

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKALİ DİRENCE SAHİP AKRİLİK EMÜLSİYON
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

BUSE MÜZEYYEN POYRAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKALİ DİRENCE SAHİP AKRİLİK
EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

BUSE MÜZEYYEN POYRAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ İLKE ANAÇ

GEBZE

2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF ALKALI RESISTANT ACRYLIC
EMULSION POLYMERS**

BUSE MÜZEYYEN POYRAZ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. İLKE ANAÇ

GEBZE

2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25/12/2019 tarih ve 2019/56 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/01/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Buse Müzeyyen POYRAZ'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi İlke ANAÇ

ÜYE

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Fırat İLKER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../.... tarih ve sayılı kararı.

ÖZET

Endüstride en yaygın olarak kullanılan polimerizasyon türü emülsiyon polimerizasyonudur. Sıcaklık kontrolünün kolay olması, reaksiyon süresinin kısa olması, istenilen viskozitede ürün sentezlenebilmesi ve yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin sentezlenebilmesi bu yöntemin en büyük avantajlarındandır. Bu tez kapsamında alkali (yüksek pH) ortama dayanıklı akrilik polimerlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu çalışmada, 20°C camı geçiş sıcaklığına (Tg) ve %50 (w/w) katı madde oranına sahip Stiren/Bütıl Akrilat (S/BA) kopolimerleri emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Kullanılan S/BA oranları 20°C Tg'yi sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Fonksiyonel monomer olarak Akrilamit ve Akrilik Asit sırasıyla ağırlıkça %0,5 (w/w) ve %0,3 (w/w) oranlarında kullanılmıştır. Ayrıca, çapraz bağlayıcı sistemlerin alkali dayanım üzerine etkisi araştırılmış olup bu araştırma için reaksiyon sırasında çapraz bağlanan sistem olan Allil Metakrilat(AMA) ile kurlenme sırasında çapraz bağlanan sistemler olan N-Metilol Akrilamit (NMA), N-isobütoksi Metil Akrilamit (IBMA) ve Diaseton akrilamit ile Adipik asit dihidrazit (DAAM+ADH) sistemleri kullanılmıştır. Sentezlenen bütün polimerlerin karakterizasyon testleri yapılmıştır (Tg, pH, viskozite, ortalama tanecik boyutu, %katı madde miktarı). Polimerlerin alkali dayanımlarını test etmek için hazırlanan alkali solüsyonda 24 saat 60°C'de bekletilen polimer filmlerine çekme-kopma testi uygulanmış ve sonuçları incelenmiştir. Yapılan bütün testler sonucunda; NMA sistemlerinin daha yüksek mukavemet sahip olduğu görülmüştür. IBMA'nın NMA'ya kıyasla daha düşük mukavemete sahip olduğu fakat alkali solüsyona maruz kaldıktan sonra mukavemet değeriindeki kaybın daha az olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca reaksiyon sırasında çapraz bağlanan sistem olan AMA'nın eklenmesinin mukavemeti arttırdığı kanıtlanmıştır. Alkali ortama dayanıklı polimer sentezi amaçlı yapılan bu tez kapsamında S/BA sistemine sahip AMA ve NMA çapraz bağlayıcılarının beraber kullanıldığı sistemlerin alkali dayanımlarının yüksek olduğu görülmüştür. DAAM+ADH sistemlerinde meydana gelen stabilite sorunundan dolayı bu polimerlere mekanik testler uygulanamamıştır.

Anahtar Kelimeler: Emülsiyon polimerizasyonu, Çapraz bağlayıcı, Akrilik polimerler, Alkali dayanım, S/BA kopolimerleri.

SUMMARY

Emulsion polymerization is the most commonly used polymerization technique in the industry. The advantages of this method is easiness to control temperature, short reaction time, product synthesis at desired viscosity and synthesis of high molecular weight polymers. In this thesis, we aimed to synthesise alkali (high pH) resistant acrylic polymers. In the study, styrene- butyl acrylate (S / BA) copolymers having 50% solids content and 20°C glass transition temperature (T_g) were synthesized using emulsion polymerization. The S/BA ratios were adjusted to obtain copolymers having T_g at 20°C. Acrylamide and acrylic acid were used as functional monomers in 0.5% (w/w) and 0.3% (w/w) ratios, respectively. The effect of cross-linking systems on alkali resistance was investigated. Allyl methacrylate (AMA), which cross-links during reaction, and N-methylol acrylamide, n-isobutoxy methyl acrylamide and diacetone acrylamide and adibic acid dihydrazide (DAAM + ADH) systems which cross-link during curing, were used as crosslinkers. The T_g, pH, viscosity, average particle size and %solid content of the all the polymers were measured. In order to test the alkali resistance of the synthesized polymers, tensile tests were also applied to polymer films before and after keeping them in alkaline solution at 60°C for 24 hours in. As a result of all tests, NMA systems has the highest strength among all the crosslinking systems used before and after exposure to alkaline solution As the polymers prepared using IBMA has lower strength than NMA, the strength loss were lower than the NMA.after keeping in alkaline solution. In addition the addition of AMA improved the strength of the polymers, The systems having AMA and NMA crosslinkers together with S/BA has the highest alkali resistance. Due to the stability problem in DAAM systems, mechanical tests were not applied to these polymers and the results were not obtained.

Keywords: Emulsion polymerization, Crosslinker, Acrylic polymers, Alkali strength, S/BA copolymers.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen, beni yönlendiren, her türlü durumda desteğini benden esirgememiş, bu çalışmaya başlamamda ve devam etmemde yardımcı olan değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi İlke ANAÇ’a teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda yardımını ve sonsuz desteğini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Esra KASAPGİL’e teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca benden bilgi birikimini ve yardımını esirgemeyen değerli müdürüm Mesut EREN’e, desteğini ve bilgisini benimle paylaştığı için yöneticim Barış KARABIYIK’a, laboratuvar deneyimlerini benimler paylaştıkları ve bana sabırla yardımcı oldukları için Şenol ORUÇOĞLU ve Yasin KARAMUK’a teşekkür ederim. Çalışmaya başladığım günden itibaren bana bildiğim birçok şeyi öğreten, hiçbir zaman benden yardımını esirgememiş olan ve tez çalışmalarımın her aşamasında desteğini arkamda hissettiğim Özlem YILMAZ’a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi-manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen günlere gelmemi sağlayan, bana her konuda yardımcı olan ve eğitimim boyunca her türlü fedakârlığı sağlayan, annem Zeynep POYRAZ, babam Murat POYRAZ ve kardeşim Buğra POYRAZ’a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hep yanımda olan, bana her zaman güvenen, destek veren ve vermeye de devam edeceğini bildiğim kuzenim Çiğdem ÇAPAR’a, tanışığım günden bu yana her anımda yanımda olan sevgili arkadaşlarım Damla AYVATAŞ ve Bilgehan ATAY’a teşekkür ederim.

Ve son olarak tüm zorlu süreçlerimde, her türlü kapisimi çeken, hiç bıkmadan, sabırla “Yapabilirsin” diyip her daim yanımda olan, destek veren sevgili yol arkadaşım Furkan ASLAN’a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. TEORİK BİLGİ ve LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Polimerler ve Polimerizasyon Mekanizmaları	3
2.2. Polimerlerin Sentezi	4
2.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon	5
2.2.2. Zincir Polimerizasyonu	5
2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon	5
2.2.2.2. İyonik Polimerizasyon	7
2.3. Polimerizasyon Teknikleri	8
2.3.1. Çözelti Polimerizasyonu	9
2.3.2. Yığın (Blok) Polimerizasyonu	9
2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	10
2.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	10
3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	12
3.1. Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri	14
3.1.1. Monomerler	14
3.1.2. Emülsiyon Yapıcı Maddeler (Emülgatörler)	15
3.1.2.1. Emülgatör Çeşitleri	16
3.1.2.1.1. Anyonik Emülgatör	17
3.1.2.1.2. Katyonik Emülgatör	17
3.1.2.1.3. Non-İyonik Emülgatör	17

3.1.2.1.4. Amfoterik (Zwitterionic) Emülgatör	18
3.1.3. Dağıtma Ortamı (Sürekli Faz	18
3.1.4. Başlatıcı	18
3.1.4.1. Termal Başlatıcılar	19
3.1.4.2. Redoks Başlatıcılar	20
3.1.5. Emülsiyon Polimerizasyonunun Diğer Bileşenleri	20
3.2. Emülsiyonların Özellikleri	21
3.3. Emülsiyon Polimerizasyonu Proses Türleri	23
4. STİREN VE BÜTİL AKRİLAT KOPOLİMERLERİ	26
4.1. Bütil Akrilat Monomeri	26
4.1.1. Bütil Akrilat Kopolimerleri	26
4.2. Stiren Monomeri	27
4.2.1. Stirenin Kopolimerleri	27
4.3. Stiren/Bütil Akrilat Kopolimerleri	28
5. MATERYAL VE YÖNTEM	30
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
5.1.1. Kullanılan Monomerler	30
5.1.2. Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar	32
5.2. Deneysel Yöntem	33
5.2.1. Deney Düzenegi	33
5.2.2. Polimerlerin Sentezi	34
5.3. Polimerlerin Karakterizasyonu	35
5.3.1. Polimerlerin Katı Madde Miktarının Belirlenmesi	35
5.3.2. Polimerlerin Viskozitelerinin Belirlenmesi	35
5.3.3. Polimerlerin Tane Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi	35
5.3.4. Polimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi	36
5.3.5. Polimerlerin Çekme-Kopma Mukavemetlerinin Belirlenmesi	36
5.3.6. Polimerlerin Alkali Dayanımlarının Belirlenmesi	37
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
6.1. Çapraz Bağlayıcı İçermeyen Polimerlerin Karakterizasyonu	40
6.2. Çapraz Bağlayıcı İçeren Polimerlerin Karakterizasyonu	41
6.2.1. Allil Metakrilat'ın Kullanılmadığı Polimerler	41
6.2.2. Allil Metakrilat'ın Kullanıldığı Polimerler	43

6.3. Polimerlerin Alkali Dayanım Testleri ve Sonuçları	45
6.3.1. Kürlenme �ncesi �ekme-Kopma Testlerinin Sonuçları	45
6.3.2. Kürlenme Sonrası �ekme-Kopma Testlerinin Sonuçları	49
7. SONUÇLAR	53
KAYNAKLAR	56
�ZGE�M��	60
EKLER	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
S	: Stiren
BA	: Bütil Akrilat
MMA	: Metil Metakrilat
EA	: Etil Akrilat
VAM	: Vinil Asetat
PVC	: Poli Vinil Klorür
ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
AAM	: Akrilamit
AA	: Akrilik Asit
AMA	: Allil Metakrilat
NMA	: N-Metilol Akrilamit
IBMA	: N-isobütoksi Metil Akrilamit
DAAM	: Diaseton Akrilamit
ADH	: Adipik Asit Dihidrazit
DI	: Deiyonize
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ATR-FTIR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma / Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ESR	: Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi
Tg	: Camı Geçiş Sıcaklığı
μ	: Mikrometre
GTU	: Gebze Teknik Üniversitesi

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Serbest radikal polimerizasyonu başlatıcıları.	17
3.2: Emülsiyonlarda tanecik büyüklüğü-renk ilişkisi.	18
5.1: Stiren'in kimyasal formülü.	28
5.2: Bütül Akrilat'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri.	29
5.3: Akrilik Asit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.	29
5.4: Akrilamit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.	29
5.5: 2100 ml deiyonize su için alkali solüsyon formülasyonu.	33
6.1: S/BA ön çalışma polimerlerinin formülasyonları.	37
6.2: S/BA ön çalışma polimerlerinin karakterizasyon testlerinin sonuçları.	37
6.3: Allil Metakrilat (AMA) içermeyen polimerlerin formülasyonları.	39
6.4: Allil Metakrilat (AMA) içermeyen polimerlerin karakterizasyon testlerinin sonuçları.	39
6.5: Allil Metakrilat (AMA) içeren polimerlerin formülasyonları.	41
6.6: Allil Metakrilat (AMA) içeren polimerlerin karakterizasyon testlerinin sonuçları.	41
6.7: Çapraz bağlayıcı içeren S/BA polimerlerinin alkali öncesi ve sonrası mukavemet değerleri.	44
6.8: Çapraz bağlayıcı içeren S/BA polimerlerinin alkali öncesi ve sonrası % uzama değerleri.	45
6.9: Çapraz bağlayıcı içeren S/BA polimerlerinin kürlendikten sonra, alkali öncesi ve sonrası mukavemet değerleri.	47
6.10: Çapraz bağlayıcı içeren S/BA polimerlerinin kürlendikten sonra, alkali öncesi ve sonrası % uzama değerleri.	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Kopolimer türleri.	3
2.2: Zincir yapılarına göre polimerler.	4
2.3: a) Başlatıcının bozunması ve b) ilk monomere katılmasıyla ilk monomerik aktif radikalın oluşması.	6
2.4: Monomerlerin aktif polimer zincirlerine katılarak büyüme aşaması.	6
2.5: Aktif polimer zincirlerinin a) ayrı ayrı ve b) birleşerek sonlanması.	7
2.6: Polistirenin anyonik polimerizasyonu sırasında radikal oluşma aşaması (başlangıç aşaması).	7
2.7: İzobütenin katyonik polimerizasyonu sırasında radikal oluşturma aşaması (başlangıç aşaması).	8
3.1: Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.	11
3.2: Sık kullanılan monomerler; a) Metil Metakrilat(MMA), b) 1,3-Butadien, c) Etil Akrilat (EA), d) Vinil Asetat (VAc).	13
3.3: Emülgatör molekülünün yapısı.	14
3.4: Potasyum persülfat başlatıcıların radikal oluşturma reaksiyonu.	18
3.5: Demir (II) katyonunun peroksitle oksidasyonu ve radikal oluşumu.	18
3.6: Kesikli reaktör.	22
3.7: Yarı kesikli reaktör.	23
3.8: Sürekli reaktör.	23
5.1: Stiren'in kimyasal formülü.	28
5.2: Bütil Akrilat'ın kimyasal formülü.	28
5.3: Akrilik Asit'in kimyasal formülü.	29
5.4: Akrilamit'in kimyasal formülü.	29
5.5: AMA'nın kimyasal formülü.	30
5.6: NMA'nın kimyasal formülü.	30
5.7: IBMA'nın kimyasal formülü.	30
5.8: DAAM+ADH'in kimyasal formülü.	30
5.9: Polimerizasyon düzeneği.	31

5.10:	Ortalama Tanecik Boyutu Ölçümünde Kullanılan Cihaz Malvern Mastersizer 3000.	33
5.11:	Camsı Geçiş Sıcaklığı Ölçümünde Kullanılan Cihaz Perkin Elmer DSC 6000.	33
5.12:	Çekme-kopma testi numune hazırlanması: a)Kurumuş polimer filmleri, b)Papyon şeklinde kesilmiş polimer örnekleri, c)Kesme presi.	34
7.1:	AMA içermeyen polimerler.	49
7.2:	AMA içeren polimerler.	50

1.GİRİŞ

Polimerler diğer malzeme çeşitlerine göre daha hafif, mekanik özellikleri kullanım alanına göre ayarlanabilen ve yeterli olan, şekillendirmesi kolay olan, birçok amaç için kullanıma uygun ve dekoratif malzemelerdir. Fiziksel ve kimyasal avantajlarından dolayı sadece kimya alanında değil inşaat, kompozit malzeme, yapı, tekstil (kumaş baskı) ve endüstri gibi birçok alanda kullanıma uygun malzemelerdir [1].

Su bazlı polimer dispersiyonları “lateksler” olarak bilinirler ve çok çeşitli endüstriyel proseslerde kullanılan önemli hammaddelerdir [2]. Latekslerin kullanım alanlarının başında boyalar, bağlayıcılar, inşaat malzemeleri (çimento ve çeşitli yapı dolguları) olmak üzere tekstil, kompozit malzeme, yapıştırıcılar da kullanım alanları arasında yer almaktadır. Örneğin kumaş üzerine yapılan baskılarda, kaymaz halı tabanı için kaydırmaz taban yapımında veya boya yapımında bağlayıcı olarak kullanılabilirler. Lateksler emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş süt görünümlü (beyaz) homojen dağılıma sahip sıvılardır. Camsı geçiş sıcaklıklarına göre yapışkanlık dereceleri ve yumuşak-sert özellikleri değişmektedir. Camsı geçiş sıcaklığının artmasıyla polimerin sertliği, düşmesi ile yapışkanlık özelliği artış gösterir [1,2].

Günümüzde plastik kullanım alanlarının artması plastiğe olan ihtiyacın artmasına neden olmaktadır. Plastik malzeme gereksinimini karşılamak amaçlı farklı özelliklere sahip polimerlerin geliştirilmesi istenmektedir. Polimerlere modifikasyon ile istenilen özelliklerin kazandırılabilmesi ve bu modifikasyon proseslerinin çok zor olmaması da polimer malzemelerin tercih edilme sebeplerindendir. En kolay modifikasyon yöntemi kimyasal modifikasyondur. Kimyasal modifikasyon yönteminde polimerler farklı fonksiyonel gruplara sahip monomerler ile reaksiyona girerler ve ana polimer zincirine bu fonksiyonel monomerlerin bağlanması ile polimer malzemeye farklı özellikler kazandırılır. Bu yöntem hem maliyet açısından uygun hem de uygulanması kolay bir yöntemdir. Örneğin sanayide çok yaygın olarak üretilmekte olan polistirenin kimyasal modifikasyon metodu ile özellikleri büyük ölçüde iyileştirebilmektedir. [2].

Yapılan literatür araştırmalarında alkali dayanıma sahip emülsiyon polimerleri ile ilgi çalışma bulunmamaktadır. Bu da bu tezin özgünlüğünü oluşturmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile birçok amaca uygun polimerlerin sentezlenmesi mümkündür. Literatür araştırmalarında emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak sentezlenen polimerlerin, kağıt boyutlandırılmasında (sizing), yapıştırıcılarda, boyalarda bağlayıcı olarak, halı arkası kaplamalarında (kaydırmaz taban), malzemelere korozyon direnci sağlamada veya kumaş kaplamalarında kullanıldığı görülmüştür [2].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Polimerler günümüzde çok yaygın olarak kullanılan malzeme çeşitlerinden biri haline gelmiştir. İstenilen özelliklere göre sentezlenebilmesi ve modifikasyonunun kolay olması gibi özellikleri tercih edilme nedenleri olarak sayılabilir.

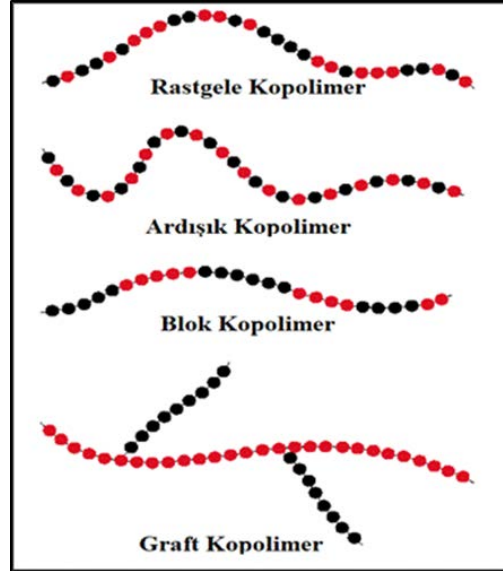
Bu tez çalışmasının amacı, farklı fonksiyonel monomerler içeren (akrilamit ve akrilik asit) Stiren(S)-Bütül Akrilat(BA) kopolimerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmesi ve sentezlenen polimerlerin alkali dayanımına sahip olmasıdır. Sentez ortamının su olması, son ürünün çevreye zararının diğer polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen polimerlere göre daha az olması, reaksiyon süresinin kısa olması ve sıcaklık kontrolünün kolay olması sentez yöntemi olarak emülsiyon polimerizasyonunun tercih edilmesinin temel sebeplerindendir. Alkali dayanıma sahip polimerler boyalarda astar olarak, yüksek bazik ortamlarda korozyon önleyici olarak, dış cephe boyalarında bağlayıcı olarak veya fiberlerin (cam, karbon vb.) alkali ortama karşı dayanımını arttırmak için kaplayıcı olarak kullanılırlar. Sentezlenen polimerlerin alkali dayanımlarını ölçmeye yönelik testler gerçekleştirilmiş olup bunun yanında viskozite ölçümleri, tane boyut dağılımı, camsı geçiş sıcaklığı tayini ve mekanik mukavemet testleri ile polimerlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

2.TEORİK BİLGİ ve LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Polimerler ve Polimerizasyon Mekanizmaları

Günümüzde, süngerden diş fırçasına, gömlektan yapıştırıcıya kadar hayatımızın birçok alanında sentetik polimerler yer almaktadır [3]. Polimer moleküllerini oluşturan küçük birimlere monomer denir. Monomer birimlerin birbirlerine kovalent bağlanmasıyla meydana gelen yüksek molekül ağırlıklı moleküller polimer olarak adlandırılır. Polimerlerde sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir [4,5]. Bunlar, monomere göre (Şekil 2.1.), organik veya inorganik olmalarına göre, zincir yapısına göre (Şekil 2.2.), ısıya karşı gösterdiği davranışa göre veya fiziksel yapısına göre olabilir [5].

Polimerler içerdikleri monomer kompozisyonuna göre de sınıflandırılırlar. Homopolimerler tek çeşit monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilirken kopolimerler iki yada daha fazla monomerin polimerizasyonu ile sentezlenen polimer çeşididir. Kopolimerler içerdikleri monomerlerin zincir yapısındaki dağılımına göre adlandırılırlar. Bunlar aş (graft), rastgele (random), ardışık ve blok kopolimerlerdir (Şekil 2.1) [6].

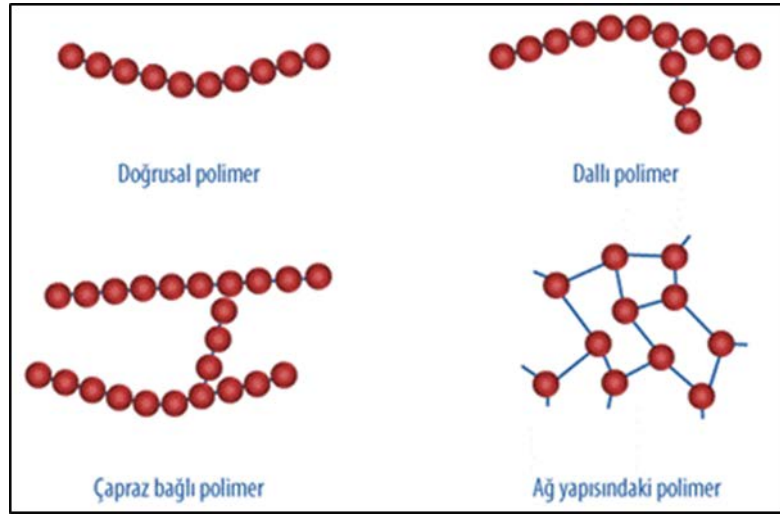


Şekil 2.1: Kopolimer türleri.

Polimer temelde doğal ve yapay (sentetik) polimerler olarak ayrılır. Doğada bulunan polimerler; doğal kauçuk, ipek ve yün gibi malzemelerdir. Polistiren, polietilen, poliester gibi polimerler ise sentetik polimerlerdir [7].

Polimerler zincir yapısına göre (Şekil 2.2),

- Doğrusal polimerler: Temel polimer zincirinde monomerlerin birbirine eklenerek oluşturduğu lineer yapıdaki polimerlerdir.
- Dallanmış polimerler: Polimer sentezi esnasında ana zincirler üzerinde yan reaksiyonlar sonucunda oluşan kovalent bağlarla bağlı dal görüntüsüne sahip polimerlerdir.
- Çapraz bağlı polimerler: Difonksiyonel ya da daha fazla fonksiyonel uca sahip monomerler ile sentezlenmiş, ana zincirlerin birbirine kovalent bağlarla bağlı olduğu polimerlerdir. Yoğun çapraz bağlı polimerler ise “ağ yapı polimerleri” olarak adlandırılır [5,8].



Şekil 2.2: Zincir yapılarına göre polimerler.

2.2. Polimerlerin Sentezi

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

- Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon

- Zincir polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu kendi içinde iki ana gruba ayrılır.

- Serbest radikal polimerizasyon.
- İyonik (anyonik ve katyonik) polimerizasyon [4].

2.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki fonksiyonel monomerlerden genellikle küçük bir molekül çıkışıyla elde edilir. Bu polimerizasyon yönteminde kullanılan monomerler fonksiyonel monomer olmalıdır. Basamaklı polimerizasyon olarak da adlandırılan bu polimerizasyon çeşidinde; COOH, NH₂, OH vb. gibi yapısında en az iki fonksiyonel uca sahip monomerler çeşitli reaksiyonlarla (esterleşme, amidleşme vb. gibi) birleşir ve bu reaksiyon sonucunda, N₂, H₂O veya alkol gibi moleküller açığa çıkar [9].

2.2.2. Zincir Polimerizasyonu

Monomerlerin bir iyon (anyon, katyon) ya da serbest radikal ile aktif hale getirilerek, birbirine katılma şeklinde büyüdüğü polimerizasyona zincir polimerizasyonu denir. İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonları (redoks) ile de bu kararsız yapılar elde edilebilir. Bu radikaller monomere atak ederek polimerizasyonu başlatırlar ve monomerler kısa sürede büyümekte olan zincire katılırlar. Bu yöntemle yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilebilir [11].

2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

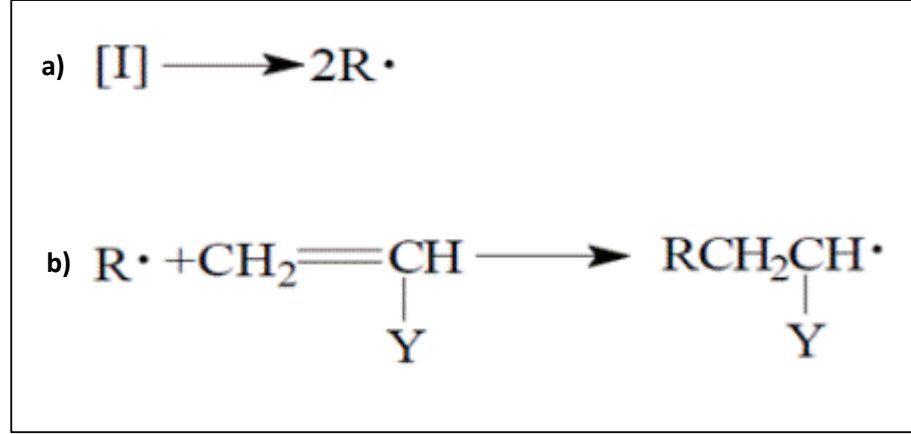
Çok sayıda doymamış molekülün, ortamda bulunan bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren serbest radikaller ile aktiveleştirilerek polimerleştirildiği yöntemle serbest radikal polimerizasyonu denir [12].

Serbest radikal polimerizasyonu, başlama, ilerleme ve sonlanma mekanizmalarından meydana gelen bir polimerizasyondur.

İlerleme veya sonlanma adımlarında zincir transferlerinin gerçekleşmesi mümkündür. Bu adımları dikkate alarak polimerizasyon mekanizmasını incelersek;

- Başlama

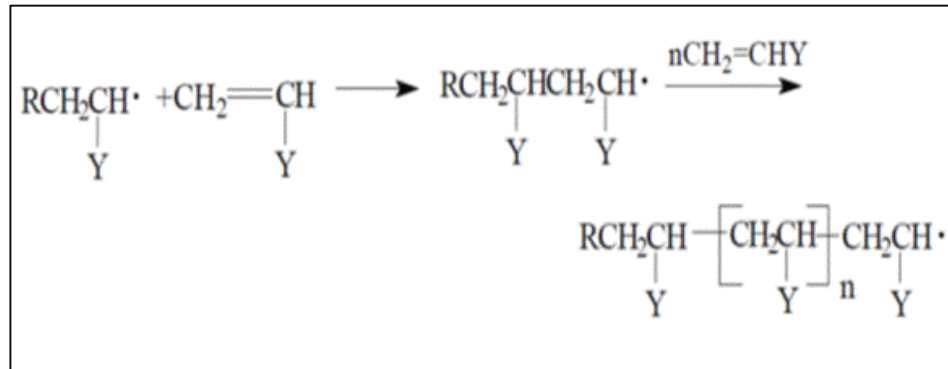
Başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikallerin ilk monomer molekülü ile etkileştiği adımdır (Şekil 2.3.)



Şekil 2.3: a) Başlatıcının bozunması ve b) ilk monomere katılmasıyla ilk monomerik aktif radikalın oluşması.

- İlerleme

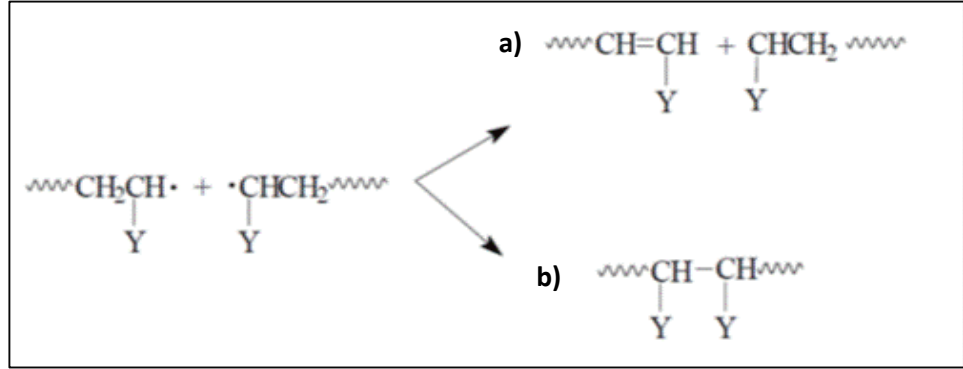
Başlangıç aşamasında oluşan aktif merkezlere monomerlerin katıldığı ve zincir uzunluğunun arttığı adımdır (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4: Monomerlerin aktif polimer zincirlerine katılarak büyüme aşaması.

- Sonlanma

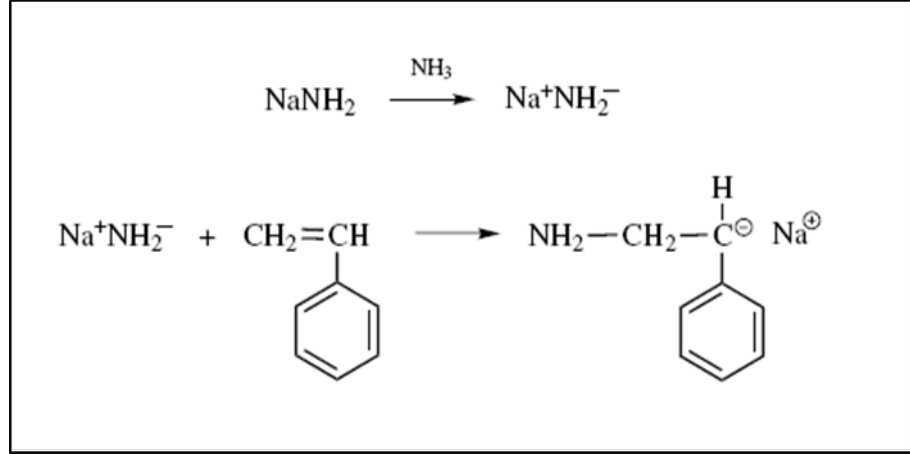
İki aktif zincirin birbiri ile birleşerek ya da zincirler arasında atom aktarımı sonucunda (genellikle β -hidrojeni) aktifliklerini yitirdikleri reaksiyonlardır (Şekil 2.5) [12].



Şekil 2.5: Aktif polimer zincirlerinin a) ayrı ayrı ve b) birleşerek sonlanması.

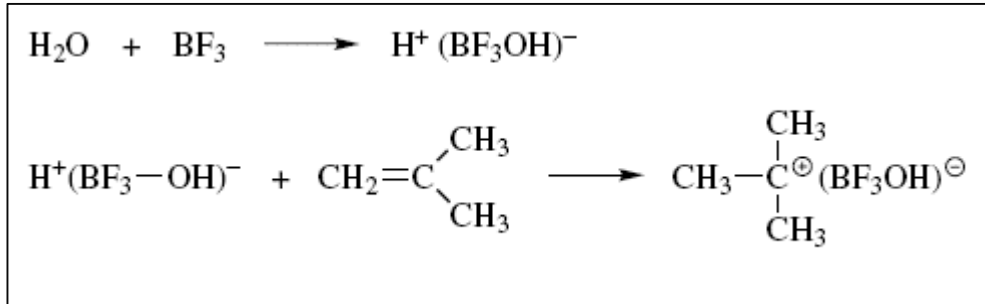
2.2.2.2. İyonik Polimerizasyon

İki tip iyonik polimerizasyon çeşidi vardır, bunlar anyonik iyonik polimerizasyon ve katyonik iyonik polimerizasyon olarak adlandırılmaktadır. Anyonik polimerizasyon karbon anyon iyonu (C^-) içerirken katyonik polimerizasyon ise karbonyum iyonlarını (C^+) içerir. Bu polimerizasyon yönteminde reaksiyon sırasında katalizör ve kokatalizörler kullanılmaktadır. Anyonik polimerizasyon için kullanılan başlıca katalizörler, alkali metaller, alkali metal amitleri ve alkoksitlerdir. Kokatalizör olarak ise genellikle heptan gibi organik solventler kullanılmaktadır. Şekil 2.6.'da anyonik polimerizasyon yöntemi ile polistirenin polimerizasyonu gösterilmiştir[13].



Şekil 2.6: Polistirenin anyonik polimerizasyonu sırasında radikal oluşma aşaması (başlangıç aşaması).

Katyonik polimerizasyonda kullanılan katalizörler ise Lewis asitleri, Friedel-Crafts katalizörleri (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 vb. gibi) ve H_2SO_4 gibi güçlü asitlerdir. Kokatalizör olarak ise su ve izobütendir. Şekil 2.7’de izobütenin katyonik polimerizasyon yöntemi ile sentezi yer almaktadır [13].



Şekil 2.7: İzobütenin katyonik polimerizasyonu sırasında radikal oluşturma aşaması (başlangıç aşaması).

2.3. Polimerizasyon Teknikleri

Polimerizasyon tekniklerini başlıca dört ana gruba ayırırlar.

- Çözelti polimerizasyonu
- Yığın (Blok) polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu

2.3.1. Çözelti Polimerizasyonu

Çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Bu polimerizasyon türü, yığın polimerizasyonunda ortaya çıkan sıcaklık kontrolü zorluğu durumunu ortadan kaldıran bir yöntemdir. Polimerizasyon uygun bir çözücü ya da seyreltici içinde, gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir [14].

Bu prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük olması ve bu sayede sıcaklık kontrolünün kolaylıkla sağlanabilmesidir. Çözücü olarak genelde organik bileşiklerin (benzen, toluen, aseton, siklohezanon gibi) kullanıldığı bu metotta hem monomer, hem de polimerin iyi çözünebileceği bir çözücü seçilmelidir. Ayrıca, bu yöntemde polimerlerin jelleşmesi ve istenmeyen çapraz bağlanmalar radikal transferi önlenebilmektedir. Ancak, çözücünün varlığı sebebiyle hem polimerizasyon hızı yavaştır hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları nedeniyle yüksek molekül ağırlığına sahip polimer elde edilmesi düşüktür. Ayrıca, çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini arttırdığı için sanayide çok tercih edilen bir metot değildir. Akrilonitril, stiren, vinilklorür, akrilik ve metakrilik asitlerinin eterleri bu metotla polimerleştirilebilir [14].

2.3.2. Yığın (Blok) Polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonu, kütle veya blok polimerizasyonu olarak da bilinmektedir. Bu polimerizasyon yöntemi monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiği yöntemdir. Genellikle sıvı monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Ortamda sadece saf monomer ve başlatıcı bulunur. Önemli bir nokta olan başlatıcı seçimi, polimerizasyonun yapılması istenilen sıcaklık bölgesine uygun olarak seçilmelidir [14].

Yığın polimerizasyonuyla sentezlenen polimerlerin erimiş halde ve doğrudan kullanıma uygun olması endüstriyel açıdan büyük kolaylık sağlayabilmektedir. Fakat bu polimerizasyon yönteminde ısı transferinin zor olması ve viskozite ile ilgili sorunlar yaşandığından dolayı endüstride bazı uygulamalarda kullanılan bir sentez

yöntemidir. Örneğin bir poliesterin erimiş polimerinden lif çekimine girmesi, metil metakrilatın (MMA) veya uygun bir monomer-polimer karışımının doğrudan bir kalıp içinde polimerleştirilerek kullanılması (plastik diş yapımı) gibi uygulamalarda, yığın polimerizasyonu kullanılabilir [14].

2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yöntemi endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerizasyon sonucunda 50-1000 mikrometre çapında, gözenekli veya gözeneksiz boncuk (beads) şeklinde parçacıklar elde edilir. Süspansiyon polimerizasyonu iki fazdan meydana gelir [15].

- Monomer
- Dağıtma

Bu polimerizasyon yönteminde dikkat edilmesi gereken en önemli unsur kullanılacak monomerin seçilecek olan dağıtma fazı içerisindeki çözünürlüğü düşük olacak şekilde seçilmesidir. Çözünürlüğün düşük olması için hidrofobik monomerler için su, hidrofilik monomerler içinse hidrofobik sıvılar dağıtma ortamı olarak seçilmelidir. Bu polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilen sentezde kullanılan her bir monomer damlası sentez sonucunda bir polimer tanecikü haline gelir [15]. Bu yöntemin en büyük sorunlarından biri taneciklerin birbirlerine yapışarak kümelenmesidir. Kümelenmeyi önlemek için sentez ortamına tanecikleri stabil halde tutacak stabilizörler ilave edilebilir. Elde edilen taneciklerin çapı kullanılan stabilizatöre ve reaksiyonun karıştırılma hızına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [16].

2.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu su ortamında gerçekleşen bir polimerizasyon tekniğidir. Diğer polimerizasyon yöntemlerinden farklı olarak bu yöntemde organik çözücüde değil suda çözünebilen başlatıcılar kullanılmaktadır. Bu polimerizasyon yönteminin diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilme sebepleri olarak

reaksiyon sıcaklığının kontrolünün kolay olması, polimerizasyon hızının diğer yöntemlere göre daha yüksek olması ve yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin sentezlenebilmesi gibi özellikleri sayılabilir [16].

3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

Emülsiyon polimerizasyonu ilk olarak II. Dünya Savaşı sırasında 1,3-bütadien ve stirenden sentetik kauçuk üretme çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar ABD'deki sentetik kauçuk endüstrisinin başlangıcı olmuştur. Günümüzde ise emülsiyon polimerizasyonu başta vinil asetat, kloropren, çeşitli akrilat kopolimerleri ve butadienin stiren ve akrilonitril ile kopolimerizasyonu için endüstride kullanılan en yaygın polimerizasyon tekniği haline gelmiştir. Ayrıca metakrilatlar, vinil klorür, akrilamit ve bazı florlanmış etilenler için de kullanılan bir yöntemdir [16,17].

Emülsiyon polimerizasyonunun ana girdileri monomerler, sürekli faz olarak monomerlerin çözünmediği dispersiyon ortamı, monomerlerin dispersiyon ortamında miseller içerisinde stabil olarak kalmalarını sağlayan emülgatörler ve polimerizasyonu başlatacak olan başlatıcılardır [17,18]. Emülgatörlerin kullanıldığı, iyonik bir mekanizma olan emülsiyon polimerizasyonunda dispersiyon ortamı olarak genellikle iyonlarından arındırılmış de-iyonize su kullanılır. Diğer polimerizasyon proseslerine nazaran (diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre); dispersiyon ortamının su olması kullanılan suyun maliyetinin düşük, kolay temin edilebilir olması daha sağlıklı çalışma ortamı sağlamaktadır [19].

Fakat, ortamda kararlılığı sağlamak için kullanılan emülgatörlerin ve de diğer katkı maddelerinin bulunması, elde edilen polimerin saf olmamasına sebep olur [16,20].

Diğer polimerizasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında, yüksek molekül ağırlıklı, düşük viskoziteli ürünlerin kısa sürede elde edilmesi, ayrıca ortamın su olmasından dolayı reaksiyon sıcaklığının kontrol edilebilir olması, reaksiyon sonunda elde edilen polimerin uçucu organik madde miktarının oldukça az olması bu yöntemin en büyük avantajlarından. Bu avantajlarından dolayı, endüstride en fazla tercih edilen polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon sonucunda elde edilen emülsiyonlar (lateksler) boya, yüzey kaplama, yapıştırıcı, lateks köpük, kauçuk, vb. gibi birçok uygulamada kullanılırlar [19].

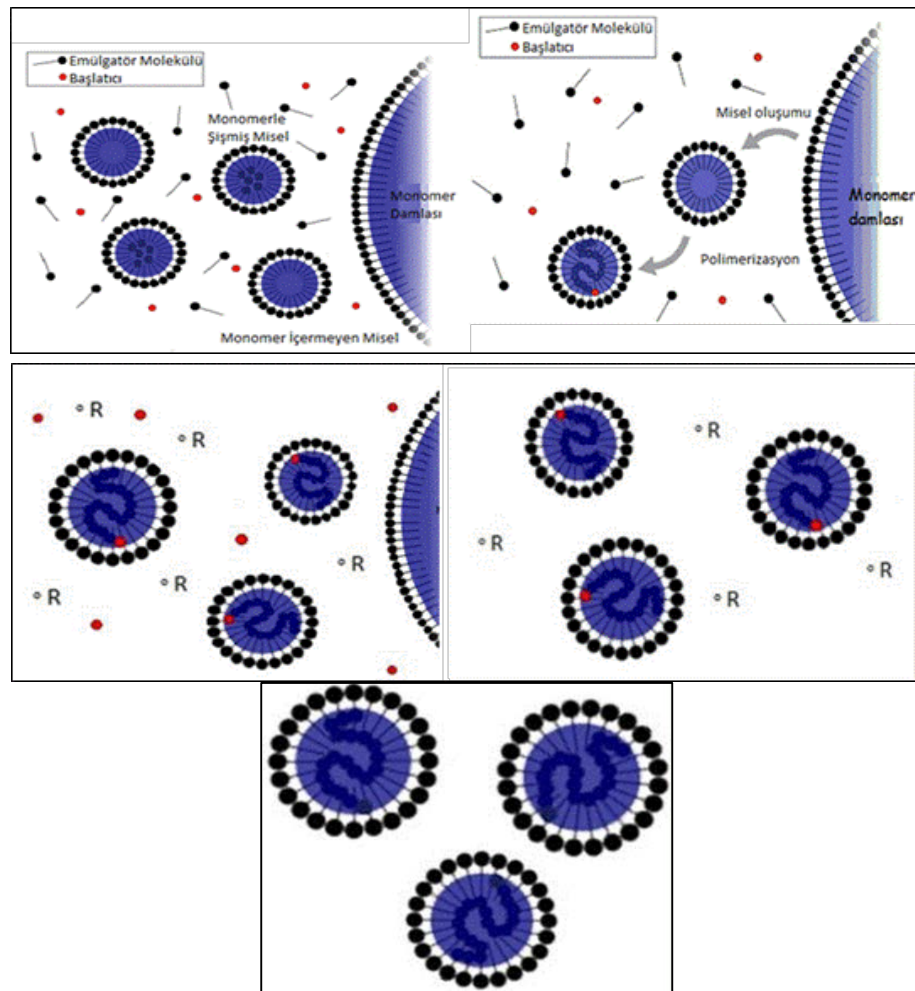
Ayrıca bu polimerizasyon yöntemi ile düşük viskoziteli ve yüksek katı maddeli polimerler elde edilebilmesi karıştırma, dozajlama ve nakil sürecinde maddenin transferi bakımından kolaylık sağlar [16].

- Diğer avantajları

- Kolay ısı transferi
- Düşük viskoziteli polimerler elde edilmesi
- Kolay sıcaklık kontrolü
- Düşük organik bileşen içermesi
- Doğrudan kullanıma uygun nihai ürün elde edilmesi
- Diğer (yığın ve çözelti) polimerizasyonundan daha güvenli olmasıdır.

- Dezavantajlar

- Emülgatörün uzaklaştırmanın zor olması önemli bir dezavantajdır [21].



Şekil 3.1: Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.

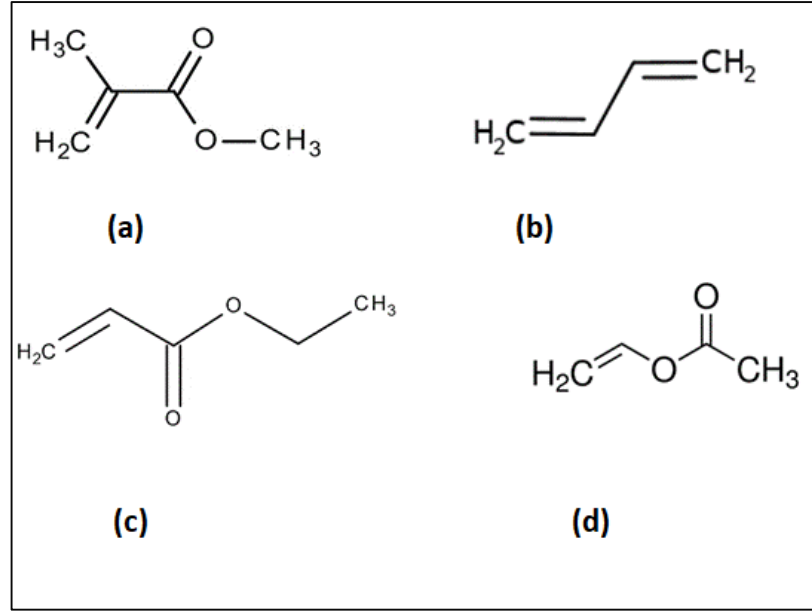
3.1. Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri

Emülsiyon polimerizasyonunun küçük ölçekli çalışmaları dört temel bileşenden meydana gelir. Bunlar, monomerler, emülsiyon yapıcı malzemeler (emülgatör), başlatıcılar ve dağıtma ortamıdır (su). Büyük ölçekli emülsiyon polimerizasyonu ise yirmi veya daha fazla bileşenden oluşmakta olup genellikle daha kompleks bir sentezdir [22,23].

3.1.1.Monomerler

Monomerler, emülsiyon polimerizasyon sistemlerinin en önemli bileşenidir. En yaygın olarak kullanılan monomerler, stiren, bütadien, vinil asetat, bütül akrilik ve metakrilik asit, ve özellikle bunların etil akrilat, bütül akrilat ve metakrilatları gibi organik esterleri, etilen, akrilo nitril ve vinil klorür olarak sıralanabilir. Şekil 3.2.'de yaygın olarak kullanılan bazı monomerlerin kimyasal yapısı yer almaktadır. Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle birden fazla monomer içeren kompleks polimerlerin (kopolimer gibi) sentezlenmesi mümkündür [19]. Kullanılan monomer sistemlerine göre emülsiyon polimerizasyonu sınıflara ayrılır. Bu sınıflandırma, monomerlerin su içerisindeki çözünürlüğüne göre yapılmaktadır [21]. Emülsiyon polimerizasyonunda monomerler üç grupta sınıflandırılır. İlk grup suda yüksek çözünürlüğe sahip monomerlerdir. Bu monomerlerin su içerisindeki çözünürlüğü yaklaşık %8'dir ve bu monomerler ortamdaki peroksit içeren başlatıcılar varlığında kolayca polimerleşirler (polimerizasyon miseller içerisinde gerçekleşir) [21]. İkinci grup monomerler ise su içerisindeki çözünürlüğü %1-3 arasında olan akrilatlardır. Bu monomerlerin polimerizasyonu miseller içerisinde gerçekleşebildiği gibi sulu faz içerisinde de gerçekleşebilmektedir. Üçüncü ve son grup monomerler ise suda çözünürlüğü neredeyse hiç olmayan monomerlerdir (vinil klorür, bütadien, stiren gibi). Bu monomerler kullanılarak gerçekleştirilen emülsiyon polimerizasyonlarında kullanılan başlatıcı türü farketmeksizin polimerizasyon miseller içerisinde başlayıp miseller içerisinde devam eder [16,21].

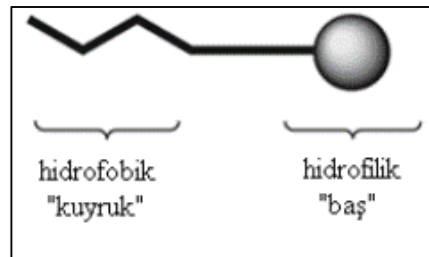
Emülsiyon polimerizasyonunun özellikleri kullanılan monomere göre değişkenlik gösterir. Fakat her zaman monomerin su içerisindeki çözünürlüğü ile ilişkilendirilemez [21,22].



Şekil 3.2: Sık kullanılan monomerler; a)Metil Metakrilat (MMA), b) 1,3-Butadien, c)Etil Akrilat (EA), d)Vinil Asetat (VAc).

3.1.2. Emülsiyon Yapıcı Maddeler (Emülgatörler)

Emülgatörler, yapısında suyu seven (hidrofilik) grup ve suyu iten (hidrofobik) grup içeren aynı zamanda yüzey aktif madde, sürfaktan veya sabun olarak da adlandırılan moleküllerdir. Diğer bir deyişle birbiri içerisinde çözünmeyen iki fazın ara yüzeyine adsorblanma eğilimi gösteren malzemelerdir ve bu özelliklerinden dolayı polimerlerin yüzey gerilimini düşürürler [24]. Yağ-su ara fazına adsorblanan emülgatörlerin hidrofilik özellikte olan baş grupları su molekülleri ile dipol veya iyon-dipol etkileşimleri yaparken hidrofobik özellikteki kuyruk grupları ise yağ fazında dağılmış halde bulunurlar. Şekil 3.3’de bir emülgatörün hidrofilik baş kısmı ve hidrofobik kuyruk kısmı gösterilmektedir [25].



Şekil 3.3: Emülgatör molekülünün yapısı.

Kullanıldıkları alana göre emülgatörlerden beklenen ana özellikler aşağıda yer almaktadır:

- Emülgatörler birbirine zıt özelliğe sahip baş ve kuyruk kısmından meydana gelmelidirler.
- Kullanılacak emülgatör, sistemin en az bir fazında çözünmelidir.
- Emülgatörler birbiri içerisinde çözünmeyen iki maddenin ara yüzeyine adsorblanarak yüzey gerilimini düşürmelidirler.
- Emülgatörlerin ana çözeltideki konsantrasyonu her bir çözünen çözücü sistemin temel karakteristiği olan limit değeri aştığında, misel olarak adlandırılan molekül yada iyon kümelerini oluşturmalarıdır.
- Kullanılacakları yere göre emülgatörlerin ısılatma, dağıtma, emülsiye etme gibi özellikleri taşınması gerekmektedir [16,25].

Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün etkisi üç başlık altında özetlenebilir:

- Miseller içindeki çözünürlük nedeni ile su fazına daha çok monomerin çekilmesi sağlanır.
- Reaksiyon sonunda çözünmemiş haldeki monomerin stabil damlacıkların içerisinde emülsiyon halinde kalmasını sağlar.
- Polimerizasyon esnasında çekirdeklenme (seeded) aşamasında meydana gelen ve monomer beslemesiyle büyümeyi sürdüren polimer taneciklerinin etrafında adsorblanarak, polimerlerin sulu faz içerisinde kararlı kalması sağlanır [24].

3.1.2.1. Emülgatör Çeşitleri

Emülgatörler hidrofilik (polar) baş kısımlarına göre sınıflandırılırlar [24].

Bunlar,

- Anyonik emülgatörler,
- Katyonik emülgatörler,
- Noniyonik emülgatörler,
- Amfoterik emülgatörler,

3.1.2.1.1. Anyonik Emülgatör

Hidrofilik baş kısmı eksi yüklüdür. Dört grupta incelenir; karboksilatlar, sülfonatlar, sülfatlar ve fosfatlar. Anyonik emülgatörlerdeki hidrofilik parçacık SO_3^{2-} , $-\text{OSO}_3^-$, $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^{2-}$ gibi negatif yüklenmiş polar bir gruptur. Molekölün hidrofobik kısmı, $\text{C}_{12}-\text{C}_{24}$ 'den oluşan alkil yada aril gruplar olabilir [24]. 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 [25].

3.1.2.1.2. Katyonik Emülgatör

Hidrofilik baş kısmı pozitif yüklü haldedir. Diğer yüzey aktif maddelere göre kullanımı daha azdır. Bunun nedeni, negatif yüklü lateks tanecikleri 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 [24].

3.1.2.1.3. Non-İyonik Emülgatör

Non-iyonik emülgatörler yüksek baş gruba sahip oldukları için çözündüklerinde ortamda iyonlaşamazlar, su molekülleri ile hidrojen bağları yaparlar. Non-iyonik emülgatörlerdeki en kuvvetli parçacıklar hidroksil gruplar ve eter bağlarıdır. Birçok non-iyonik emülgatörde hidrofilik ester ve amid bağları da bulunur. Non-iyonikler reaksiyon hızını düşürmelerine karşın, nihai ürünün

kararlılığını ve sterik kararlılıku arttırırlar. Non-iyonik emülgatörler hidroksil gruplar ve poli(oksietilen) zincirleri ile çözünebilirler [24].

3.1.2.1.4. Amfoterik (Zwitterionic) Emülgatör

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 [24].

3.1.3. Dağıtma Ortamı (Sürekli Faz)

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan temel bileşenlerden biri dağıtma ortamıdır. Kullanılan monomer tipine göre dağıtma ortamı seçilir ve emülsiyon polimerizasyonundaki dağıtma ortamı genellikle sudur. Doğal su yapısında çeşitli mineraller, organik bileşenler ve kalsiyum, magnezyum, sodyum gibi iyonlar bulundurduğu için reaksiyon sonunda kararlılık sorunlarına ve tanecik büyüklüğünde istenmeyen değişimlere neden olabilir. Bu sebeplerden dolayı emülsiyon polimerizasyonunda de-iyonize su kullanılır [19]. Emülsiyon polimerizasyonunda sudan başka ortamlarda gerçekleştirilmesi mümkün olmasına rağmen suyun ekolojik ve maliyet avantajlarından dolayı sıklıkla tercih edilmektedir. De-iyonize suyun emülsiyon polimerizasyonunda iyi ısı transferi sağlama, polimerizasyon için ideal ortamı oluşturma vb. gibi görevleri vardır [19,21].

3.1.4. Başlatıcı

Başlatıcılar, polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli olan serbest radikallerin oluşmasını sağlayan moleküllerdir. Serbest radikaller ısı, ışık (UV) veya elektrokimyasal yöntemler kullanılarak elde edilirler. Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar organik peroksitler, organometalik bileşikler, azo bileşikler, persülfatlar ve hidroperoksitlerdir. Sık kullanılan başlatıcıların kimyasal yapıları ve reaksiyon sıcaklıkları Tablo 3.1.'de verilmiştir [17,23].

Tablo 3.1: Serbest radikal polimerizasyonu başlatıcıları.

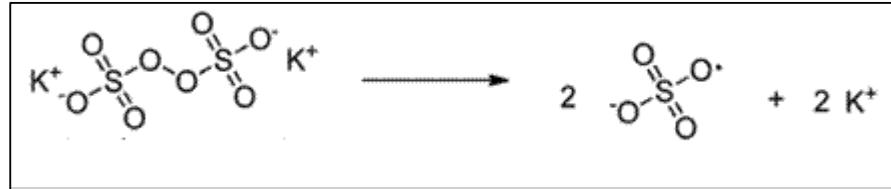
Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	40-60
Amonyum persülfat	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	40-70
Potasyum persülfat	K ₂ S ₂ O ₈	40-70
t-Bütil hidroperoksit	(CH ₃) ₃ COOH	60-180

Başlatıcılar, monomer ya da başlatıcının çözücü içerisindeki çözünürlüğüne ve polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna ya da maddenin yarı ömrüne (dekompozisyon) bağlı olarak seçilirler. Kullanılan başlatıcı miktarının artması ile ortamda oluşacak radikal sayısı artacağından 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 [7].

3.1.4.1. 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 bozulma sıcaklığı 50–70°C'dir [20].

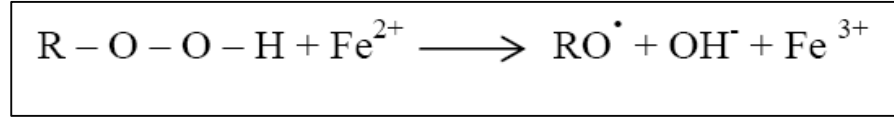
Emülsiyon polimerizasyonunda en yaygın olarak kullanılan termal başlatıcılar; genellikle su fazında çözünen potasyum, sodyum ya da amonyum persülfat yapısında olmak üzere, persülfatlardır. Şekil 3.4.'de potasyum persülfat başlatıcısının radikal oluşturma reaksiyonu yer almaktadır [18].



Şekil 3.4: Potasyum persülfat başlatıcıların radikal oluşturma reaksiyonu.

3.1.4.2. Redoks Başlatıcılar

Redoks çiftleri indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ile düşük sıcaklıklarda serbest radikal oluşturarak polimerizasyonun başlatılmasında kullanılırlar. 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 [18].



Şekil 3.5: Demir (II) katyonunun peroksitle oksidasyonu ve radikal oluşumu.

Kullanılan redoks başlatıcı sistemlerinden bazıları; H_2O_2 -Fe, klor-bisülfid, hidroperoksit-Fe ve hidroperoksit-poliamin sistemleridir. H_2O_2 -Fe(II) tuzlar en yaygın kullanılan redoks başlatıcılardan biridir. Demir(II) katyonunun peroksitle oksidasyonu sonucunda radikal oluşum tepkimesi Şekil 3.5.'de gösterilmiştir [20].

3.1.5. Emülsiyon Polimerizasyonunun Diğer Bileşenleri

Emülsiyon polimerizasyonunda nihai üründen beklenen özellikleri arttırmak için çeşitli katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Bu katkı malzemeleri reaksiyon başında, reaksiyon sırasında veya reaksiyon sonunda ortama ilave edilebilirler [16,26].

• Zincir Transfer Ajanları

Molar kütleyi azaltmak ve molar kütle dağılımını düzenlemek için zincir transfer ajanları genellikle emülsiyon polimerizasyonu reçetelerine eklenir. En bilinen zincir transfer ajanları merkaptanlardır. Merkaptan ve monomer fazı emülsiyon polimerizasyonu sırasında reaktöre beslenir. İçerideki monomer tüketimi, merkaptan tüketimi ile dengelenmelidir [2].

- Tampon

Polimerizasyon ortamının pH'ını düzenlemek için tampon tercih edilir. Sodyum bikarbonat emülsiyon polimerizasyonunda sıklıkla tampon olarak kullanılır. Ayrıca emülgatörün hidrolizini engeller ve başlatıcı verimini korur [2].

- Biyositler

Biyositler, dispersiyonların depolanma ve taşıma sırasında bir bakteri, küf ve maya gibi mikroorganizma tarafından bozulmasını önlemek için kullanılır. Genellikle, metil ve klorometililazolinonların, formaldehit veya formaldehit donörlerinin aktif madde kombinasyonundan oluşurlar [2].

- Köpük Kesiciler

Köpük kesiciler reaksiyon esnasında, kullanım ve taşıma boyunca aşırı köpük oluşumunu ve mikro köpük oluşumunu engellemek için düşük miktarda kullanılırlar [2].

3.2. Emülsiyonların Özellikleri

- Tanecik Büyüklüğü:

Tanecik büyüklüğü emülsiyonların viskozitesi ve emülsiyon rengi başta olmak üzere birçok özelliği üzerinde etkilidir. Tanecik büyüklüğünün artması ile emülsiyonun beyazlık derecesi de artar. 1µm'dan daha büyük emülsiyonlar beyaz görünüşe sahipken, daha küçük tanecik büyüklüğüne sahip emülsiyonlar mavi-beyaz renge sahiptirler [26]. Tablo 3.2'de tanecik büyüklüğü görünüş ilişkisi verilmiştir.

Tablo 3.2: Emülsiyonlarda tanecik büyüklüğü-renk ilişkisi.

Tanecik Büyüklüğü (µm)	Görünüşi
>1	Beyaz
0,1-1	Mavi-Beyaz
0,05-0,1	Değişken renk kırınımlı-Yarı transparan
<0,05	Transparan

Tanecik büyüklüğü;

- Kullanılan emülgatör çeşidine ve miktarına,
- Kullanılan proses türüne göre,
- Reaksiyon öncesi ve sonrasında ilave edilen yardımcı maddelere bağlı olarak değişebilir [19].

- Görünüş

Emülsiyonların görünüş özellikleri camsı geçiş sıcaklıklarına, viskozitelerine, opaklıklarına göre değişkenlik gösterebilir. Emülsiyonların stabiliteleri ise kullanılan monomerlere, sürfaktan miktarına ve türüne, eklenen katkı malzemelerine, emülsiyon hazırlama yöntemine göre değişkenlik gösterebilir. Emülsiyonlar genellikle süt görünümünde sıvılardır [20].

- Viskozite

Viskozite emülsiyonların en önemli özelliklerinden biridir. Ticari emülsiyonlar spesifik bir viskoziteye sahip olmalıdır ve viskozitede meydana gelen değişiklikler tüketici tarafından da kolayca tespit edilebildiği için ayrı bir önem taşımaktadır. Depolama sırasında meydana gelebilecek faz ayrımı, jelleşme vb. gibi sorunlar viskozitede değişimler meydana getireceğinden depolama stabilitesi önemlidir. Depolama ömrünün belirlenebilmesi için tanecik büyüklüğünde meydana gelen değişimin belirlenmesi gerekir. Viskozitenin zaman içerisinde azalması depolama ömrünün kısa olduğunu ve meydana gelen kümelenmeler sonucunda partükül büyüklüğünde artma meydana geldiğinin göstergesidir [20].

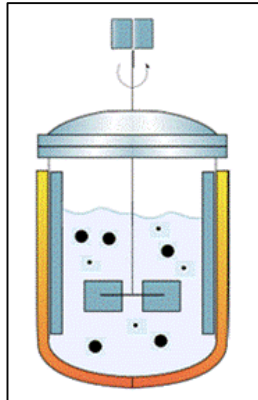
- pH

Emülsiyonların pH'ı sentezde kullanılan monomerlere göre değişkenlik gösterebilir. Sentez sonrası nihai ürünün pH'ı katkı malzemeleri ile 7-8 aralığına getirilmezse depolama sırasında polimerlerde (emülsiyonlarda) faz ayrışması, jelleşme, çökme gibi sorunlar meydana gelebilir. Emülsiyonların pH'larında monomerlerin yanı sıra kullanılan emülgatör çeşitleri de etkilidir. Örneğin katyonik emülgatör kullanılarak sentezlenen emülsiyonların pH'ları 3-7 arasında olurken noniyonik emülgatör kullanılan emülsiyonların pH'ları 3-10 arasındadır [20].

3.3. Emülsiyon Polimerizasyonu Proses Türleri

Emülsiyon polimerizasyonu prosesi, girdilerin reaktöre ekleniş biçimine göre üçe ayrılır. Bunlar, kesikli, yarı-kesikli ve sürekli emülsiyon polimerizasyonu prosesleridir [16,27]. Sentezlenecek polimer miktarına göre kullanılacak uygun proses türü seçilmelidir. Yüksek tonajlı polimer üretimlerinde, polimerizasyon ile açığa çıkan ısının kontrolü için yarı-kesikli ve sürekli proses tercih edilirken, laboratuvar ölçekli çalışmalarda açığa çıkan ısı ihmal edilebilir düzeyde olduğu için batch proses tercih edilir. Ayrıca; polimer tanecik yapısı ve boyutu, son ürünün viskozitesi polimerizasyon proseslerine göre değişiklik göstermektedir [27].

Batch emülsiyon polimerizasyonu prosesinde, tüm reaksiyon bileşenleri karışım altında bulunan reaktöre ilave edilir (Şekil 3.6). Reaktöre ısı verilmesi ile reaksiyon başlar. Bu polimerizasyon prosesinin avantajları, prosesin kolay olması, tekrarlanabilir olması ve her seferinde aynı tanecik boyut dağılımına sahip polimerlerin elde edilmesidir [16]. Fakat, ekzotermik reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan ısının kontrol edilememesi ve bunun sonucunda istenmeyen reaksiyonların gerçekleşmesi bu prosesin dezavantajlarıdır. Bu dezavantajlarından dolayı büyük ölçekli sentezlerde tercih edilmezler [16,28].

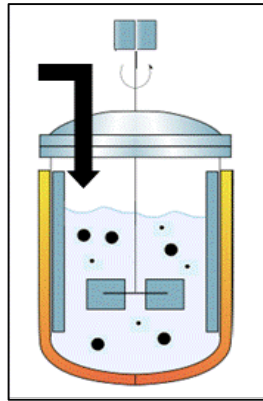


Şekil 3.6: Kesikli (Batch) reaktör.

Bir diğer emülsiyon polimerizasyonu prosesi de yarı-kesikli (semi-batch) prosestir (Şekil 3.7). Bu proseste batch prosesinden farklı olarak bütün girdiler (monomer, emülgatör, başlatıcı vb. gibi) reaktöre aynı anda ilave edilmezler [27]. İstenilen nihai ürün özelliklerine göre yapılan ilavelerin ve ilave miktarlarının değiştirilebildiği bu yöntemde çok çeşitli tanecik morfolojilerine ve yüksek katı

madde miktarına sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı endüstride ve yüksek tonajlı polimer sentezlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [29,30].

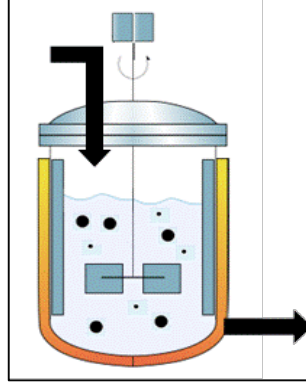
Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerin birçoğu yarı-kesikli proses kullanılarak sentezlenmektedir. Bu proses iki aşamadan meydana gelir. İlk aşama çekirdek oluşum aşaması (seeding) olup ikinci aşama ise sürekli besleme aşamasıdır. Çekirdek oluşum aşamasında reaksiyon sıcaklığına ısıtılmış (yaklaşık 50-70°C) ve içerisinde tampon, emülgatör gibi katkıların bulunduğu reaktöre (Şekil 3.7) pre-emülsiyon adı verilen ve monomer, emülgatör ve suyun karıştırılmasıyla hazırlanan solüsyondan belli oranda ilave edilir. İlave edilen pre-emülsiyon miktarının değiştirilmesiyle nihai ürünün özellikleri de değiştiği için bu yöntemle çok çeşitli özelliklere sahip polimerler sentezlenebilmektedir [28,31]. İkinci aşama olan sürekli besleme aşamasında ise hazırlanan pre-emülsiyon çözeltisi çekirdeklenme tamamlandıktan sonra besleme pompası yardımıyla reaksiyona ilave edilir. Pre-emülsiyon ilavesinin hızı ve miktarı ayarlanabilir olduğu için polimerizasyon sırasında meydana gelebilecek ani sıcaklık değişimlerini ve reaksiyon süresini kontrol etmek mümkündür [32]. Reaktördeki serbest radikal miktarını, polimerizasyon hızının ve ısısının kontrol edilebilmesi için başlatıcı da pre-emülsiyon akışı ile beraber sürekli olarak sisteme ilave edilmelidir [16]. Yapılan bu tez çalışmalarında yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesi kullanılmıştır.



Şekil 3.7: Yarı Kesikli reaktör.

Son emülsiyon polimerizasyon prosesi ise sürekli (continuous) procestir. Yarı-kesikli proste olan çekirdeklenme aşaması bu proste yer almaz ve reaksiyonun başından bitimine kadar pre-emülsiyon sabit bir hızla ve besleme pompaları

kullanılarak sisteme ilave edilir (Şekil 3.8) [28]. Yarı-kesikli polimerizasyona göre daha kararlı reaksiyonlardır, reaktör ortamında ani sıcaklık değişiklikleri gibi sorunlar görülmez. Bu nedenle nihai ürün genellikle tutarlıdır. Ön ilave (çekirdeklenme) aşaması olmadığı ve reaksiyonun başından bitimine kadar sürekli besleme yapıldığı için reaksiyon daha hızlı gerçekleşir ve ortamdan sıcaklığın uzaklaştırılması diğer yöntemlere göre daha kontrol edilebilirdir [16,32].



Şekil 3.8: Sürekli reaktör.

4. STİREN VE BÜTİL AKRİLAT KOPOLİMERLERİ

4.1. Bütil Akrilat Monomeri (BA)

Bütil Akrilat (BA) kimyasal formülü $C_7H_{12}O_2$ olan saydam bir sıvıdır. BA monomerinden homopolimer ve kopolimer üretilirler. BA ile kopolimerleşebilen monomerler akrilik asit ve bunların tuzları, amidleri, esterleri, metakrilat, akrilonitril, maleat, vinil asetat, bütadien, doymamış poliestерler ve vinil klorürdür. BA ayrıca reaksiyonlarda birçok organik ve anorganik bileşikle katılma reaksiyonu vermektedir. BA; blok, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi birçok polimerizasyon tekniği ile polimerleşebilir [33].

BA akrilik esterler grubunun bir üyesidir. Akrilik esterlerin emülsiyon homopolimerleri iç ve dış kaplamalarda; derilerin, kâğıt ve tekstil ürünlerinin bağlanmasında; PVC plastifiyanı (plastikleştirici), yer cilası ve yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Akrilik monomerler, VAc ve stiren ile yüksek monomer oranlarında kopolimer verebilir ve son ürünün özellikleri de kullanılan monomere bağlı olarak değişir. Değişen bu özellikler arasında camsı geçiş sıcaklığı (T_g), minimum film oluşum sıcaklığı, çözünürlük ve biçim (morfolojik) özellikleri sayılabilir. Bunların yanında BA çok iyi anlık yapışma (tack), oldukça düşük germe direnci ve yüksek uzama gösteren ve çok az miktarda su absorplayan bir monomerdır [33].

4.1.1. Bütil Akrilat Kopolimerleri

Yapılan literatür araştırmalarında bütil akrilatın farklı monomerlerle ve farklı polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenen birçok kopolimeri ve birçok farklı amaçta kullanılan polimerleri olduğu görülmüştür.

Duquesne ve diğerlerinin (vd.) gerçekleştirdikleri çalışmada vinil asetat/ butil akrilat monomerleri kullanılarak sentezledikleri kopolimerlere fosfor içerikli katkı maddeleri eklemişlerdir. Bu katkıların sentezlenen kopolimerlerin yanmaya karşı dirençlerini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Sonuç olarak, farklı fosfor içeriğine

sahip katkı malzemeleri ile sentezlenen kopolimerlerin benzerine oranla yanma dirençlerinin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır [34].

Aydın vd. atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemiyle poli(t-bütül akrilat-b-metil metakrilat) blok kopolimerlerini sentezlemiş ve bu kopolimerlerdeki faz ayrışmalarını ters faz kromatografisi (IGN) yöntemini kullanarak belirlemişlerdir. Ters faz kromatografisi yönteminde sonuçlar izoamil asetat ve tolüenin spesifik hacimlerinin logaritması alınarak hesaplanmış olup sentezlenen kopolimerler için 50, 70 ve 105°C’lerde ayrılan 3 farklı camsı geçiş sıcaklığı olduğunu gözlemlemişlerdir. Üç farklı camsı geçiş sıcaklığının tespit edilmesinden yola çıkılarak MMA ve tBA blok kopolimerinin faz ayrımına uğradı düşünülmüştür. Bu çalışma IGC tekniğinin, bir blok kopolimerdeki sürekli fazı oluşturan bloktaki nano boyuta sahip alanların Tg’lerinin belirlenmesinde kullanılabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca, yapılan analizler sonucunda t-bütül akrilatın yapıdaki yüzdesinin %5’ten %16’ya kadar arttırılmasının kopolimerlerin termodinamik davranışlarında değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür [35].

4.2. Stiren Monomeri (S)

Stiren açık sarı renkte, yağimsı yapıya sahip ve keskin kokulu bir sıvıdır. Sanayide etil benzenin katalizör ortamında dehidrojenasyonu ile sentezlenmektedir. Polimerizasyonu sırasında ısı açığa çıkarma ve patlayıcı hale gelme gibi dezavantajlara sahiptir. Bunun yanında; hızlı bir şekilde kopolimerize olabilmesi en büyük avantajlarından biridir [36].

Stirenin kopolimerlerizasyonu ile elde edilen plastikler dünyadaki plastik üretiminin %13’ü kadardır. Polistirenin özelliklerinin geliştirilmesi için stirenin aşırı ve blok kopolimerleri sentezlenmektedir [1,36].

4.2.1. Stirenin Kopolimerleri

Birçok kauçuk çeşidiyle de karıştırılarak kullanımı mümkün olan stirenin başlıca kopolimerleri akrilonitrilstiren-butadien, stiren-butadien, stiren-akrilonitril kopolimerleridir [2].

Stirenin kauçukla sentezlenen kopolimerlerinin darbe dayanımları oldukça yüksek olduğu için bunlara darbeye karşı dayanıklı polistiren denir. Stirenin kauçuk ve akrilonitrille olan üçlü kopolimerleri darbeye karşı daha yüksek dayanıklılığa sahip olup, ABS plastikleri adı altında üretilmektedir [1,2].

Karboksillenmiş stiren-butadien kauçuğunun polimerleri emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle farklı akrilik asit oranları kullanılarak Mahdavian ve Abdollahi (2004) tarafından hazırlanmıştır. Tanecik oluşum miktarına akrilik asit oranlarındaki farklılığın etkisi incelenmiş olup, tanecik sayısının ve polimerleşme hızının asit miktarı arttıkça yükseldiği gözlemlenmiştir [37].

Stirenin akrilik asitle düşük sıcaklıklardaki kopolimerizasyonu Volshakov vd. tarafından araştırılmıştır. Düşük sıcaklıklardaki (77-300°K) kopolimerizasyonunu kalorimetri ve ESR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda stirenin polimerizasyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Polimerizasyon 320-340°K sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde, stirenin reaksiyona daha kolay girdiği ve proseste yavaşlamanın olmadığı görülmüştür [38].

Stirenin akrilik asitle katyonik emülsiyon kopolimerizasyonunu Puig vd. araştırmıştır. Yaptıkları çalışmalarda dodesiltrimetil amonyum bromür kullanılmışlardır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda dönüşümün %60 oranında olduğunu ve gerçekleşen reaksiyonun hızını belirlemişlerdir. Elde edilen lateks, monodispersiferik (21nm çapında) taneciklerden oluşmaktadır [39].

4.3. Stiren/Bütıl Akrilat (S/BA) Kopolimerleri

Stiren ve Bütıl Akrilatın kopolimerizasyonunda emülsiyon polimerizasyonu sık kullanılan bir yöntem olmasına rağmen farklı polimerizasyon yöntemleri kullanılarak da kopolimerizasyonları gerçekleştirildiği yapılan literatür araştırmalarında gözlemlenmiştir. Ayrıca farklı polimerizasyon yöntemlerinin yanında farklı emülsiyon polimerizasyonu çeşitlerinin de kullanıldığı gözlemlenmiştir [17,18].

Stirenin Bütıl Akrilatla %99 verimle emülsiyon radikal kopolimerizasyonu 80°C’da Roberge ve Dube tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada gravimetri ve ATR-FTIR spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen lateks polietilen tereftalat plaka üzerine kaplanmış ve 2 gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuş, adhesiv özelliklerine, kopolimerin tane boyutunun ve yapısının etkisi araştırılmıştır.

Kopolimerlerin moleköl kütlesi ve Mark–Houwink parametreleri tayin edilmiştir [40].

M. Özdemir vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise ağırlıkça %70 Stiren ile %30 Bütil Akrilat içeren polimerler yarı kesikle emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentez sırasında 4 farklı emülgatör ve farklı etilen oksit oranlarına sahip başlatıcılar (%10 ve %7) kullanılarak 8 farklı polimer sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polimerler kağıt yüzeyi için boyutlandırma malzemesi olarak kullanılmıştır (sizing agent). İyon değişim kapasitesi, pH, FTIR, DSC (Tg) ve TGA kopolimerlerin karakterizasyonu için kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan emülgatör çeşidinin ve emülgatörün kullanılma miktarının emülsiyon polimerizasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Analizler sonucunda bütün polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının 40-51°C arasında olduğu bulunmuştur. Emülsiyondaki kopolimer parçacıklarının neredeyse monodispers olduğu ve ortalama tanecik boyutunun ise 30,7 ila 45 nm arasında olduğu tespit edilmiştir. Kopolimerlerin oluşumu ise FTIR ölçümleriyle doğrulanmıştır [41].

Francisco-Vieira vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise S/BA monomerleri ile sentezlenen kopolimerlerin PEM yakıt hücresinde mebran (zar) olarak kullanılması araştırılmıştır. Başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanılarak serbest radikalik polimerizasyonu yöntemiyle polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça 70:30 S/BA oranı seçilmiş olup sülfonlama maddesi için üç farklı oran (50,100 ve 150) kullanılmıştır. Sentezlenen kopolimerler FTIR, TGA ve NMR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlerin başarıyla gerçekleştiği ve daha sonra sülfonatlandığı FTIR ve NMR karakterizasyonları ile doğrulanmış olup sülfonatlanmanın eşzamanlı gerçekleştiği görülmüştür. TGA analizi sonucunda kopolimerlerin 300°C'nin üzerinde, sülfonatanmış kopolimerlerin ise 150°C'nin üzerinde termal stabilite sağladığı gözlemlenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda S/BA kopolimerlerinin düşük maliyetli PEM mebranı olarak kullanılma şansı olduğu gözlemlenmiştir [42].

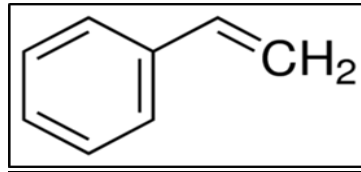
5. MATERİYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmadaki bütün kimyasallar, Betek Boya ve Kimya Sanayi A.Ş. firması tarafından temin edilmiştir. Monomer olarak Stiren (S) ve Bütil Akrilat (BA) monomerleri kullanılmış olup fonksiyonel monomer olarak da Akrilamit ve Akrilik asit kullanılmıştır. Emülgatör olarak Alkildifeniloksit Disülfonat esaslı anyonik emülgatör (Anyonik emülgatör-2) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak N-Metilol Akrilamit (NMA) (ağırlıkça %48’lik sulu çözelti), N-isobütoksi Metil Akrilamit (IBMA) (ağırlıkça %86’lık sulu çözelti) ve Diaseton Akrilamit ile Adipik Asit Dihidrazit’in (DAAM+ADH) kullanılmıştır. Tampon ajanı olarak sodyum bikarbonat (Na_2CO_3), başlatıcı olarak ise sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) kullanılmıştır. Polimer çözeltilerinin pH ayarlamak için amonyak (NH_3) tercih edilmiştir. Tüm deneysel çalışmalar deiyonize su ortamında gerçekleştirilmiştir.

5.1.1. Kullanılan Monomerler

- Stiren (S)

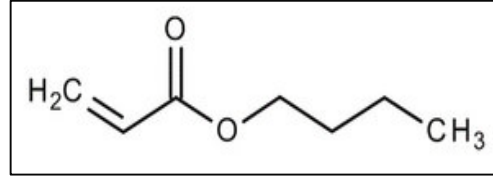


Şekil 5.1: Stiren’in kimyasal formülü.

Tablo 5.1: Stiren’in fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Kimyasal ismi	Stiren
Molekül formülü	C_8H_8
Molekül ağırlığı	104,15 g/mol
Renk ve görünüşü	Renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	0.906 g/cm ³
Kaynama noktası (760 mmHg)	145.2°C
Erime noktası (760 mmHg)	-30.7°C
Camsı Geçiş Sıcaklığı	105°C

- Bütıl Akrilat (BA)

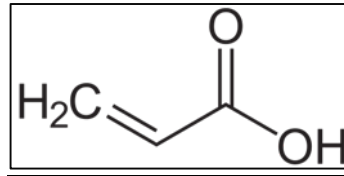


Şekil 5.2: Bütıl Akrilat'ın kimyasal formülü.

Tablo 5.2: Bütıl Akrilat'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Kimyasal ismi	Bütıl Akrilat
Molekül formülü	$C_7H_{12}O_2$
Molekül ağırlığı	128,17 g/mol
Renk ve görünüşü	Renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	0.898 g/cm ³
Kaynama noktası (760 mmHg)	148°C
Erime noktası (760 mmHg)	-64°C
Camsı Geçiş Sıcaklığı	-54°C

- Akrilik Asit (AA)

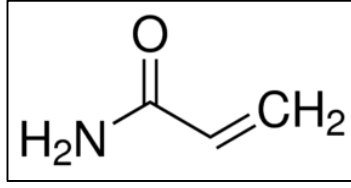


Şekil 5.3: Akrilik Asit'in kimyasal formülü.

Tablo 5.3: Akrilik Asit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Kimyasal ismi	Akrilik Asit
Molekül formülü	$C_3H_4O_2$
Molekül ağırlığı	72,06 g/mol
Renk ve görünüşü	Renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	1.0511 g/cm ³
Kaynama noktası (760 mmHg)	141°C
Erime noktası (760 mmHg)	13°C
Camsı Geçiş Sıcaklığı	106°C

- Akrilamit (AAm)



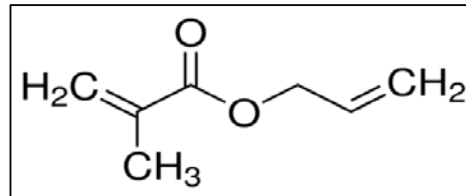
Şekil 5.4: Akrilamit'in kimyasal formülü.

Tablo 5.4: Akrilamit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Kimyasal ismi	Prop-2-enamit
Molekül formülü	C ₃ H ₅ NO
Molekül ağırlığı	71,08 g/mol
Renk ve görünüşü	Beyaz, kristal
Yoğunluk, 25 °C	1,13 g/cm ³
Erime noktası (760 mmHg)	84.5 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı	165°C

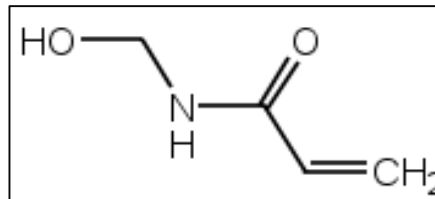
5.1.2. Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar

- Allil Metakrilat (AMA)



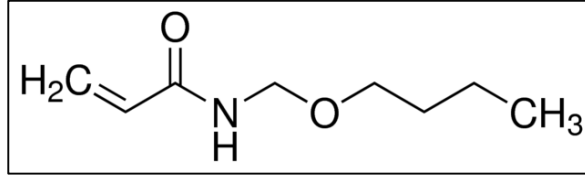
Şekil 5.5: AMA'nın kimyasal formülü.

- N-Metilol Akrilamit (NMA)



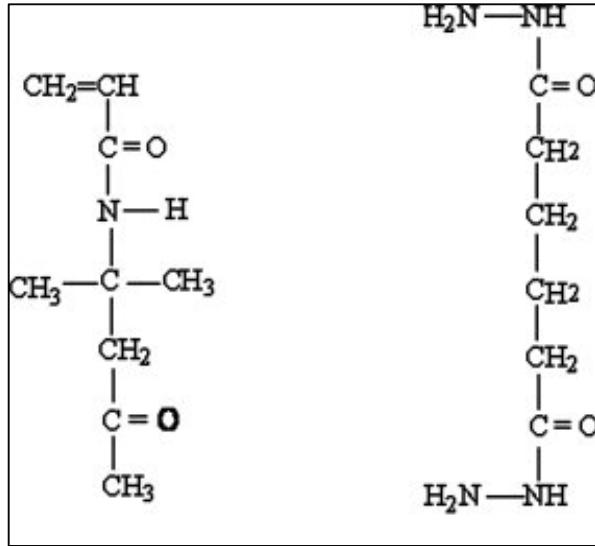
Şekil 5.6: NMA'nın kimyasal formülü.

- N-isobütoksi Metil Akrilamit (IBMA)



Şekil 5.7: IBMA'nın kimyasal formülü.

- Diaseton akrilamit + Adipik asit dihidrazit (DAAM+ADH)



Şekil 5.8: DAAM+ADH'in kimyasal formülü.

5.2. Deneysel Yöntem

5.2.1. Deney Düzenegi

Polimerlerin sentezinde 3L'lik paslanmaz metal reaktör kullanılmıştır. Sentez düzeneği Şekil-5.9.'da yer almaktadır. Pre-emülsiyon çözeltisi 3L'lik cam balonda karıştırma altında hazırlanmıştır. Pre-emülsiyon ve başlatıcı çözeltisi beslemeleri 3 saat boyunca Prominent marka pompalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.9: Polimerizasyon düzeneği.

5.2.2. Polimerlerin Sentezi

Polimerler; yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon sistemi kullanılarak, tek bir anyonik emülgatör ile, 20 °C camısı geçi Stiren-Bütil Akrilat (S/BA) kompozisyonuna sahip olacak şekilde formüle edilip sentezlenmiştir. Reaksiyonlar 80-85 °C, metal ve cam reaktörler kullanılarak (Şekil-5.9), 180-200 rpm karıştırma hızında, azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen emülsiyonlara ait formülasyonlar sonuç kısmında yer alan tablolarda verilmiştir. Öncelikle reaktöre su, emülgatör ve tampon eklenmiş, reaksiyon 80±2 °C ısıtılmıştır. Reaktör 80±2 °C'ye ısıtıldığında %5 başlatıcı ilavesi ile 15 dakikada çekirdek polimer oluşturulmuştur. Pre-emülsiyon ve başlatıcı (sodyum persülfat) çözeltisi reaksiyon ortamına 3 saat boyunca paralel olarak beslenmiş ve ilave sonrası reaksiyonun bir saat daha devam etmesi sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda serbest monomerleri polimerleştirmek için ortama t-BHP (%70) ilave edilmiştir. Daha sonra reaksiyon soğutmaya alınmış, 50 °C altında biyokütle kesici ilave edilmiştir. Sıcaklık 20-25 °C'ye geldiğinde fi mikron üzeri zayıf miktarı tespit edilmiştir.

5.3. Polimerlerin Karakterizasyonu

5.3.1. Polimerlerin Katı Madde Miktarının Belirlenmesi

Emülsiyon polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerlerin deneysel (pratik) katı madde miktarlarının belirlenmesi için; alüminyum folyodan yapılmış darası belirli küçük kaplar içerisine, bir miktar polimer tartılmıştır. Kaplar etüvde $150\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dakika bekletildi. Polimerin yapısındaki suyun tamamı buharlaştırıldı. Kaplar desikatöre alınıp oda sıcaklığına geldikten sonra tekrar tartım alınmış ve aşağıda belirtilen eşitlik kullanılarak katı madde miktarı deneysel olarak hesaplanmıştır.

- % Katı madde (KM)= $100 \cdot [m_3 - m_1 / m_2 - m_1]$
- m_1 = Boş kabın ağırlığı (g)
- m_2 = Başlangıçta tartılan lateks in kütlesi (g)
- m_3 = 150°C 'de 30 dakika etüvde kurutulduktan sonra tartılan katı polimerin kütlesi(g)

5.3.2. Polimerlerin Viskozitelerinin Belirlenmesi

Latekslerin viskoziteleri Brookfield LV Model Viskometresi kullanılarak $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 2,3 ve 4 numaralı spindelar kullanılarak 20 rpm'de ölçülmüştür.

5.3.3. Polimerlerin Tane Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi

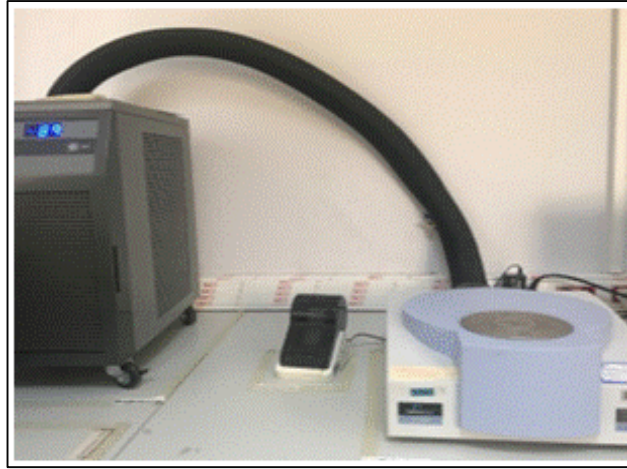
Parçacık büyüklüğü dağılımları ve ortalama parçacık büyüklükleri, Malvern Mastersizer 3000 cihazı kullanılarak lazer saçılması ile ölçülmüştür. Ölçümler 25°C 'de deiyonize suda yapılmış olup tüm polimerler deiyonize su ile seyreltilmiştir.



Şekil 5.10: Malvern Mastersizer 3000 cihazı.

5.3.4. Polimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Kopolimerin camsı geçiş sıcaklıkları, $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ısıtma hızında Perkin Elmer DSC 6000 cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

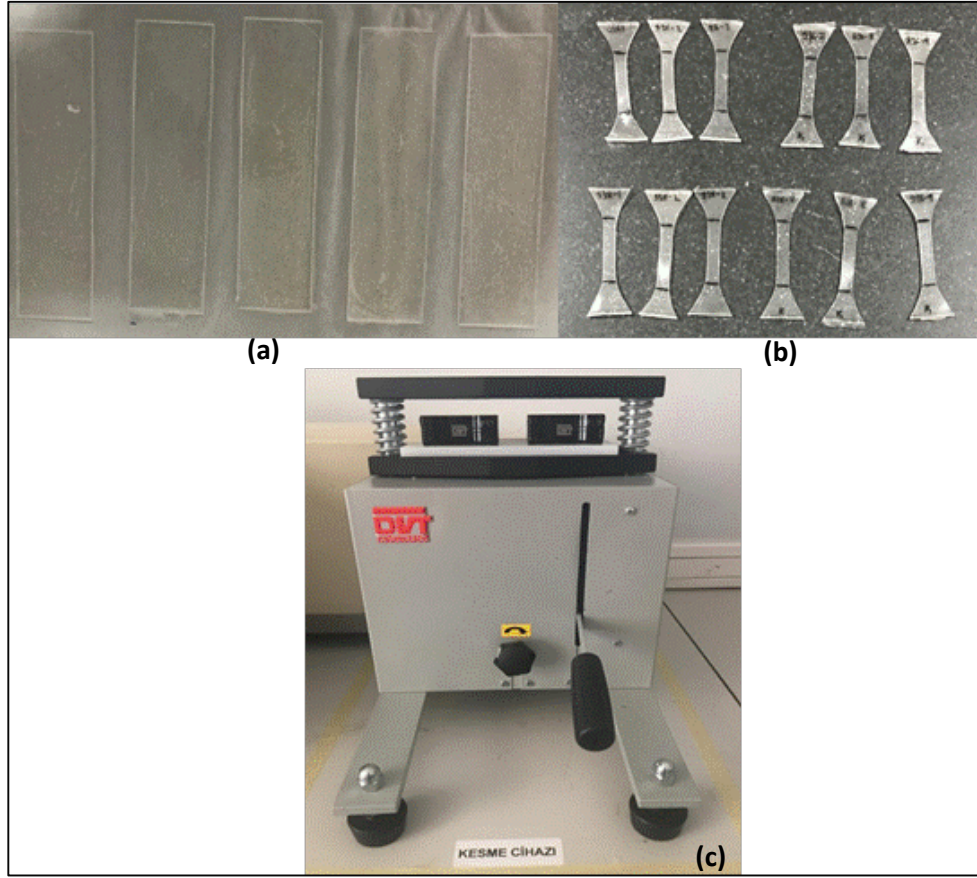


Şekil 5.11: Perkin Elmer DSC 6000.

5.3.5. Polimerlerin Çekme-Kopma Mukavemetlerinin Belirlenmesi

Sentezlenen polimerlerden 30 gr alınarak teflon kalıplara konulmuş ve 30°C 'deki etüvde 1 haftada kurutulmuştur. Kurumuş polimer filmleri Şekil-5.12(a)'de gösterilmiştir. Çekme-kopma testi için kurutulmuş polimer filmleri Şekil-5.12(b)'de görüldüğü gibi papyon (dog bone) adı verilen şekilde kesilmiştir. Numune

kesme işlemi için Şekil-5.12(c)'de bulunan kesme presi kullanılmıştır. Her bir polimerin 4 farklı koşulda alkali dayanım analizi çekme-kopma testi ile yapılmış olup her bir koşul için ölçümler 3'er kez tekrarlanmıştır. Çekme testi için Zwick/Roell test cihazı kullanılmıştır. Testlerde EN 13496 test standardı numunelere göre modifiye edilerek kullanılmıştır [43]. Çekme testi 0,05 MPa ön yükü uygulanarak 100mm/dk çekme hızı ile gerçekleştirilmiştir. Çekme numuneleri uzunluğu 6 cm, eni 6 mm ve kalınlığı 1 mm olacak şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 5.12: Çekme-kopma testi numune hazırlanması: a)Kurumuş polimer filmleri, b)Papyon şeklinde kesilmiş polimer örnekleri, c)Kesme presi.

5.3.6. Polimerlerin Alkali Dayanımlarının Belirlenmesi

Sentezlenen polimerlerin alkali dayanımlarını test etmek için EN 13496 test standardı kullanılmıştır [43]. Bu standarda göre hazırlanan alkali solüsyon formülasyonu Tablo 5.5'de verilmiştir. Hazırlanan polimer örnekleri (dog bone) alkali solüsyonda 24 saat $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de bekletildikten sonra deiyonize su ile yıkanıp

%0,5'lik HCl çözeltisinde 1 saat bekletilmiştir. HCl çözeltisinde bekletildikten sonra tekrar deiyonize su ile yıkanan örnekler $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat bekletildikten sonra 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış daha sonrasında çekme-kopma testleri gerçekleştirilmiştir.

Alkali dayanım testleri kürlenmiş ve kürlenmemiş polimer örnekleri üzerinde uygulanmıştır. Kürlenme işlemi hazırlanan polimer filmleri 150°C 'deki etüvde 10dk bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.5: 2100 ml deiyonize su için alkali solüsyon formülasyonu.

Hammadde	Miktar (g)
Ca(OH)_2	1,05
NaOH	2,1
KOH	8,4

6.BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan tez çalışmasında elde edilen sonuçlar paylaşılmış ve yorumlanmıştır.

6.1. Çapraz Bağlayıcı İçermeyen Polimerlerin Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında temel monomer sistemi olarak Stiren (S) ve Bütil Akrilat (BA) kullanılmıştır. S/BA kopolimerlerinin sentezinde farklı fonksiyonel monomerler ve çapraz bağlayıcı sistemler kullanılarak 20 farklı polimer sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler P1, P2, P3,... Pn şeklinde kodlanmıştır. Sentezlenen ilk grup polimerlerin formülasyonları Tablo 6.1.'de yer almaktadır.

Yapılan 1.grup çalışmalarda uygun emülgatör ve fonksiyonel monomer (akrilik asit ve akrilamit) oranları belirlenmiştir. Sentez sonunda yapılan karakterizasyon testlerine bakıldığında anyonik emülgatör-1 kullanılarak sentezlenen polimerlerin depolanmasında veya sentezinde sorunlarla karşılaşmış ve farklı emülgatör kullanımına karar verilmiştir. Tablo 6.1'de yer alan P1 ve P2 polimerlerinin sentezinde emülgatör olarak anyonik emülgatör-1 kullanılmış olup sentez sonrasında reaktör içerisinde kirlilik (kümelenmiş polimerler) gözlemlenmiştir. P3 polimerinde ise anyonik emülgatör-2 denenmiş olup bu emülgatör kullanıldığında polimerizasyonda bir sorun gözlemlenmemiştir. Anyonik emülgatör-2 kullanılmasının daha uygun olduğu görüldüğü için çalışmalara bu emülgatörle devam edilmesine karar verilmiştir.

Tez kapsamında sentezlenecek polimerlerin camısı geçiş sıcaklığı(Tg) $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ olacak şekilde monomer oranları ayarlanmıştır. S/BA monomerlerinin yanında fonksiyonel monomer olarak Akrilik Asit(AA) ve/veya Akrilamit(Aam) kullanılması planlanmıştır. 1.grup polimer sentezleri ideal fonksiyonel monomer oranlarını belirlemek amaçlı gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.1'deki formülasyonlar kullanılarak sentezlenen polimerlerin karakterizasyon testlerinin sonuçları Tablo 6.2'de yer almaktadır. Tablodaki sonuçlara bakıldığında P3 polimerinde istenilen Tg elde edildiği ve ideal S/BA oranının belirlendiği görülmektedir. Farklı oranlarda (% (w/w) 0,25, 0,5) ve farklı kombinasyonlarda AA ve Aam monomerleri eklenerek yapılan

sentezlerin karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında Aam'in viskoziteyi artırıcı etkisi olduğu görülmüştür. En uygun fonksiyonel monomer oranının ise P8 polimerinde sağlandığı gözlemlenmiş olup bu polimer Referans polimer olarak kabul edilmiştir. Bu polimerin referans olarak kabul edilmesinin sebebi depolama sırasında polimerin jelleşmemesi, reaksiyon sonrasında reaktörün temiz olması, polimerde monomer kokusu gözlemlenmemesi ve istenilen Tg değerinin sağlanmış olmasıdır. Daha sonraki sentezlerde P8 polimerine reaksiyon sırasında ve reaksiyon sonrasında çapraz bağlanan farklı çapraz bağlayıcılar eklenerek sentezler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.1: S/BA ön çalışma polimerlerinin formülasyonları.

Hammadde (%Ağırlıkça)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
DI Su	45,44	45,64	47,78	47,78	47,28	47,28	47,67	47,67
Tampon Ajanı	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Anyonik Emülgatör-1	2,49	2,49	-	-	-	-	-	-
Anyonik Emülgatör-2	-	-	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55
Akrilamit	-	0,5	-	0,5	0,25	0,5	0,5	0,5
Akrilik Asit	0,5	-	0,5	-	0,25	0,5	0,5	0,3
Allil Metakrilat (AMA)	-	-	-	-	-	-	0,125	0,125
Stiren	19	19	23,5	23,5	23,5	23,3	23,2	23,4
Bütil Akrilat	31,0	31,0	25,8	25,8	25,8	25,5	25,5	25,5
Başlatıcı	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,20	0,2
Redoks Ajanı	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,35	0,35
Diğer Katkılar	0,82	0,72	0,57	0,57	0,1	0,1	0,1	0,1

Tablo 6.2: S/BA ön çalışma polimerlerinin karakterizasyon testlerinin sonuçları.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Katı madde ağırlık (%)	50,0	50,1	50,0	50,0	50,0	50,0	50,7	51,0
Viskozite (mPa.S)	616	384	230	404	308	1394	1266	1100
pH	7,7	8,3	7,8	8,2	7,8	7,7	4,0	7,1
Ortalama Tanecik Boyutu(nm)	0,895	0,145	0,920	0,935	0,105	0,975	0,188	0,010
Tg (°C)	2,7	5,00	19,2	19,1	21,3	17,9	18,4	20,5
Zayıt Miktarı (%)	0,02	0,04	0,05	0,05	0,10	0,05	0,80	2,30

6.2. Çapraz Bağlayıcı İçeren Polimerlerin Karakterizasyonu

Polimerler iki grup çapraz bağlayıcı sistem kullanılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon sırasında çapraz bağlanan –Allil Metakrilat (AMA)- ve film oluşumu sırasında çapraz bağlanan –N-Metilol Akrilamit (NMA), N-isobütoksi Metil Akrilamit (IBMA) ve Adipik Asit Dihidrazit (ADH)- çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır. AMA’nın polimerler üzerindeki etkisini araştırmak amaçlı film oluşumu sırasında çapraz bağlanan sistemler AMA’nın olduğu ve olmadığı formülasyonlarla ayrı ayrı sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığını dengelemek için bütün sentezlerde ağırlıkça %0,1 oranında n-Dodesil Merkaptan kullanılmıştır.

6.2.1. Allil Metakrilat’ın (AMA) Kullanılmadığı Polimerler

İlk olarak Tablo 6.3’de yer alan formülasyonlar kullanılarak AMA içermeyen polimerler sentezlenmiştir. Bu formülasyonlarda belirlenen referans polimere (P8) farklı oranlarda NMA (ağırlıkça %1 ve 2) ve IBMA (ağırlıkça %0,854 ve 1,708), sabit bir oranda da DAAM+ADH(ağırlıkça %2,25) çapraz bağlayıcı sistemleri ilave edilerek sentezler gerçekleştirilmiştir. Sentez sırasında hiçbir sorunla karşılaşılmamış olup polimerleşmenin %99 oranında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. P14 polimerinin formülasyonuna bakıldığında (Tablo 6.3) monomere göre ağırlıkça %2.25 DAAM+ADH ilave edildiği görülmektedir. Bu formülasyonun polimerizasyonu sırasında herhangi bir sorunla karşılaşılmasına rağmen sentez sonrası depolama sırasında bu polimerin jelleştiği (depolama sırasında kendi kendisine çapraz bağlandığı) gözlemlenmiştir. Bunun nedeni DAAM+ADH sistemlerinin oda sıcaklığında çapraz bağlanan sistemler olmasıdır. Depolama öncesinde yapılan karakterizasyon testleri sonuçlarına bakıldığında viskozite değerinin diğer çapraz bağlayıcı sistemlere göre çok daha düşük olduğu görülmüştür. Fakat depolamada stabilite sağlamadığı için bu polimerler kullanıma uygun bulunmamıştır.

Tablo 6.4’de sentezlenen polimerlerin karakterizasyon sonuçları yer almaktadır. Film oluşumu sırasından çapraz bağlanan sistemlerden biri olan NMA sistemi formülasyonlara ağırlıkça %1 ve 2 olmak üzere iki farklı oranda ilave edilerek sentezler gerçekleştirilmiş olup, böylece çapraz bağlayıcı miktarını

arttırmanın polimerin özellikleri üzerindeki etkilesi incelenmiştir. P10 ve P11 polimerlerinin karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında P11 (ağırlıkça %2 NMA) polimerinin viskozitesinin P10 polimerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre NMA'nın viskoziteyi arttırıcı etkisi olduğunu söylemek mümkündür.

Bir diğer film oluşumu sırasından çapraz bağlanan sistem olan IBMA sistemi de ağırlıkça %0,854 ve %1,708 oranlarında referans formülasyona ilave edilerek sentezler gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin karakterizasyon testleri sonuçlarına bakıldığında IBMA oranı arttıkça viskozitenin de arttığı görülmüştür. Fakat NMA sistemleri ile karşılaştırıldığında IBMA sistemlerinin viskozitelerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Karakterizasyon testleri incelendiğinde çapraz bağlayıcı sistemlerin etkisinin en net görüldüğü sonuçlar viskozite ölçümlerinde olmuştur. Ortalama tanecik boyutu değerlerinin tüm sentezler sonucunda birbirine yakın değerler olduğu Tablo 6.4'de görülmektedir.

Tablo 6.3: Allil Metakrilat (AMA) içermeyen polimerlerin formülasyonları.

Hammadde (%Ağırlıkça)	P9	P10	P11	P12	P13	P14
DI Su	47,67	47,67	47,67	47,67	47,67	45,64
Tampon Ajanı	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Anyonik Emülgatör-2	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55
Akrilamit	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Akrilik Asit	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
n-Dodesil Merkaptan	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NMA	-	1	2	-	-	
IBMA	-	-	-	0,854	1,708	-
DAAM + ADH	-	-	-	-	-	2,25
Stiren	23,490	22,990	22,489	23,068	22,654	22,360
Butil Akrilat	25,535	25,035	24,535	25,103	24,663	24,415
Başlatıcı	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,15
Redoks Ajanı	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Diğer Katkılar	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Tablo 6.4: Allil Metakrilat (AMA) içermeyen polimerlerin karakterizasyon testlerinin sonuçları.

	P9	P10	P11	P12	P13	P14
Katı madde (%)	52,90	50,55	50,10	50,80	50,40	49,40
Viskozite (mPa.S)	898	3360	11600	1800	2440	140
pH	4,35	4,30	4,15	4,55	4,15	8,40
Ortalama Tanecik Boyutu(nm)	0,093	0,094	0,101	0,126	0,132	0,093
Tg (°C)	22,60	19,90	18,35	16,10	16,85	19,70
Zayıt Miktarı (%)	0,6	1,0	4,6	1,0	4,1	4,0

6.2.2. Allil Metakrilat'ın (AMA) Kullanıldığı Polimerler

AMA içermeyen polimerlerin hepsi AMA içerecek şekilde formüle edilmiş ve sentezlenmiştir. Kullanılacak AMA miktarı monomere göre ağırlıkça %0,125 olarak belirlenmiş ve bu oran bütün polimerler için sabit tutulmuştur.

Monomere göre ağırlıkça %1 ve 2 oranlarında NMA kullanılan polimerlere bakıldığında AMA olmayan muadillerinde olduğu gibi NMA miktarının artması ile birlikte viskozitelerinde de artış olduğu gözlemlenmiştir. Fakat AMA içeren polimerlerin viskozitelerinin daha yüksek olduğu görülmüştür (Tablo 6.6). AMA kullanılarak yapılan bu sentezler sonucunda elde edilen polimerlerin mukavemet değerlerinin daha yüksek olması beklenmektedir.

Çapraz bağlayıcı olarak monomere göre ağırlıkça % 0,854 ve 1,704 oranlarında IBMA kullanılan sistemler incelendiğinde de AMA içermeyen muadillerine göre daha fazla viskoziteye sahip oldukları görülmüştür. Örneğin AMA içermeyen P12 polimeri ile AMA içeren P18 polimerleri birbirlerinin muadilleridir. Viskoziteleri sırasıyla 1800 mPa.s ve 2200 mPa.s olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara baktığımızda AMA'nın viskoziteyi artırıcı etkisi olduğunu söylebiliriz. Viskozite haricinde AMA kullanımının diğer karakteristik özellikler üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Çapraz bağlayıcı olarak DAAM+ADH kullanılan ve AMA içeren sistemlerde de polimerizasyon sonrasında depolamada jelleşme gözlemlenmiştir. Depolama öncesi yapılan karakterizasyon testlerinde herhangi bir farklılık görülmemiştir.

DAAM+ADH çapraz bağlayıcılarını ve AMA'yı içeren polimerlerin düşük viskoziteye sahip olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 6.6).

Tablo 6.5: Allil Metakrilat (AMA) içeren polimerlerin formülasyonları.

Hammadde (%Ağırlıkça)	P15	P16	P17	P18	P19	P20
DI Su	47,67	47,67	47,67	47,67	47,67	47,67
Tampon Ajanı	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Anyonik Emülgatör-2	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55
Akrilamit	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Akrlik Asit	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Allil Metakrilat (AMA)	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
n-Dodecyl Mercaptan	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NMA	-	1	2	-	-	-
IBMA	-	-	-	0,854	1,708	-
DAAM + ADH	-	-	-	-	-	2,25
Stiren	23,427	22,927	22,427	23,005	22,592	22,297
Butil akrilat	25,473	24,97	24,473	25,041	24,600	24,353
Başlatıcı	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2
Redoks Ajanı	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Diğer Katkılar	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Tablo 6.6: Allil Metakrilat (AMA) içeren polimerlerin karakterizasyon testlerinin sonuçları.

	P15	P16	P17	P18	P19	P20
Katı madde (%)	50,55	51,20	50,15	50,65	51,10	50,10
Viskozite (mPa.S)	680	5220	15300	2200	3340	258
pH	4,45	4,30	4,10	4,40	4,40	3,25
Ortalama Tanecik Boyutu(nm)	0,097	0,151	0,196	0,128	0,110	0,094
Tg (°C)	19,55	22,05	16,95	25,30	23,05	23,30
Zayıt Miktarı (%)	0,50	1,00	3,00	7,45	2,88	1,00

6.3. Polimerlerin Alkali Dayanım Testleri ve Sonuçları

Polimerlerin alkali dayanımlarını test etmek için EN 13496 test standardı kullanılmıştır [43]. Her polimerin alkali dayanım testi için Tablo 5.5’de yer alan formülasyona göre alkali solüsyon hazırlanmış olup hazırlanan numuneler alkali solüsyonda 60°C’de 24 saat bekletilmiştir. Alkali dayanımı ve çapraz bağlayıcı sistemlerin alkali dayanım üzerindeki etkilerini araştırmak için 4 farklı koşul için numuneler hazırlanmıştır. Bu koşullar; alkali öncesi, alkali sonrası, kürlenmiş alkali öncesi ve kürlenmiş alkali sonrası olarak belirlenmiştir. Sonuçların doğruluk oranını arttırmak amaçlı her koşul için 3 adet numune hazırlanmış olup toplamda her polimerden 12 çekme numunesi (papyon numunesi) hazırlanmıştır.

Kullanılan çapraz bağlayıcı sistemlerden NMA, IBMA ve DAAM+ADH sistemleri film oluşumu sırasında kürlenme ile çapraz bağlanan sistemlerdir. Bu çapraz bağlayıcıların mekanik özellikler üzerindeki etkilerini görmek amaçlı polimerlere kürleme işlemi uygulanmıştır. Kürlenme koşulları 150°C’de 10dk olarak belirlenmiştir. Kürlenmenin etkisini gözlemleyebilmek için aynı polimerlere kürlenmeden önce ve sonra aynı koşullar sağlanarak mekanik mukavemet (çekme-kopma) testi uygulanmıştır.

6.3.1. Kürlenme Öncesi Çekme-Kopma Testlerinin Sonuçları

Çapraz bağlayıcı içeren polimerlere çekme-kopma testi uygulanmıştır. Fakat P11 polimerinde yüksek molekül ağırlığı ve yüksek viskozite kaynaklı çökme meydana geldiği için bu polimere çekme-kopma testi uygulanamamıştır. Ayrıca DAAM+ADH sistemlerinde oda sıcaklığında kendiliğinden çapraz bağlanma gerçekleştiği ve hazırlanan film kalınlıkları fazla olduğu için bu sistemlerde stabilite sağlanamamış ve çekme-kopma testi gerçekleştirilememiştir.

Gerçekleştirilen çekme testlerinin mukavemet sonuçları Tablo 6.7’de yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde bütün polimerlerin alkali solüsyona maruz kaldıktan sonra mukavemetlerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca AMA içeren sistemlerin mukavemetlerinin içermeyenlere göre daha yüksek olduğu da gözlemlenmiştir. AMA içermeyen referans polimerimiz olan P9 polimerinin en düşük mukavemete sahip olduğu, çapraz bağlayıcı içeren polimerlerin

mukavemetlerinin daha yüksek olduğu net bir şekilde görölmüştür. Çapraz bağlayıcı içeren ve AMA içermeyen sistemler incelendiğinde NMA sisteminin IBMA sistemine göre ilk mukavemetinin daha yüksek olduğu fakat alkali solüsyon sonrasında mukavemetindeki kaybın da daha fazla olduğu görölmüştür. IBMA sistemlerinin ilk mukavemet değeri daha düşük olmasına rağmen alkali solüsyon sonrasında mukavemet kaybının daha az olması avantaj sağlamaktadır.

Hem çapraz bağlayıcı hem de AMA içeren polimerlere bakıldığında ise aynı şekilde NMA sistemlerinin mukavemet değeri IBMA sistemlerine göre çok daha iyi olduğu fakat mukavemet kaybının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan test sonuçlarında bütün polimerlerin alkali solüsyona maruz kaldıktan sonra mukavemetlerinde düşüş olduğu görölmüştür (Tablo 6.7).

Polimerlerin % uzama sonuçları ise Tablo 6.8’de yer almaktadır. Bütün sonuçlara bakıldığında alkali solüsyon sonrasında polimerlerin esneklik kazandığı, % uzama değeri arttığı görölmüştür. Bunun nedeni olarak, alkali solüsyona maruz kalan polimerlerin bir kısmının solüsyonda çözünmesi veya çapraz bağlayıcıların alkali solüsyona maruz kalmasıyla özelliklerini kaybetmeye başlamaları olabileceği düşünülmektedir. Tablo 6.8’de de görüldüğü üzere AMA olan ve olmayan polimerlerin % uzama oranlarında çok küçük farklılıklar bulunmaktadır. Testler sonucunda AMA’nın % uzama oranı üzerinde bir etkisi olmadığı görölmektedir.

Tablo 6.7: Çapraz bağlayıcı içeren S/BA polimerlerinin alkali öncesi ve sonrası mukavemet değerleri.

		Alkali Öncesi Mukavemet (N/mm ²)	Ortalama Mukavemet Değeri (N/mm ²)	Alkali Sonrası Mukavemet (N/mm ²)	Ortalama Mukavemet Değeri (N/mm ²)
P9	1	2,93	2,82	2,38	2,39
	2	2,71		2,35	
	3	2,82		2,46	
P10	1	3,45	3,53	2,36	2,53
	2	3,76		2,61	
	3	3,38		2,63	
P12	1	2,55	2,68	3,22	2,93
	2	2,81		2,73	
	3	-		2,86	
P13	1	2,43	2,68	1,96	2,15
	2	2,59		2,27	
	3	3,04		2,23	
P15	1	3,37	3,13	2,57	2,69
	2	3,24		2,90	
	3	2,79		2,60	
P16	1	4,70	4,75	2,80	2,70
	2	4,75		2,62	
	3	4,82		2,69	
P17	1	4,00	4,38	2,42	2,58
	2	4,73		2,86	
	3	4,42		2,48	
P18	1	3,31	3,06	2,51	2,61
	2	3,12		2,61	
	3	2,76		2,73	
P19	1	3,96	3,81	3,32	3,50
	2	3,66		3,68	

Tablo 6.8: Çapraz bağlayıcı içeren S/BA polimerlerinin alkali öncesi ve sonrası %uzama değerleri.

		Alkali Öncesi % Uzama	Ortalama % Uzama	Alkali Sonrası % Uzama	Ortalama % Uzama
P9	1	287,36	282,49	306,34	297,40
	2	275,20		276,37	
	3	284,90		309,50	
P10	1	247,74	261,54	298,43	298,76
	2	269,60		293,06	
	3	267,27		304,77	
P12	1	237,90	259,98	293,10	285,73
	2	282,07		283,06	
	3	-		281,04	
P13	1	247,40	247,64	247,14	257,28
	2	225,26		251,40	
	3	270,27		273,30	
P15	1	285,47	288,61	319,00	311,87
	2	293,54		321,00	
	3	286,83		295,60	
P16	1	255,90	262,15	245,06	245,30
	2	268,20		235,60	
	3	262,33		254,70	
P17	1	211,40	235,90	224,87	236,84
	2	251,34		259,70	
	3	244,97		225,94	
P18	1	289,10	290,68	309,91	305,07
	2	288,67		292,00	
	3	294,26		313,30	
P19	1	302,94	313,77	222,20	251,67
	2	324,60		281,13	

6.3.2. Kürlenme Sonrası Çekme-Kopma Testlerinin Sonuçları

Sentezlenen polimerlere 150°C’de 10 dk olacak şekilde kürleme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemin yapılmasının sebebi NMA, IBMA ve DAAM+ADH sistemlerinin kürlenme ile çapraz bağlanmasıdır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda da kürleme işlemi uygulanmasındaki amaç kürlenme ile birlikte polimerlerin mukavemetindeki değişimlerin incelenmek istenmesidir. Teorik bilgilere göre kürlenme işlemi sonrası çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi ile birlikte polimerlerin mukavemetinde artış görülmesi beklenmektedir.

Yapılan çekme-kopma testleri sonuçları Tablo 6.9’da yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.7’de yer alan kürlenmemiş polimerlerin çekme-kopma test sonuçları ile kıyaslandığında, kürlenmenin mukavemet üzerine pozitif etkisi olduğunu söylemek mümkündür. Örneğin çapraz bağlayıcı olarak yalnızca %0,854 IBMA içeren P12 polimerinin kürlenme ve alkali solüsyon öncesi mukavemet değeri 2,68MPa iken kürlenme sonrası bu değer 2,91 MPa olmuştur. Aynı şekilde çapraz bağlayıcı olarak yalnızca %1 NMA içeren P10 polimerinin kürlenme ve alkali solüsyon öncesi mukavemet değeri 3,53 MPa iken bu değer kürlenme sonrasında 3,66MPa olduğu görülmüştür. AMA içermeyen ve sadece kürlenme ile film oluşumu sırasında çapraz bağlayıcı içeren polimerlerin kürlenme ile mukavemetlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir.

Çapraz bağlayıcı olarak hem AMA hem de kürlenme ile çapraz bağlanan sistemler olan NMA ve IBMA içeren polimerlerin sonuçları incelendiğinde IBMA içeren polimerlerin sonuçlarının teorik bilgi ile tutarlılık göstermediği görülmüştür. Ağırlıkça %2 NMA içeren P17 polimeri kürlenme öncesinde 4,38MPa mukavemet değerine sahipken kürlenme sonrası mukavemetinin 4,43MPa’a çıktığı gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %1 ve 2 IBMA sistemlerinde ise kürlenme sonrası mukavemetlerinin azaldığı görülmüştür (Tablo 6.9).

Alkali solüsyon sonrasında kürlenmiş polimerlerin de aynı şekilde mukavemet değerlerinin azaldığı kanıtlanmıştır.

Tablo 6.9: Çapraz bağlayıcı içeren S/BA polimerlerinin kürlendikten sonra, alkali öncesi ve sonrası mukavemet değerleri.

		Kürlenmiş Alkali Öncesi Mukavemet (N/mm ²)	Ortalama Mukavemet Değeri (N/mm ²)	Kürlenmiş Alkali Sonrası Mukavemet (N/mm ²)	Ortalama Mukavemet Değeri (N/mm ²)
P9	1	2,97	3,09	2,42	2,44
	2	3,11		2,57	
	3	3,21		2,35	
P10	1	3,38	3,66	2,46	2,48
	2	3,71		2,40	
	3	3,90		2,59	
P12	1	2,93	2,91	2,88	2,87
	2	2,89		2,86	
P13	1	2,65	2,72	2,42	2,17
	2	2,79		2,05	
	3	2,72		2,06	
P15	1	2,57	2,97	2,24	2,51
	2	3,16		2,51	
	3	3,20		2,80	
P16	1	4,87	4,80	2,90	2,94
	2	4,63		2,81	
	3	4,90		3,13	
P17	1	4,52	4,43	2,78	2,75
	2	4,40		2,80	
	3	4,37		2,67	
P18	1	2,63	2,87	2,72	2,29
	2	2,77		2,17	
	3	3,23		1,98	
P19	1	3,72	3,86	3,44	3,23
	2	4,01		3,03	

Tablo 6.10: Çapraz bağlayıcı içeren S/BA polimerlerinin kürlendikten sonra, alkali öncesi ve sonrası %uzama değerleri.

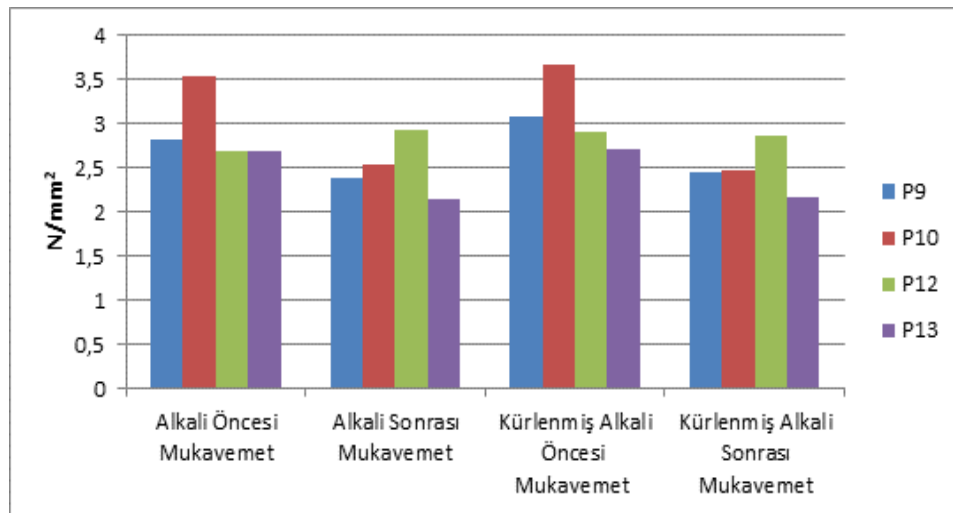
		Kürlenmiş Alkali Öncesi % Uzama	Ortalama % Uzama	Kürlenmiş Alkali Sonrası % Uzama	Ortalama % Uzama
P9	1	283,17	302,55	303,27	313,73
	2	314,60		334,60	
	3	309,87		303,30	
P10	1	291,90	272,30	297,40	295,39
	2	258,60		292,37	
	3	266,40		296,40	
P12	1	321,90	311,59	265,54	275,69
	2	301,27		285,84	
P13	1	230,04	253,41	269,00	248,48
	2	266,57		248,04	
	3	263,63		228,40	
P15	1	213,57	247,38	247,34	273,81
	2	261,87		288,30	
	3	266,70		285,80	
P16	1	264,87	253,94	241,90	273,80
	2	246,24		285,34	
	3	250,70		294,17	
P17	1	228,27	231,98	243,64	241,20
	2	231,34		242,77	
	3	236,34		237,20	
P18	1	256,60	273,00	306,24	252,70
	2	307,66		236,53	
	3	254,73		215,34	
P19	1	230,87	247,49	234,34	228,48
	2	264,10		222,63	

% Uzama sonuçları Tablo 6.10’da yer almaktadır. Bu sonuçlara bakıldığında da alkali solüsyon sonrasında neredeyse bütün polimerlerin % uzama miktarlarının arttığı, polimerlerin esneklik kazandığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak polimerlerin alkali solüsyonda deforme olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

7. SONUÇLAR

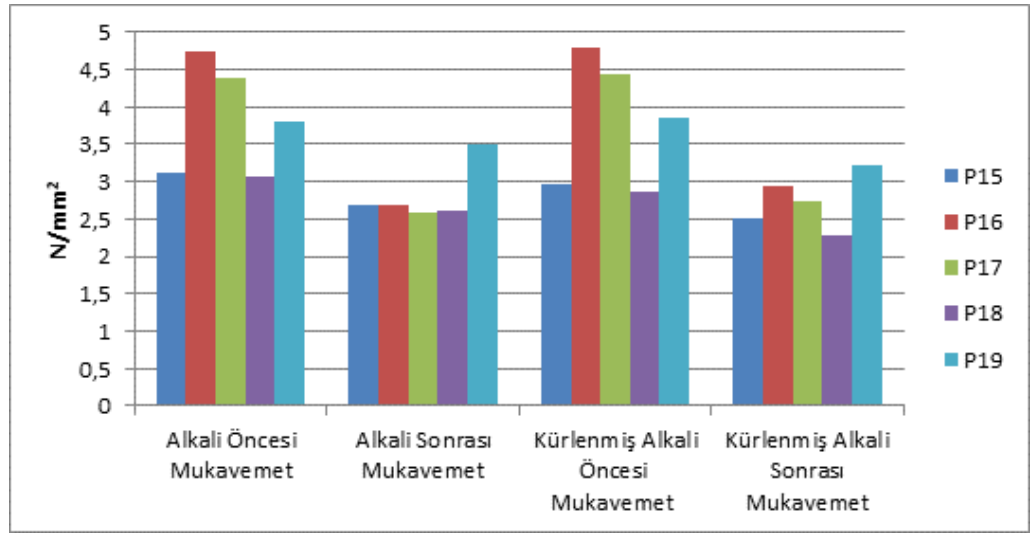
Tez kapsamında çeşitli alkali ortamlar da kullanılmak üzere alkali dirence sahip polimerler emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlerde ana monomer sistemi olarak S/BA sistemi ve farklı fonksiyonel monomerler (AA ve Aam) kullanılmıştır. Sentez için ideal monomer ve fonksiyonel monomer oranlarını belirlemek için ilk önce ön çalışmalar yapılmış olup bu çalışmaların formülasyonları Tablo 6.1’de yer almaktadır. Yapılan bu ön çalışmaların karakterizasyon sonuçları incelenerek (Tablo 6.2) sonuçları en ideal olan polimer (P8) referans olarak seçilmiştir. Belirlenen ideal formülasyona farklı çapraz bağlayıcı sistemler farklı oranlarda eklenerek sentezler gerçekleştirilmiş ve sentezlenen polimerlerin mekanik dayanımları ve çeşitli karakteristik özellikleri testlerle incelenmiştir.

Çapraz bağlayıcı sistemler olarak reaksiyon sırasında çapraz bağlanan AMA ile film oluşumu sırasında çapraz bağlanan sisteme sahip NMA, IBMA ve DAAM+ADH sistemleri kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında çapraz bağlanmanın etkisini araştırmak amaçlı AMA’nın olduğu ve olmadığı polimerler sentezlenmiştir. AMA kullanılmadan sentezlenen polimerlerin mukavemet değerleri Şekil 7.1’de, AMA kullanılarak sentezlenen polimerlerin mukavemet değerleri ise Şekil 7.2’de yer almaktadır.



Şekil 7.1: AMA içermeyen polimerler.

Şekil 7.1 incelendiğinde; alkali solüsyon öncesinde en yüksek mukavemete sahip polimer yalnızca ağırlıkça %1 NMA içeren P10 iken alkali solüsyona maruz kaldıktan sonra mukavemetinin düştüğü görülmüştür. Alkali solüsyon sonrasında ise yalnızca ağırlıkça %1 IBMA içeren P12 polimerinin en yüksek mukavemete sahip olduğu görülmektedir. P12 polimerinin alkali sonrasındaki mukavemetinin solüsyon öncesindeki mukavemetinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Kürlenme sonrası sonuçlara bakıldığında ise aynı şekilde P10 polimerinin en yüksek mukavemete sahip olduğu görülmüştür. Kürlenme sonrası bütün polimerlerin mukavemet değerleri kürlenme öncesine göre yükselmiştir. Sonuçlar, kürlemenin mukavemet değerleri üzerinde pozitif etkisinin olduğunu net bir şekilde göstermektedir.



Şekil 7.2: AMA içeren polimerler.

Reaksiyon sırasında çapraz bağlanan AMA ile film oluşumu sırasında çapraz bağlanan sistemlerin ikisini de ayrı ayrı içeren (NMA veya IBMA) polimerlerin mukavemet değerleri Şekil 7.2’de yer almaktadır. Şekil 7.2’ye bakıldığında en yüksek mukavemete AMA içermeyen sistemlerde olduğu gibi ağırlıkça %1 NMA içeren P16 polimerinin sahip olduğu görülmektedir. NMA sistemlerinin IBMA sistemlerine göre daha yüksek mukavemete sahip olduğu fakat alkali solüsyon sonrasındaki kayıplarının IBMA içeren polimerlere göre daha yüksek olduğu kanıtlanmıştır. Sentezlenen polimerlerin alkali ortama dayanıklı olması amaçlandığı göz önüne alınırsa IBMA sistemlerinin kayıplarının daha az olmasından dolayı daha

avantajlı olduğu görölmüştür. Bunun yanında kürlenmenin pozitif etkisi bütün sistemler de görölmektedir.

Yapılan bütün çalışmalar sonucunda DAAM+ADH sistemlerinde olumlu sonuç elde edilememiştir. NMA ve IBMA sistemleri karşılaştırılmış olup NMA'nın daha yüksek mukavemet sahip olduğu görölmüştür. IBMA'nın NMA'ya kıyasla daha düşük mukavemete sahip olduğu fakat alkali solüsyona maruz kaldıktan sonra mukavemet değeriindeki kaybın daha az olduğu görölmüştür. Ayrıca reaksiyon sırasında çapraz bağlanan sistem olan AMA'nın etkisi de araştırılmış olup, sisteme AMA'nın eklenmesinin mukavemeti arttırdığı kanıtlanmıştır. Alkali ortama dayanıklı polimer sentezi amaçlı yapılan bu tez kapsamında S/BA sistemine sahip AMA ve NMA çapraz bağlayıcılarının beraber kullanıldığı sistemlerin alkali dayanımlarının yüksek olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Urban D., Takamura, K., (2002), "Polymer Dispersions and Their Industrial Applications.", 1st Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- [2] Lovell Peter A., El-Aasser M.S., (1997), "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers.", 1st Edition, John Wiley and Sons Inc.
- [3] Fahlman B.D., (2011), "Materials Chemistry", 3rd Edition, Springer Science Business Media B.V.
- [4] Coşkun M.F., (2002), "3-(N-Ftalimido)- 2-Hidroksipropil Metakrilat Homopolimerinin Sentezi, Bozunması ve Ticari Polimerlerle Karışabilirliği" Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi.
- [5] Güngördü N., (2011), "Floroakrilat Kopolimerinin Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Elde Edilen Filmlerin Karakterizasyonu.", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [6] Web1, <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2210>, (Erişim Tarihi: 13/12/2019).
- [7] José M.A. , (2007), "Polymer Reaction Engineering.", 1st Edition, Blackwell Publishing.
- [8] Saçak M., (2004), "Polimer Kimyası. ", 8.Baskı, Gazi Kitabevi.
- [9] Saçak M., (2005), "Polimer Teknolojisi.", 4.Baskı, Gazi Kitabevi .
- [10] Tsuruta T., Mustafaev M., (2001), "Polimer Kimyası.", 24.Baskı, Seç Yayın Dağıtım.
- [11] Kahraman A., (2007), "Çeşitli Emülgatörler Kullanılarak Vinil Asetat-Ko-Bütıl Akrilat Emülsiyon Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Kolloidal Ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [12] Fernández-García M., Fernández-Sanz M., Madruga E.L., Cuervo-Rodriguez R., Hernández-Gordo V., Fernández-Monreal M.C., (2000), "Solvent Effects on the Free-Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate With t-Butyl Acrylate", Journal of Polymer Science, Part A:Polymer Chemistry, 38(1), 60-67.
- [13] Sun S.F., (2004), "Physical Chemistry of Macromolecules, Basic Principles and Issues.", 2nd Edition, St. John's University Jamaica, John Wiley and Sons Inc.

- [14] Kahraman A., (2007), ''Çeşitli Emülgatörler Kullanılarak Vinil Asetat-ko-Bütül Akrlat Emülsiyon Kopolimerlerinin Sentez, Karakterizasyonu, Koloidal ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi.'', Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [15] Kandemir N., (2007), ''Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu Kinetiği ve Polimerik Ürünün Özellikleri Üzerine Çözgen Etkisi.'', Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.
- [16] Berber H., (2012), ''Fonksiyonlu Vinil Monomerleri Kullanılarak Nano Boyutlu Emülsiyon Polimerlerinin Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu.'', Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [17] Odian G., (2004), ''Principles of Polymerization.'', 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [18] Blackley D.C., (1975), 'Emulsion Polymerization, Theory and Practice.', 1st Edition, Applied Science Publishers, London.
- [19] Dinsmore R.P., (1929), U.S. Patent: 1,732,795, Goodyear Tire & Rubber Co.
- [20] Herk A.V., (2005), ''Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization'', 1st Edition, Blackwell Publishing Ltd.
- [21] Cannon L.A., Pethrick R.A., (1999), ''Effect of the Glass-Transition Temperature on Film Formation in 2-Ethylhexyl Acrylate/Methyl Methacrylate Emulsion Copolymers.'', *Macromolecules*, 32 (22), 7617–7629.
- [22] Erbil H.Y., (2000), ''Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers.'', 1st Edition, CRC Pres, Florida.
- [23] Eliseeva V.I., Ivanchev S.S., Kuchanov S.I., Lebedev A.V., (1981), ''Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry.'', 1st Edition, Plenum Publishing Corporation, New York.
- [24] Richard J. F., (2006), ''Chemistry and Technology of Surfactants.'', 1st Edition, Blackwell Publishing.
- [25] Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B., (2002), ''Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.'', 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [26] Daniels E.S., Sudol E.D., El-Aaser M.S., (1992), ''In Polymer Latexes; Preparation, Characterization and Applications.'', Conference:201, ACS Symposium Series 492; American Chemical Society: Washington, DC.
- [27] Sajjadi S., Brooks B.W., (2000), ''Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate. II. Effects of Emulsifier Distribution.'', *Journal of Applied Polymer Science*, 79(4), 582-597.

- [28] Sajjadi S., Brooks B.W., (1999), "Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate. I. Effect of Monomer Distribution.", *Journal of Applied Polymer Science*, 74(13), 3094-3110.
- [29] Brooks B.W., Li B., (1992), "Semi-batch Processes for Emulsion Polymerization.", *Polym Intern*, 29(1), 41-46.
- [30] Web2, (2018), <http://bio-engineering.ir> (Erişim Tarihi: 10/12/2019).
- [31] Anderson C.D., Daniels E.S., (2003), "Emulsion Polymerization and Latex Applications.", Volume 14, Number 4, 1st Edition, Rapra Technology.
- [32] Chorng-Shyan C(2008), "Principles and Applications of Emulsion Polymerization.", 1st Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [33] Vijayendran BR., Bone T., Gajria C., (1981), "Surfactant interactions in poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-butyl acrylate) latexes.", *Journal of Applied Polymer Science*, 26(4), 1351–1359.
- [34] Duquesne S., Lefebvre, J., Seeley G., Camino G., Delobel R., Bras M.Le., (2004), "Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers Part2: Fire retardancy using phosphorus-containing additives and monomers.", *Polymer Degradation and Stability*, 85(2), 883-892.
- [35] Aydın S., Erdoğan T., Sakar D., Hizal G., Cankurtaran Ö., Tunca Ü., Kahraman F., (2008), "Detection of microphase separation in poly(tert-butyl acrylate-methyl methacrylate) synthesized via atom transfer radical polymerization by inverse gas chromatography." *European Polymer Journal*, 44(7), 2115-2122.
- [36] Sandler S.R., Karo W., Bonesteel J., Pearce E.M., (1998), "Polymer Synthesis and Characterization", 1st Edition, Academic Press.
- [37] Mahdavian A.R., Abdollahi M., (2004), "Investigation into the effect of carboxylic acid monomer on particle nucleation and growth in emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene–butadiene–acrylic acid." *Polymer*, 45(10), 3233-3239.
- [38] Vol'shakov A.I., Kuzina S.I., Barkalov I.M., (1990), "Study of the polymerization capacity of styrene at low temperatures.", *Polymer Science U.S.S.R.*, Volume 32(8), 1554-1559.
- [39] Nuño-Donlucas S., Rhoton I., Corona-Galvan S., Puig J. E., Kaler W., (1993), "Emulsion copolymerization of styrene and sodium acrylate.", *Polymer Bulletin*, 30(2), 207–214.
- [40] Roberge S., Dube M.A., (2005), "The effect of particle size and composition on the performance of styrene/butyl acrylate miniemulsion-based PSAs." *Polymer*, 47(3), 799-807.

- [41] Özdemir M., Aytaç A., Deniz V., (2017), ''A Study of the Properties of Paper Sized with Styrene-Butyl Acrylate Copolymers.'' 3rd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Acta Physica Polonica, 132, 1098-1101.
- [42] Francisco-Vieira L., Benavides R., Cuara-Diaz E., Morales-Acosta D., (2019), ''Styrene-co-butyl acrylate copolymers with potential application as membranes in PEM fuel cell.'', International Journal of Hydrogen Energy, 44(24), 12492-12499.
- [43] TSE, (2002), ''Isı yalıtım malzemeleri yapılarda kullanılan cam elyaf esaslı donatı fileleri mekanik özelliklerin tayini.'', TS EN 13496, Türk Standartları Enstitüsü.

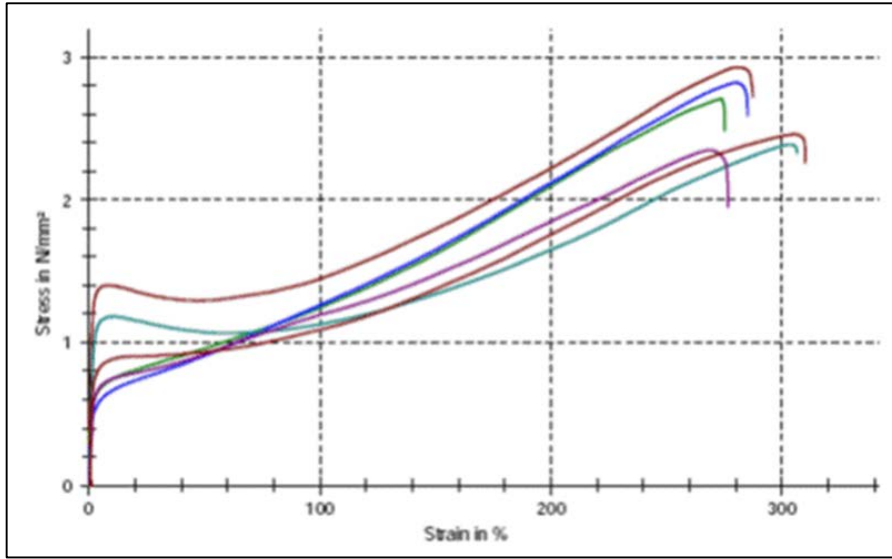
ÖZGEÇMİŞ

Buse Müzeyyen POYRAZ 1994 yılında Adana’da doğdu. Lise öğrenimi 2008-2012 yılları arasında Rezan Has Lisesi’nde, lisans öğrenimini ise 2012-2017 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında’nda tamamladı. Ardında 2017 yılının Güz döneminde, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında’nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans yaparken aynı zamanda, 2018 yılının Eylül ayında, Betek Boya ve Kimya Sanayi A.Ş. şirketinde Su Bazlı Boyalar Ar-Ge bölümüne Proje Sorumlusu olarak işe başladı ve halen çalışmaya devam etmektedir.

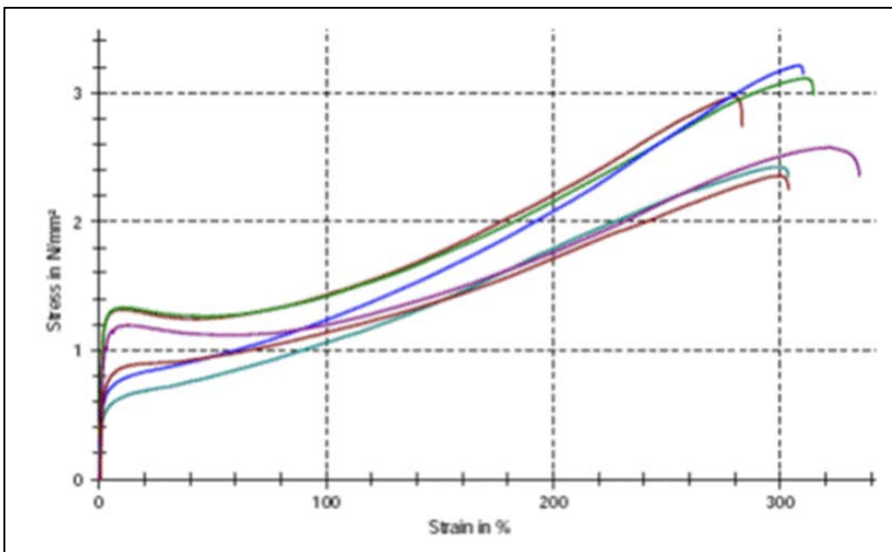
EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Diğer Çalışmalar

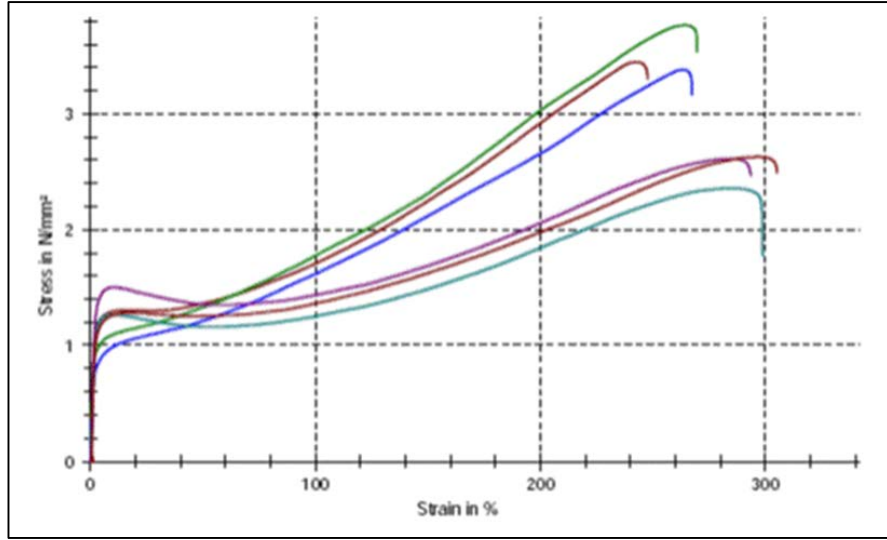
Gerçekleştirilen çekme-kopma testleri sonuçları tablolar halinde Bulgular ve Tartışma kısmında verilmiştir. Sonuçların elde edildiği Gerilim-Gerinim grafikleri aşağıda yer almaktadır.



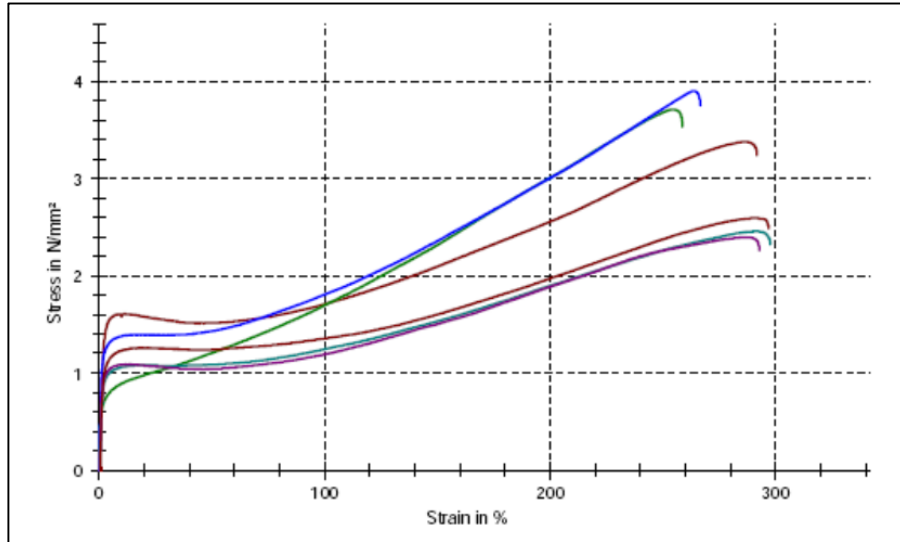
Şekil A1.1: P9 Polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



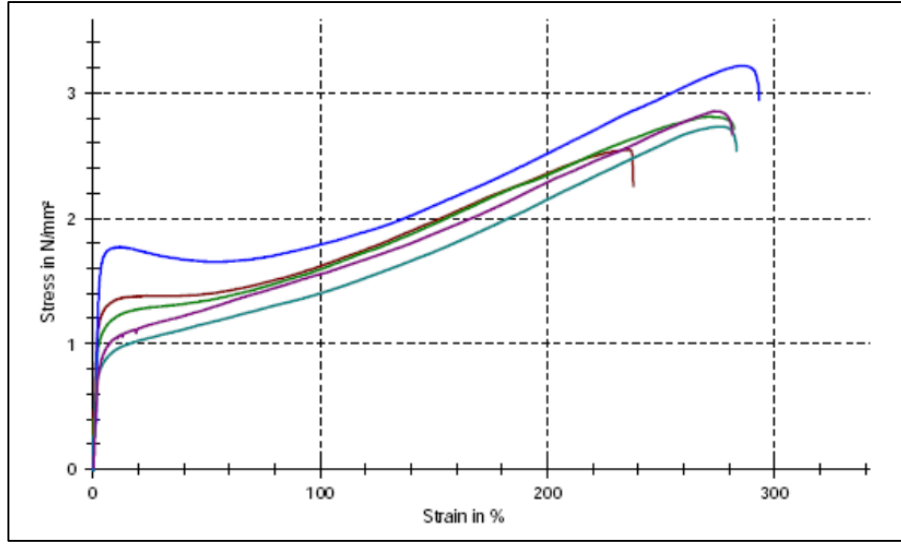
Şekil A1.2: Kürlenmiş P9 polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



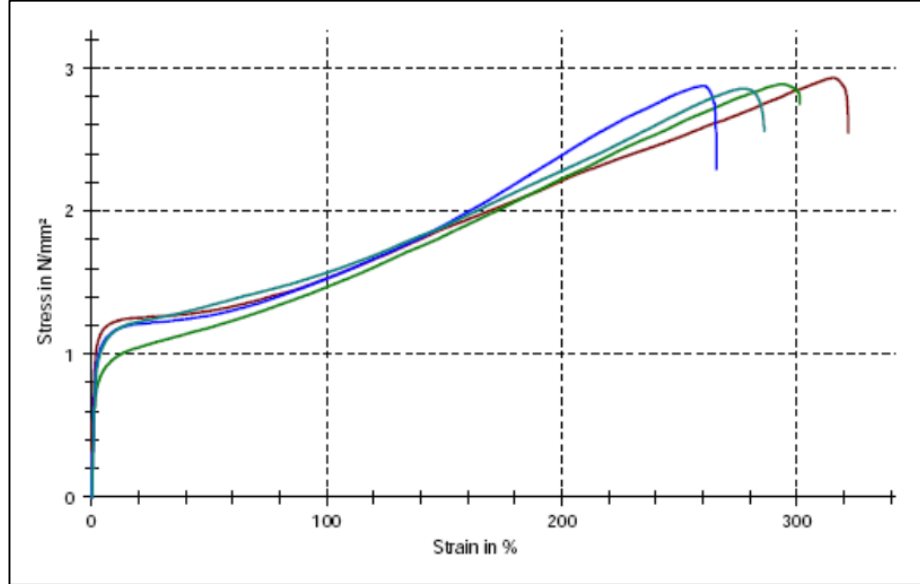
Şekil A1.3: P10 Polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



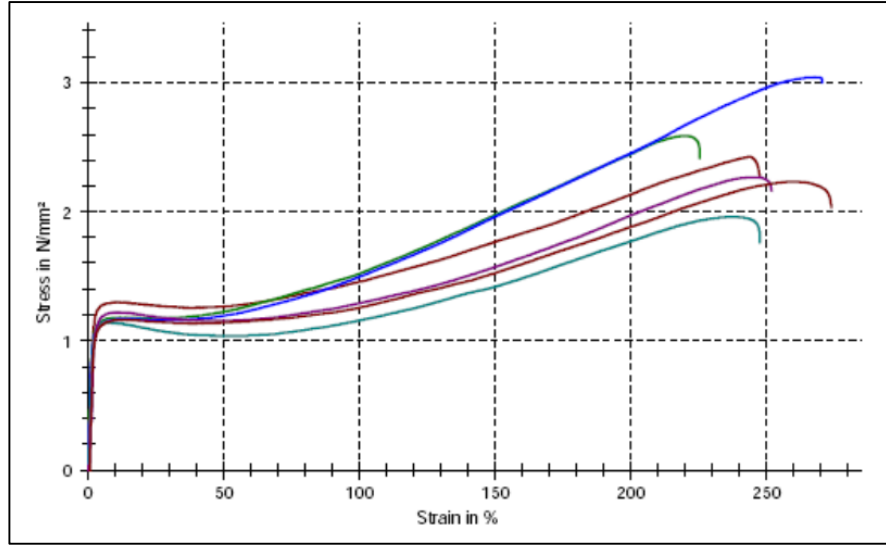
Şekil A1.4: Kürlenmiş P10 polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



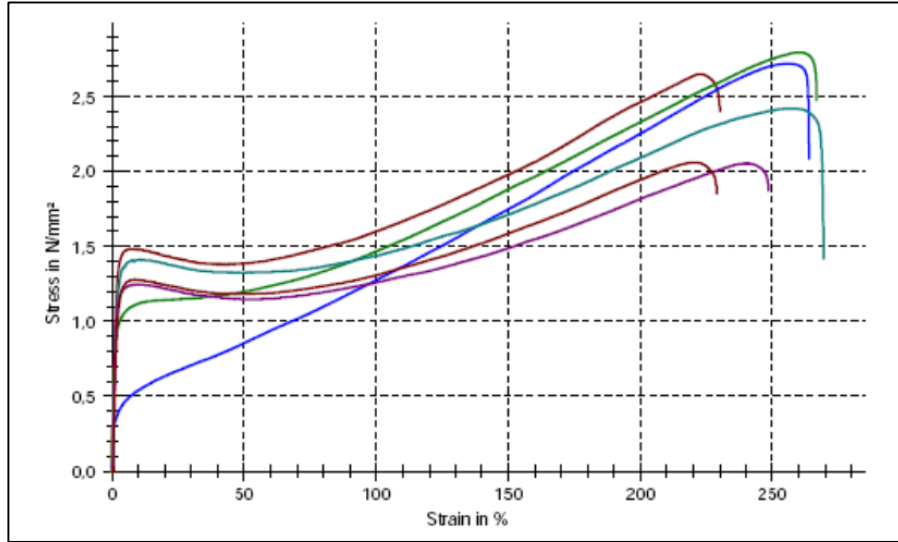
Şekil A1.5: P12 Polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



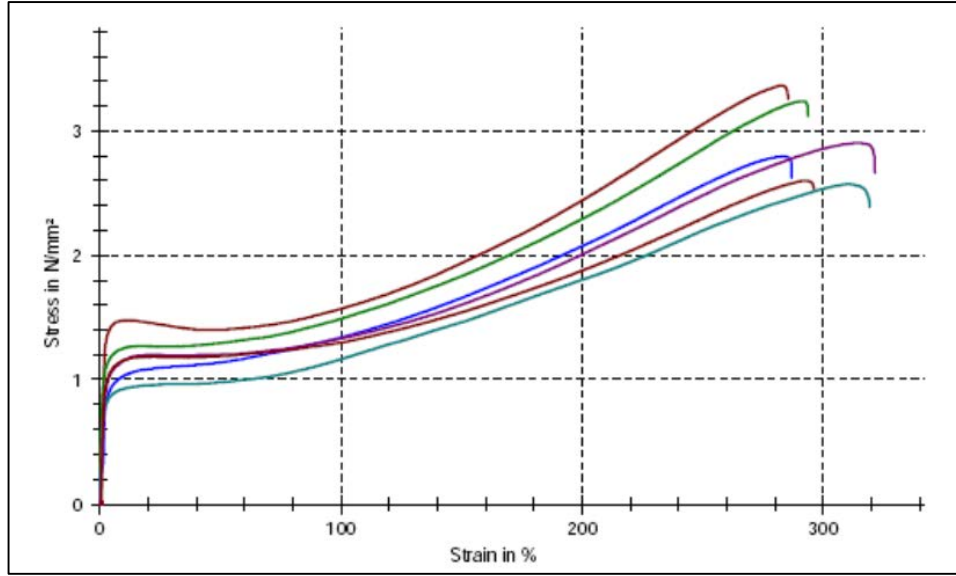
Şekil A1.6: Kürlenmiş P12 polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



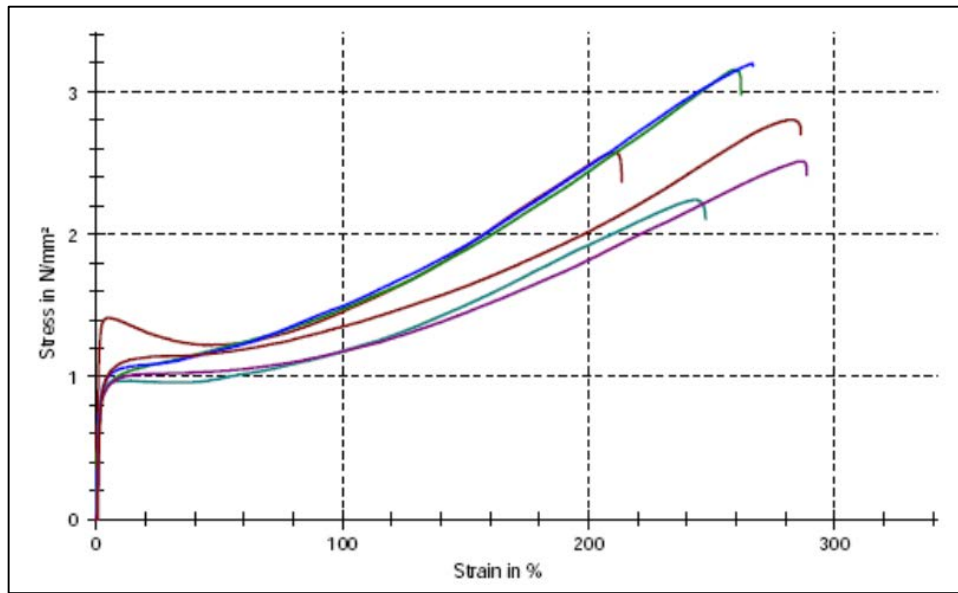
Şekil A1.7: P13 Polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



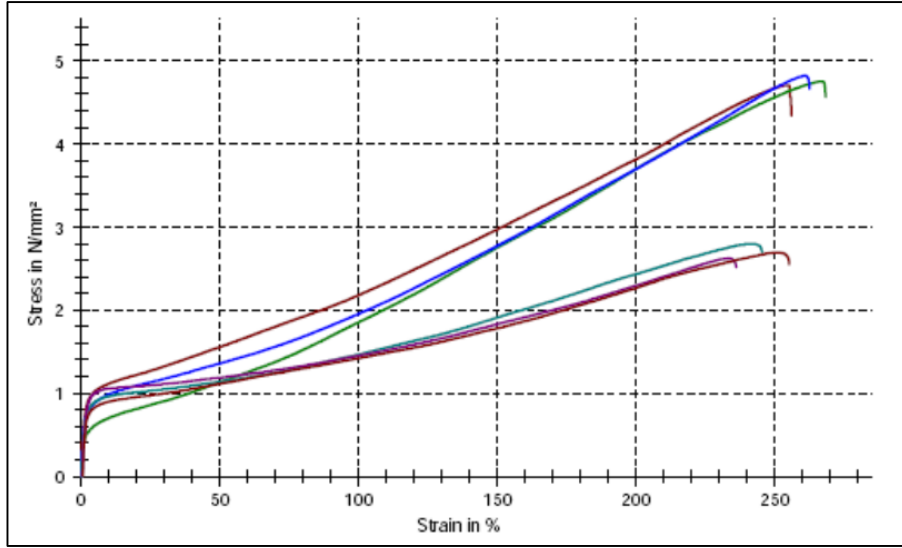
Şekil A1.8: Kürlenmiş P13 polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



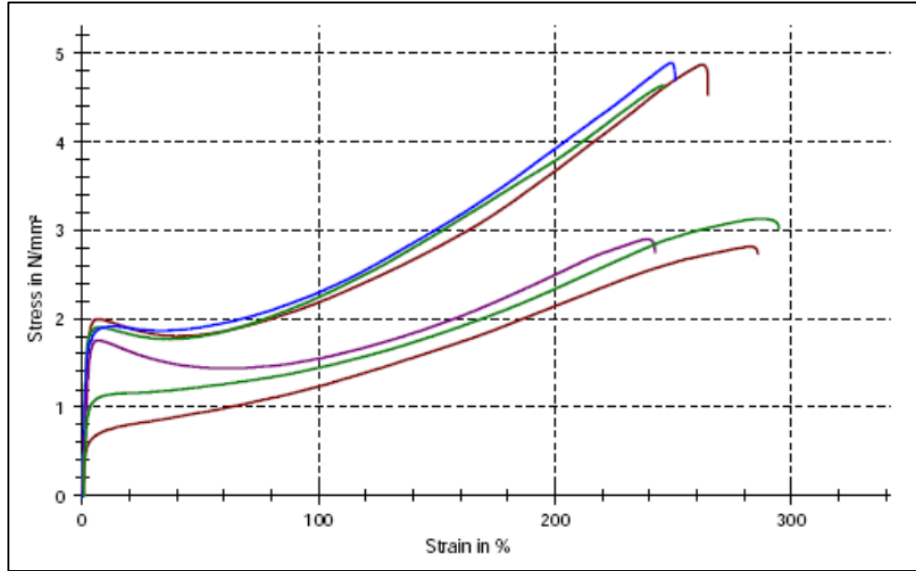
Şekil A1.9: P15 Polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



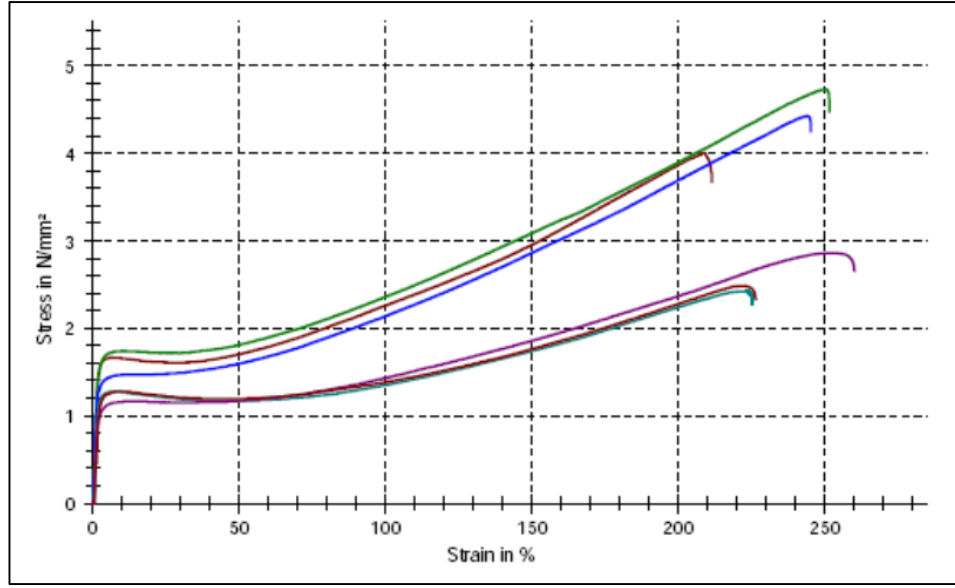
Şekil A1.10: Kürlenmiş P15 polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



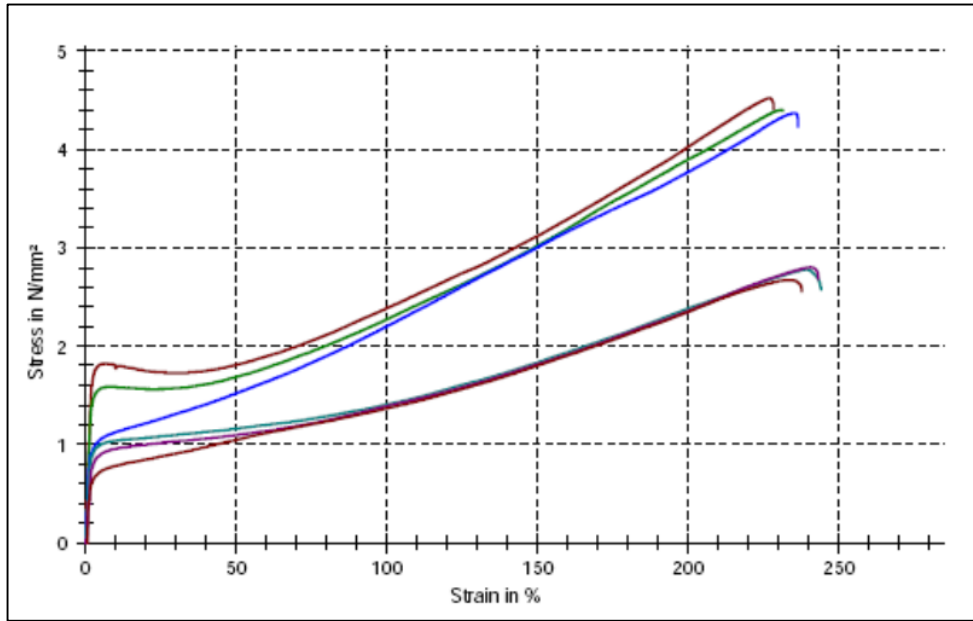
Şekil A1.11: P16 Polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



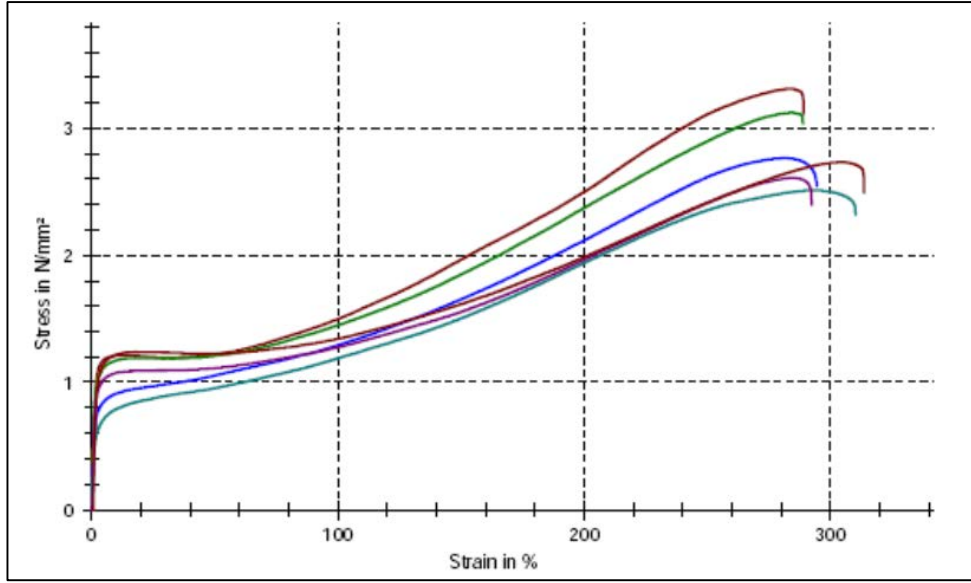
Şekil A1.12: Kürlenmiş P16 polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



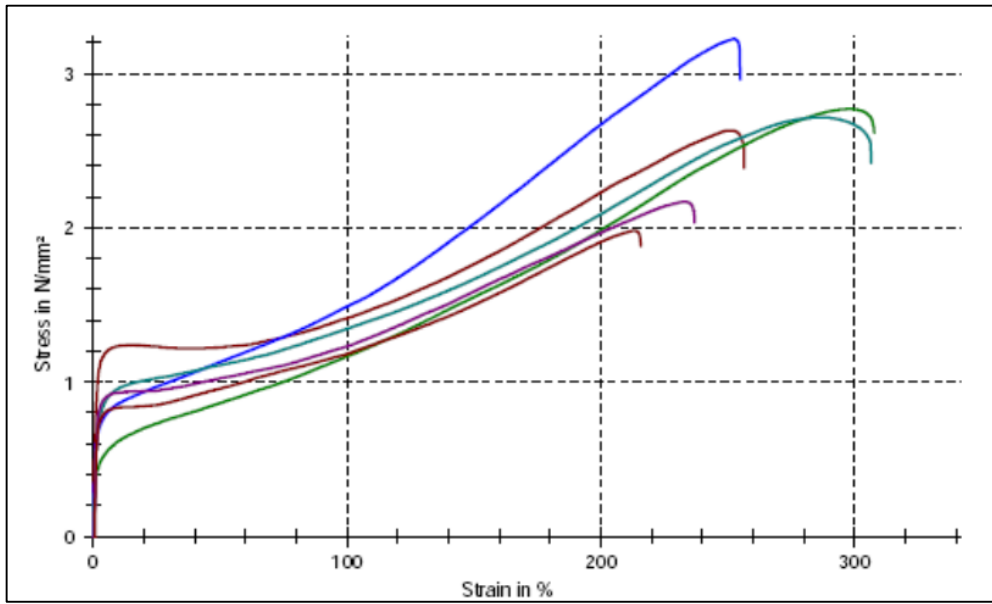
Şekil A1.13: P17 Polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



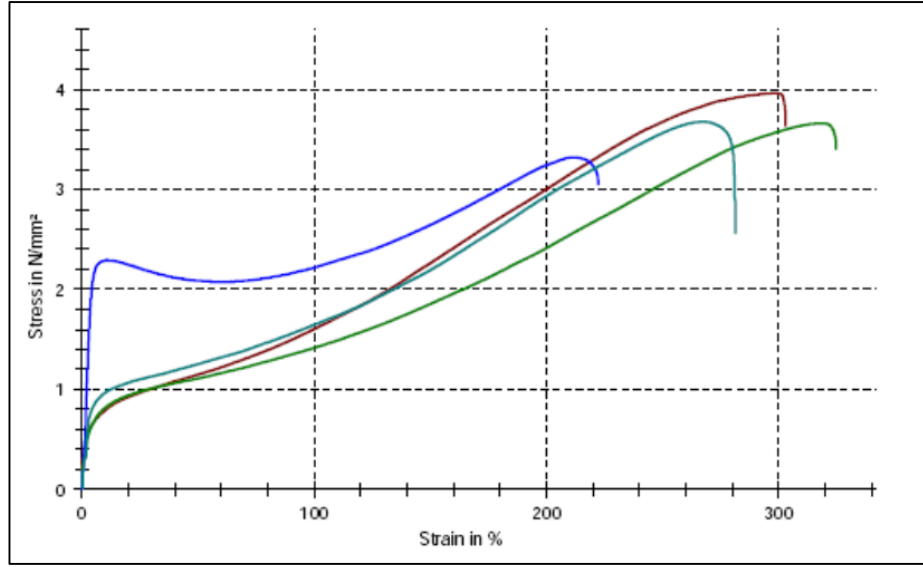
Şekil A1.14: Kürlenmiş P17 polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



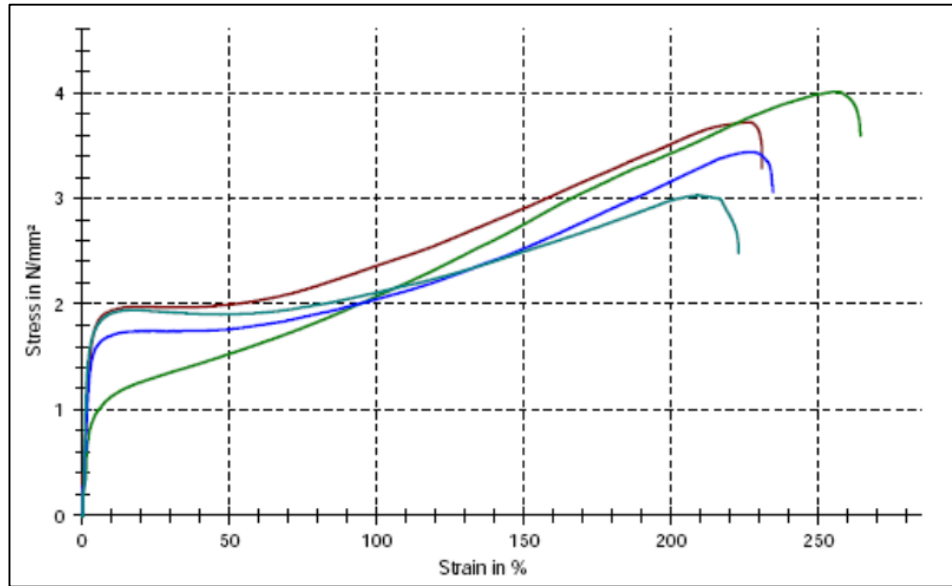
Şekil A1.15: P18 Polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



Şekil A1.16: Kürlenmiş P18 polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



Şekil A1.17: P19 Polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.



Şekil A1.18: Kürlenmiş P19 polimerinin alkali öncesi ve sonrası Gerilim-Gerinim grafiği.