılımına sahip olduğu belirlendi.

3. SLES kullanılarak sentezlenen latekslerde artan emülgatör konsantrasyonu ile latekslerin su absorpsiyonunun yüksek olduğu gözlemlendi.
4. Sentezlenen latekslerde MMA oranının artması ile gerilme kuvveti azalmış, 2-EHA oranının artması ile gerilme kuvvetinde artış olduğu gözlemlendi.
5. Lateks sentezinde emülgatör karışımı kullanıldığında; emülgatörün hidrofobik kısmının zincir uzunluğunun artması ile noniyonik emülgatör yüksüz olduğundan anyonik emülgatörün latekslerin özellikleri üzerine etkisi artar.

Kopolimerizasyonda emülgatör karışımı (anyonik+nonyonik) kullanılması ile lateksin viskozitesi artmış, tane sayısını azaltmıştır.

6. Sentezlenen latekslerin mol kütleleri GPC analizi ile belirlenmiştir. Lateksler için ağırlıkça ortalama mol kütleleri 1724×10^6 (HI:1,917) ve 829700 (HI:6,201) arasında değişmektedir. Radikalik polimerizasyon için HI değerleri teorik olarak 1.5-2.0 arasındadır. Kopolimerler için belirlenen HI değerlerine bakıldığında büyüyen polimer zincirlerinin ayrı ayrı sonlanmayı tercih ettiği gözlemlendi.
7. Sentezlenen latekslerin DSC analiz sonuçlarında Tg ısısal geçişi görülmektedir. 2-EHA miktarı fazla olmasıyla camsı geçiş sıcaklığı azalmakta buda film örneklerinin elastik olarak oda şartlarında kullanımını sağlamaktadır.
8. 1730 cm^{-1} C=O bandı, 1160 cm^{-1} C-O eter bandı, $2950-2850 \text{ cm}^{-1}$ C-H simetrik gerilmeleri hem MMA hem de 2-EHA için beklenen titreşim bandlarıdır.

KAYNAKLAR

1. Delibaş, A., (Aril)Oksikarbonil ve (Aril)Amit Yan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Kayseri, 2008.
2. Kahraman, A., Çeşitli Emülgatörler Kullanılarak Vinil Asetat-Ko-Bütül Akrilat Emülsiyon Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Kolloidal Ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
3. Saraç A., Keklik M., Yıldız Ö. ve Yıldırım H., (2005). "Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and 2- Ethyl Hexyl Acrylate Using Nonionic Emulsifiers in Loop Reactor", Journal of Applied Polymer Science, 98(3): 1390-1384.
4. Nawel S., Khelfallah, Peretolchin M., Klapper M ve Müllen K.,(1999). "Controlled radical polymerization of N,Ndimethylaminoethyl meth acrylate using triazolinyll as counter radical."
5. Kahraman, A., İyi Tanımlanmış Emülsiyon Polimerlerinin Farklı Emülgatörlerin Değişen Konsantrasyonları Kullanılarak Sentezi, Karakterizasyonu, Kolloidal, Termal Ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul 2012
6. Emdi, D., 2-[(Pridin-3-İl-Metilen)Amino]Fenolün Yükseltgen Polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2007.
7. Soykan, C., Fenasilmetakrilat'ın Glisidilmetakrilat, Akrilonitril Ve N-Vinil Pirrolidon İle Kopolimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2000.
8. Coşkun, M. F., 3-(N-Ftalimido)-2-Hidroksipropil Metakrilat Homopolimerinin Sentezi, Bozunması Ve Ticari Polimerlerle Karıgabilirligi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2002.
9. Güngördü, N., Floroakrilat Kopolimerinin Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi Ve Elde Edilen Filmlerin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2011.
10. Alparslan, M., Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2013.
11. Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, 2004.
12. Saçak, M., Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi Ankara, 2005.
13. Tsuruta T., Editor Mustafaev M. Polimer Kimyası, 24.Baskı, Seç Yayın Dağıtım, 8-9,(2001).

14. Bal, A., Nanokil İçeren Su Esaslı Akrilik Emülsiyonların Elde Edilmesi Ve Film Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
15. Monreal, C., F. ve ark., Solvent Effects on the Free-Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate With t-Butyl Acrylate, Journal of Polymer Science, Part A:Polymer Chemistry, 39, 2043-2048, 2001.
16. Bütün, S., Uyarıya Duyarlı Yüzeye Sahip Polistiren Latekslerin Sentez Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Ocak 2010.
17. <http://www.Diyadinnet.Com/Yararlibilgiler-1082&Bilgi=Polimer-Nedir-Polimer-Anlam%C4%B1-Polimer-Tan%C4%B1m%C4%B1-Polimer-%C3%B6zellikleri>
18. Tıgıcı, Y., Laminasyon Amaçlı Kullanılan Emülsiyon Polimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.
19. Kandemir, N., Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu Kinetiği Ve Polimerik Ürünün Özellikleri Üzerine Çözgen Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir 2007.
20. Akgün, Ü., Farklı HBL Değerlerinin Vinil Asetat-Ko-Butil Akrilat Emülsiyon Polimerizasyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul 2010.
21. Atay, A., Yeni Tip Mikrojellerin Sentez Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Ağustos 2010.
22. Karabacak, R., B., Tersiyer Amin Metakrilat Bazlı Suda Çözünebilen Diblok Kopolimerlerin Stirenin Alkolik Ortam Dispersiyon Polimerizasyonunda Yeni Tip Dispersantlar Olarak Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Temmuz 2006.
23. Anibal.Gyte.Edu.Tr/Hebe/Abldrive/77281304/W/...1.../Ders-7.Pdf.
24. Can, S., Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu Kinetiği Ve Polimerik Ürünün Özellikleri Üzerine Tuz Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir 2003.
25. <http://taner.Balıkesir.edu.t>
26. Cannon L.A., Pethrick R.A., Effect of the Glass-Transition Temperature on Film Formation in 2-Ethylhexyl Acrylate/Methyl Methacrylate Emulsion Copolymers, Macromolecules, 1999, 32 (22), pp 7617–7629.
27. Fonseca G.E., Mckenna T.F., Dube M.A., Chemical Engineering Science, Miniemulsion vs. conventional emulsion polymerization for pressure-sensitive adhesives production, Volume 65, Issue 9, 1 May 2010, Pages 2797–2810.

28. Fonseca G.E., Mckenna T.F., Dube M.A., Preparation of Stable Miniemulsions of Poly(2-ethyl hexyl acrylate-co-vinyl acetate, *Macromolecular Symposia Special Issue: Polymer Reaction Engineering VII Volume 289, Issue 1*, pages 72–85, March 2010.
29. Marçais A., Papon E., Villenave J.J., Tack properties of MMA and 2EHA Emulsion Copolymers: Influence of the Polymerisation process, *Macromol Symp.*, 151, 497-502, 2000.
30. Cannon L.A., Pethrick R.A., Influence of chain length in nonyl-phenol ethoxylate surfactants on the film formation behaviour of methylmethacrylate-2-ethylhexyl acrylate copolymer latexes: part 1. Differential scanning calorimetry and atomic force microscopy, *Polymer* 43, 1223-1233, 2002.
31. Fonseca G.E., Mckenna T.F., Dube M.A., Effect of Bimodality on the Adhesive Properties of Pressure Sensitive Adhesives: Role of Bimodal Particle Size and Molecular Weight Distributions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49 (16), pp 7303–7312.
32. Masa J.A., Forcada J., Asua J., High-solids-content seeded semicontinuous emulsion terpolymerization of styrene, 2-ethylhexyl acrylate and methacrylic acid, *Polymer* Volume 34, Issue 13, 1993, Pages 2853–2859.
33. Wenjun W., Seed semicontinuous emulsion multi copolymerization of (methacrylates) with high solid content: effect of the operation conditions), *Chinese journal of Polymer science*, Vol:13, No:2, 162-172, 1995.
34. Kammona O., Pladis P., Frantzikinakis C.E., Kiparissides C., A Comprehensive Experimental and Theoretical Investigation of the Styrene/2 Ethylhexyl Acrylate Emulsion Copolymerization, *Macromolecular Chemistry and Physics* Volume 204, Issue 7, pages 983–999, May 2003 .
35. Ramos-Fernández J.M., Guillem C., Lopez-Buendía A., Paulis M., Asua J.M., Synthesis of poly-(BA-co-MMA) latexes filled with SiO₂ for coating in construction applications, *Progress in Organic Coatings* 72 (2011) 438– 442.
36. Adamczyk Z., Bratek A., Szlag E., Bastryk A., Michna A., Barbasz J., Colloid particle deposition on heterogeneous surfaces produced by polyelectrolyte adsorption, *Colloids Surf. A* 343 (2009) 111–117.
37. Zhu X., Jiang X., Zhang Z., Kong X.Z., Influence of ingredients in water-based polyurethane–acrylic hybrid latexes on latex properties, *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 251–257.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Adana'da dünyaya gelen Meryem ÖZTÜRK, ilk ve orta öğretimini Kabasakal İlk Öğretim okulunda, lise eğitimini Ramazan Atıl Lisesinde tamamlamıştır. 2008 yılında girmeye hak kazandığı Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2012 yılında başarıyla bitirmiştir. Aynı yıl içerisinde Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya ana bilim dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır ve öğrenimi halen devam etmektedir.

İletişim Bilgileri:

Adres: Kabasakal Mh. Kat 1: No:3 Çukurova -Adana

Telefon: 0 507 503 6948

E-posta: meryemozturk@hotmail.com