T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN MATEMATİKSEL MODELLENMESİ

Mustafa Savaş ELLİDOKUZOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN

Ağustos, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN MATEMATİKSEL MODELLENMESİ

Mustafa Savaş ELLİDOKUZOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 05.08.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Gülşah GÜMRÜKÇÜ KÖSE, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr.Öğr.Üyesi Dilek SALKIM İŞLEK, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Prof. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Emülsiyon Polimerlerinin Bazı Özelliklerinin Matematiksel Modellenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Mustafa Savaş ELLİDOKUZOĞLU

İmza

Değerli Aileme ve Öğrencilerime

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini bizlerle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ayfer SARAÇ'a ve tezimin tamamlanmasında büyük emekleri olan danışman hocam Prof. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN'a, çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen kardeşim Çağla KOCABAL'a ve Aytaç İPEKEL'e, her zaman yanımda olan aileme ve öğrencilerime teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa Savaş ELLİDOKUZOĞLU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 2
2 EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU 4
2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu 4
2.1.1 Başlama 4
2.1.2 İlerleme 4
2.1.3 Sonlanma 5
2.2 Emülsiyon Polimerizasyonu Hakkında Genel Bilgi 5
2.2.1 Emülsiyon Polimerizasyonun Bileşenleri 6
2.3 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri 11
2.3.1 Klasik (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu 11
2.3.2 Mini Emülsiyon Polimerizasyonu 12
2.3.3 Mikro Emülsiyon Polimerizasyonu 13
2.3.4 Çekirdek (Seed) Emülsiyon Polimerizasyonu 13
2.3.5 Emülgatörsüz (Emulsifier-free) Emülsiyon Polimerizasyonu.. 13
2.3.6 Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu 14
2.4 Kopolimerizasyon 14
2.4.1 Kopolimerizasyon Mekanizması ve Eşitlikleri 15
2.4.2 Kopolimerizasyon Davranışları 16
2.5 Emülsiyon Polimerizasyonuna Etki Eden Faktörler 20
2.5.1 Sıcaklık 20
2.5.2 pH 21
2.5.3 Karıştırma ve Karıştırma Hızı 23
3 VİNİL ASETAT VE BÜTİL AKRİLATIN EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU 25

3.1 VAc ve BuA'ın Emülsiyon Kopolimerizasyonu Hakkında Genel Bilgi ... 25
3.1.1 Vinil Asetat Monomeri ……..…….. 25
3.1.2 Bütil Asetat Monomeri ……..…….. 26
3.2 Çeşitli Başlatıcılar Varlığında Emülsiyon Kopolimerizasyonu 27
3.3 Çeşitli Emülgatörler Varlığında Emülsiyon Kopolimerizasyonu 28
3.4 Çekirdek Kabuk Modeli 29
4 EMÜLSİYON POLİMERİZASYONUNA UYGULANABİLEN MATEMATİKSEL MODELLER 31
4.1 Graph 4.4.2 31
4.2 VAc-ko-BuA latekslere Ait Belirlenen Bileşim Oranlarında Tanecik Boyutu, Polidispersite, Yüzey Gerilimi ve Zeta Potansiyel Değerleri Tahminleri için Program Yazımı 32
5 DENEYSEL SONUÇLAR 33
6 SONUÇ 37
6.1 SPAN 60 – TWEEN 60 Emülgatör Çifti Için VAc-ko-BuA Latekslere Ait Sonuçların Matematik Modellemesi……. 37
6.2 SPAN 60 - TWEEN80 Emülgatör Çifti Için VAc-ko-BuA Latekslere Ait Sonuçların Matematik Modellemesi 44
6.3 SPAN 80 - TWEEN 80 Emülgatör Çiftinin VAc-ko-BuA Latekslerine Ait Sonuçlarının Matematik Modellemesi 51
KAYNAKÇA 63
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 67

SİMGE LİSTESİ

I	Başlatıcı
f	Başlatıcının etkinlik kesri
r_{BuA}	Bütil akrilat reaktiflik oranı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_e	Kristalin erime sıcaklığı
M	Monomer
R •	Radikal
R	Reaksiyon hızı
k	Reaksiyon hız Sabiti
r_{VAc}	Vinil asetat reaktiflik oranı

KISALTMA LİSTESİ

APS	Amonyum persülfat
BuA	Bütil akrilat monomeri
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
HLB	Hidrofil liyofil dengesi
NaOH	Sodyum hidroksit
NP 30	30 mol etoksilatlı nonilfenol
PPS	Potasyum perfülfat
PVA	Polivinil Alkol
PVC	Poli(vinil klorür)
SBC	Sodyum bikarbonat
SELES	Sodyum lauril eter sülfat
VAc	Vinil asetat monomeri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Radikal parçalanması ile oluşan ilk monomer molekülü 4
Şekil 2.2 Monomer molekülüne katılarak büyüme 5
Şekil 2.3 Polimer zincirinin herhangi bir polimer zinciri ile etkileşerek sonlanması..... 5
Şekil 2.4 Emülgatörlerin sembolik gösterimi 7
Şekil 2.5 Yüzey geriliminin yüzey aktif madde konsantrasyonuyla değişimi 8
Şekil 2.6 (A) Polimerizasyonun başlaması (B) Polimerizasyonun sürmesi ve miselleritükenmesi (C) Monomer damlalarının tükenmesi (D) Polimerizasyonun sonlanması..... 12
Şekil 2.7 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler 14
Şekil 2.8 N-Butyl Acrylate'ın farklı sıcaklıklardaki emülsiyon polimerizasyonuna ait zaman-dönüşüm grafiği..... 20
Şekil 2.9 Farklı sıcaklıklardaki N-Butyl Acrylate'ın parçacık boyutu diyagramı.. 21
Şekil 2.10 Stirenin emülsiyon polimerizasyonuna ait % hız – pH eğrisi 22
Şekil 2.11 $\overline{M}_w$ - pH grafiği..... 23
Şekil 3.1 Vinil Asetat ve serbest radikal polimerizasyonu..... 25
Şekil 3.2 Bütil Akrilat..... 26
Şekil 5.1 SPAN 60: HLB değeri 4.3, Sorbitan monostearat noniyonik emülgatör..... 33
Şekil 5.2 SPAN 80**:** HLB değeri 4.7, Sorbitan monooleat noniyonik emülgatör.. 33
Şekil 5.3 TWEEN 60 (Polisorbat 60):HLB değeri 15.7, (polioksietilen 60) sorbitan monostearat noniyonik emülgatör..... 33
Şekil 5.4 TWEEN 80 (Polisorbat 80):HLB değeri 17.0, (polioksietilen 80) sorbitan monooleat noniyonik emülgatör..... 34
Şekil 6.1 VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi üzerine SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi 39
Şekil 6.2 VAc-ko-BuA latekslerin tane boyutuna SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi 40
Şekil 6.3 VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi üzerine SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi 42
Şekil 6.4 VAc-ko-BuA latekslerin Zeta potansiyeli üzerine SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi 43

Şekil 6.5 VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi üzerine SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi……46
Şekil 6.6 SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin VAc-ko-BuA latekslerin tanecik boyutunun üzerine etkisi.....47
Şekil 6.7 VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi üzerine SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi 49
Şekil 6.8 VAc-ko-BuA latekslerin Zeta potansiyel üzerine SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi 50
Şekil 6.9 VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi üzerine SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi 53
Şekil 6.10 VAc-ko-BuA latekslerin tane boyutu üzerine SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi 55
Şekil 6.11 VAc-ko-BuA latekslerin Yüzey Gerilimi üzerine SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi 56
Şekil 6.12 SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftine ait değişen HLB değerlerinin VAc-ko-BuA latekslerin Zeta potansiyeline etkisi……..58
Şekil 6.13 Span 60- Tween 60 VAc-ko-BuA latekslerin 25:75 bileşimindeki Brookfield viskozitesi, parçacık boyutu, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyel değerleri tahminleri 60
Şekil 6.14 Span 60- Tween 80 VAc-ko-BuA latekslerin 25:75 bileşimindeki Brookfield viskozitesi, tanecik boyutu, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyel değerleri tahminleri 61

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 HLB değeri cetveli.....10
Tablo 2.2 Bilinen birkaç emülgatörün HLB değeri 10
Tablo 2.3 Kopolimerizasyonda reaksiyon ve hız denklemleri.....15
Tablo 2.4 Monomerlerin reaktivite oranlarına göre radikale katılma tercihi ve polimerizasyon türleri.....17
Tablo 3.1 Vinil Asetat ve Bütil Akrilat'ın fiziksel özellikleri 26
Tablo 5.1 85:15 monomer oranında Vinil Asetat ko-bütil akrilat eldesi için örnek reçete……...34
Tablo 5.2 Emülgatör bileşimi, HLB değeri ve emülgatör çiftinin VAc-ko-BuA latekslerin viskozitesi, tanecik boyutu, tanecik boyut dağılımları, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeline etkileri…….35
Tablo 6.1 SPAN 60 - TWEEN 60 emülgatör çifti için VAc-ko-BuA latekslere ait parçacık boyutu, polidispersitesi, yüzey gerilimi, Zeta potansiyeli ve camsı sıcaklığıdeğerleri...…….……37
Tablo 6.2 SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çifti için değişen HLB değerinekarşılık VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi değerleri……...……..……38
Tablo 6.3 SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çifti için değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin tane boyutu değerleri 40
Tablo 6.4 SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çifti için değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi değerleri.....41
Tablo 6.5 SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çifti için değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA Latekslerin Zeta Potansiyeli değerleri.....43
Tablo 6.6 SPAN 60 - TWEEN 80 emülgatör çifti için VAc-ko-BuA latekslere ait tanecik boyutu, polidispersitesi, Brookfield viskozitesi yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeli değerleri…...……..……44
Tablo 6.7 SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çifti için değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi değerleri 45
Tablo 6.8 SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çifti için değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin tanecik boyutu değerleri 46
Tablo 6.9 SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çifti için değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi değerleri.....48

Tablo 6.10 SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çifti için değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin Zeta potansiyeli değerleri 50
Tablo 6.11 SPAN 80 - TWEEN 80 emülgatör çifti için VAc-ko-BuA latekslere ait tanecik boyutu, polidispersitesi, Brookfield viskozitesi, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeli değerleri……...……...….....51
Tablo 6.12 SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi değerleri 53
Tablo 6.13 SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık tane boyutu değerleri 54
Tablo 6.14 SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi değerleri..... 56
Tablo 6.15 SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin Zeta potansiyeli değerleri 57
Tablo 6.16 Deneysel ve teorik olarak hesaplanan değerler..... 59
Tablo 6.17 Span 60- Tween 60 VAc-ko-BuA latekslerin teorik olarak ve program üzerinden hesaplanan değerleri 60
Tablo 6.18 Span 60- Tween 80 VAc-ko-BuA latekslerin teorik olarak ve program üzerinden hesaplanan değerleri 61

ÖZET

Emülsiyon Polimerlerinin Bazı Özelliklerinin Matematiksel Modellemesi

Mustafa Savaş ELLİDOKUZOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN

Emülsiyon polimerizasyonu tekniği monomer, başlatıcı, yüzey aktif madde (sürfektan veya emülgatör), koruyucu kolloid gibi bir çok bileşenin katkısı ile uygulanan bir yöntem olup bu yöntemde sistemde kullanılan bileşenlerin oranlarında en küçük bir değişim bile son ürünün bir çok özelliğinde değişim meydana getirmektedir. Son yıllarda, emülsiyon polimerizasyon deneylerinde optimizasyon şartlarını minimalize etmek için matematiksel modellemelerden yararlanılmaktadır. Tez çalışmamızda, vinil asetat-ko-butil akrilat emülsiyon kopolimerlerinin bazı özelliklerinin matematiksel modellemesi üzerine çalışılmıştır. Deneysel olarak vinil asetat-ko-butil akrilat latekslerin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan Span 60, Tween 60, Span 80 ve Tween 80 gibi farklı HLB değerlerine sahip emülgatörlerin, Span 60-Tween 60, Span 60-Tween 80 ve Span 80-Tween 80 gibi 3 farklı sürfaktan çiftinin VAc-ko-BuA latekslerinin Brookfield viskozitesi, tanecik boyutu, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeli gibi kolloidal özellikleri üzerine, emülgatör çiftlerinin farklı HLB değerlerinin etkisinin incelendiği çalışmadan alınan deneysel veriler Graph 4.4.2 adlı programda grafiğe aktarıldı. Bu programdan grafiklerin denklemleri elde edildi. Elde edilen denklemlerden teorik hesaplamalar yapıldı. Bulunan sonuçlar deneysel verilerle

karşılaştırılıp yüzde hata oranı hesaplandı. Sadece Span 80-Tween 80 çiftine ait 25/75 VAc-ko-BuA emülsiyon kopolimer lateksine ait deneysel veriler olduğu için onlara ait deneysel ve teorik değerlerden yüzde hata sonuçları Broofield viskozitesi için %7, tane boyutu için %21, yüzey gerilim için %0.5, Zeta potansiyeli için %6 olarak hesaplandı. Tüm kullanıcılara ait https://kimyaegitim.com/ isimli web sitesi hazırlandı, Bu web sitesinde VAc ve BuA monomer çiftine ait Span60-Tween60, Span60-Tween80 ve Span80-Tween80 gibi 3 farklı emülgatör çiftini içeren programa, 2 farklı monomer oranı girerek, elde edilecek VAc-co-BuA kopolimer lateksinin tahmini viskozite, tane boyutu, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeli değerleri elde edilebilecektir.

Anahtar Kelimeler: Emülsiyon Polimerizasyonu, matematiksel modelleme, HLB.

ABSTRACT

Mathematical Modeling of Some Properties of Emulsion Polymers

Mustafa Savas ELLIDOKUZOGLU

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Dolunay SAKAR DASDAN

Emulsion polymerization technique is a method applied with the contribution of many components such as monomer, initiator, surfactant (surfactant or emulsifier), protective colloid, and in this method, even the smallest change in the proportions of the components used in the system causes changes in many properties of the final product. In recent years, mathematical modeling has been used to minimize optimization conditions in emulsion polymerization experiments. In our thesis study, mathematical modeling of some properties of vinyl acetate-co-butyl acrylate emulsion copolymers was studied. Experimentally, emulsifiers with different HLB values such as Span 60, Tween 60, Span 80 and Tween 80 used in the emulsion polymerization of vinyl acetate-co-butyl acrylate latexes were used in 3 different HLB values such as Span 60-Tween 60, Span 60-Tween 80 and Span 80-Tween 80. Experimental data from the study, which examined the effect of different HLB values of emulsifier pairs on the colloidal properties such as Brookfield viscosity, particle size, surface tension and Zeta potential of VAc-co-BuA latexes of different surfactant pairs, were graphed in the program called Graph 4.4.2. The equations of the graphs were obtained from this program. Theoretical calculations were made from the obtained equations. The results were compared with experimental data and the percentage error rate was calculated. Since there are only experimental data for the 25/75 VAc-co-BuA emulsion copolymer latex of the Span 80-Tween 80 pair, the percentage error results from their experimental and theoretical values were as

7% for Broofield viscosity, 21% for particle size, 0.5% for surface tension and 6% for Zeta potential. A website named https://kimyaegitim.com/ has been prepared for all users. On this website, by entering 2 different monomer ratios into the program containing 3 different emulsifier pairs such as Span60-Tween60, Span60-Tween80 and Span80-Tween80 belonging to the VAc and BuA monomer pair, the estimated viscosity, particle size, surface tension and Zeta potential of the VAc-co-BuA copolymer latex to be obtained can be calculated.

Keywords: Emulsion Polymerization, mathematical modeling, HLB.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Sınai polimer üretiminde tercih edilen temel polimerizasyon yöntemleri emülsiyon, süspansiyon, kütle ve çözelti polimerizasyonudur. Emülsiyon polimerizasyonu, su ortamında gerçekleşen bir polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemin avantajları arasında reaksiyonun su ortamında olması, prosesin kolay kontrol edilebilir olması, açığa çıkan ısının ortamdan rahatça uzaklaştırılabilmesi, düşük viskoziteli bir ortamın bulunması ve elde edilen lateksin birçok endüstri dalında doğrudan kullanılabilmesi sayılabilir. Bu özellikler, emülsiyon polimerizasyonunu diğer polimerizasyon yöntemlerine karşı üstün kılar [1].

Emülsiyon polimerizasyonu, su bazlı lateksin üretilmesinde kullanılan bir kimyasal süreçtir, genellikle çeşitli kolloidal ve fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Birbirinden farklı serbest radikallerle gerçekleşen serbest radikal polimerizasyon yöntemi; su ya da yağ fazında çözünebilen, nispeten hidrofobik monomerlerin, suda ya da yağ fazında çözünen başlatıcı kullanılarak, su içinde yağ emülsiye edicileri aracılığıyla emülsiyon haline getirilmesini içerir [2]. Emülsiyon polimerizasyonu, sentetik polimer ve kopolimerlerin endüstriyel anlamda elde edilmesi için uzun zamandır tercih edilen kıymetli bir süreçtir. Fakat, reaksiyon mekanizması detaylı olarak hala anlaşılamamıştır. Bu durum, sistemde var olan bileşenlerin çokluğu ve çeşitli fiziksel-kimyasal olayların sistemde bir araya gelmesinden kaynaklanmaktadır [3].

Yapıştırıcılar, iç cephe boyaları ve dış cephe boyaları, halı tabanı sabitlemek için kullanılan yapıştırıcılar, kâğıt kaplama yapıştırıcıları gibi bir çok sınai uygulamalarda vinil asetat (VAc) temelli emülsiyon homopolimerleri veya kopolimerleri, çokça tercih edilir. Polivinil asetat (PVAc) emülsiyonları genellikle emülgatör, koruyucu kolloid, su, ve başka katkı maddelerinden oluşan süt görünümlü sıvılardır. %40-55 oranında katı polimer içerir aynı zamada polimer tanelerinin su fazındaki sabit kolloidal dağılımını içerir. Vinil asetatın özelliklerini geliştirmek için 1925'ten beri çeşitli uygulamalarda (boya, kaplama, yapıştırma vb.)

dibütil maleat gibi maleat esterleri, etil akrilat ve bütil akrilat gibi akrilat esterleri, etilen ve versatik asit esterleri ile kopolimerleri geliştirilmiştir [4].

Vinil asetat ve bütil akrilat, reaktiflik oranları, sudaki çözünürlükleri ve camsı geçiş sıcaklıkları sebebiyle tercih edilen bir kopolimer çiftidir. Çünkü bu değerler birbirlerinden büyük farklılıklar göstermektedir. Nihai üründe çeşitlendirme yaparak, istenilen özellikte kopolimer elde etme olanağı oldukça yüksektir. Vinil asetat-ko-bütil akrilat lateksler yapıştırıcı endüstrisinde ve boya endüstrisinde oldukça çok kullanıma sahiptir. Emülsiyon polimerizasyonunda nihai ürüne başlatıcı türü ve konsantrasyonu, emülgatör türü ve bileşimi, sıcaklık, koruyucu kolloid türü ve konsantrasyonu gibi bir çok farklı parametrenin etkisi bulunmaktadır ve bunlarda zahmetli deneyler yapılarak istenilen özelliklerde lateksler elde edilmektedir. Bu tez çalışmamızda değişik HLB değerlerinde, 4 değişik noniyonik emülgatörden hazırlanan 3 değişik emülgatör çifti kullanılarak sentezlenmiş vinilasetat-ko-butil akrilat latekslerin deneysel sonuçlarından yararlanarak çalışılmamış oranlardan elde edilebilecek latekslerin sonuçları için model geliştirdik.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, VAc-ko-BuA latekslerin birkaç özelliği arasındaki ilişkiden yararlanılarak matematiksel modeller oluşturulacak ve bu veriler hesaplanarak bulunan sonuçlar önceki deneylerin verileriyle kıyaslanacaktır. Oluşturulan model, deneysel çalışma yapılmadan belirlenen bileşim oranlarında parametreler için tahmin yapacak ve bu sonuçların deneysel sonuçlarla uyumluluğu belirlenecek. Teorik ve deneysel sonuçların minimum hata oranında olması için modelleme sürecinde gerekli değişiklikler ve iyileştirmeler yapılacaktır.

1.3 Hipotez

Span 60, Tween 60 ve Tween 80 noniyonik emülgatörlerin 3 farklı emülgatör çiftinin, farklı bileşim oranlarında kullanılarak yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonuyla sentezlenmiş vinil asetat ve butil akrilat kopolimerlerinin Brookfield viskozitesi, yüzey gerilimi, parçacık boyutu ve Zeta potansiyeli gibi deneysel sonuçları kullanılarak teorik hesaplamalar yapıldı ve matematiksel modelleme tekniği ile bir model oluşturuldu. Oluşturulan bu modelle deneysel

ortamda ölçüm alınmadan belirlenen bileşim oranlarında bu parametrelerin sonuçlarının tahmin edilmesi ve hata payının %5'den az olması öngörüldü.

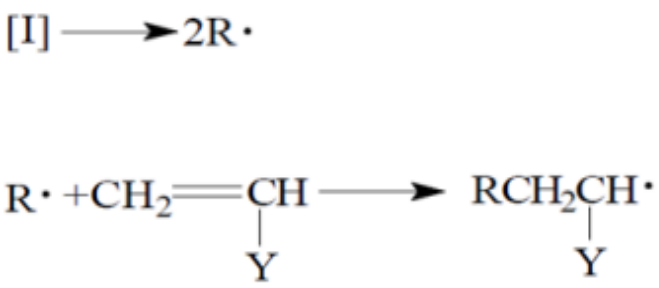
2
EMÜLSİYON POLİMERİZASTONU

2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal, en dış orbitalinde bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektron içeren moleküllere denir. Pozitif veya negatif yük taşımazlar. Tamamlanmamış oktet ve eşlenmemiş elektron taşımasından dolayı çok etkindirler. Serbest radikal polimerizasyonu, bir zincir polimerizasyonudur. İlk olarak katalizör uygun koşulda serbest radikallere ayrılır. Monomerler, oluşan aktif merkezlere bağlanır ve aktifleşir. Aktifleşen monomerler, yeni monomerlerle birleşip, polimer zincirini büyütür. Her yeni eklenmeden sonra serbest radikal, zincirin sonuna transfer olur. Bu şekilde zincir büyür ve yüksek moleküllü birleşmeler görülür. Serbest radikal polimerizasyonunu temel olarak üç aşamada inceleyebiliriz [5].

2.1.1 Başlama

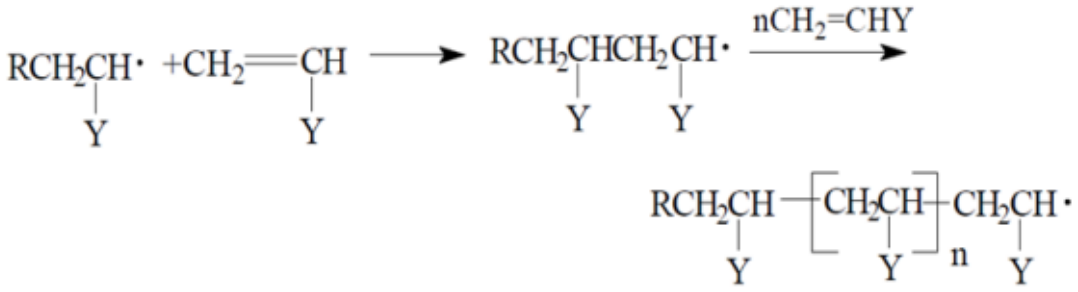
İlk aşama başlamadır. Başlatıcılar, radikal oluştururlar ve bu serbest radikaller monomer molekülüne eklenir. Şekil 2.1'de radikal parçalanması ve monomer oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Radikal parçalanması ile oluşan ilk monomer molekülü

2.1.2 İlerleme

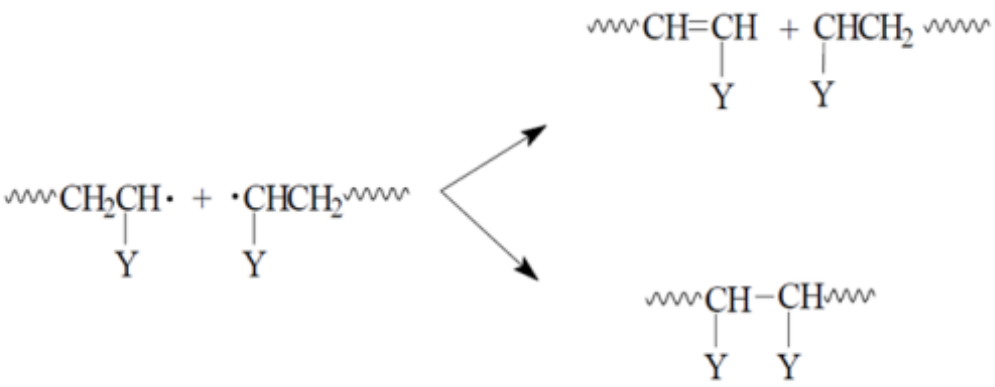
İkinci aşama ilerlemedir. Bu aşama, polimer zincirinin uzaması, aktif merkeze monomer molekülünün ilave edildiği aşamadır. Şekil 2.2'de ilerleme aşaması gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Monomer molekülüne katılarak büyüme

2.1.3 Sonlanma

Son aşama da sonlanmadır. Bu aşamada polimer zincirinin büyümesi durur. Bu durma işlemi, aktif zincirlerin birleşmesi veya hidrojenin aktif zincirle reaksiyonu ile gerçekleşir. Şekil 2.3'de sonlanma aşaması gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Polimer zincirinin herhangi bir polimer zinciri ile etkileşerek sonlanması

2.2 Emülsiyon Polimerizasyonu Hakkında Genel Bilgi

Su içinde gerçekleşen bir polimerizasyon tekniği olarak, emülsiyon polimerizasyonu serbest radikal polimerizasyonunun bir türüdür. Akrilik polimerlerin üretiminde kullanılan önemli bir endüstriyel yöntemdir. Genellikle süspansiyon polimerizasyonuyla karıştırılır. Su ortamında gerçekleşmesine rağmen, süspansiyon polimerizasyonundan farkı, kullanılan başlatıcının su fazında çözünür olmasıdır. Diğer polimerizasyon tekniklerine göre iki önemli avantajı vardır: polimerizasyonun hızının yüksek olması ve yüksek molekül ağırlıklı

polimer eldesi. Emülsiyon polimerizasyonunda, 0.005 ila 5 μ arasında küçük polimer parçacıkleri elde edilir [6].

2.2.1 Emülsiyon Polimerizasyonunun Bileşenleri

2.2.1.1 Başlatıcılar

Polimerizasyonun başlaması için ortamda monomer ve serbest radikaller olması gerekir. Serbest radikaller, çeşitli kimyasal veya fiziksel etkenler aracılığıyla üretilebilir. Organik peroksitler veya hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları, organometalik bileşikler, ısı, ışık, UV ışınları, yüksek enerjili ışınlar ve elektrokimyasal yöntemler gibi başlatıcılar, polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Başlatıcılar, maddenin yarı ömrüne (dekompozisyon) , polimerizasyonun şartlarında redoks kombinasyonuna ve monomer veya çözücü içindeki çözünürlük seviyelerine göre belirlenir. Başlatıcı türü ve konsantrasyonu, polimerizasyon hızını etkiler. Başlatıcı konsantrasyonundaki artış, polimerleşme hızını artırırken, ortalama molekül ağırlığını azaltır. Çoğu zaman monomerin %0.1 ila 1'i olacak kadar başlatıcı tercih edilir. Genellikle tek seferde veya reaksiyon süresince yavaş yavaş eklenir [7].

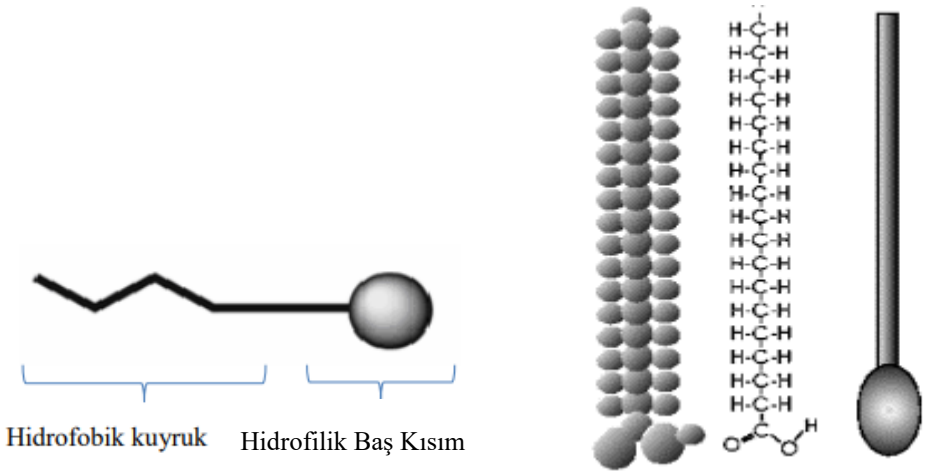
2.2.1.2 Monomerler

Zincir polimerizasyonunda ihtiyaç duyulan vinil monomerlerine baktığımızda, etilen atomlarına uygulanan tam sübstitüsyonun polimerleşmeyi önlemediği fark edilir. CH_2=CHX tipindeki monomerlerde –CN, –Cl, –COOH vb. grupların polimerleşme yönelimini artırdığı gözlemlenirken, alkil grupları genellikle bu yönelimi azaltır. X sübstitüentinin etkinlik sıralaması aşağıdaki gibidir:

$–C_6H_5$> -CH=CH_2> $–COCH_3$>–CN> –COOR> –Cl> $–COOCH_3$> –OR

2.2.1.3 Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler)

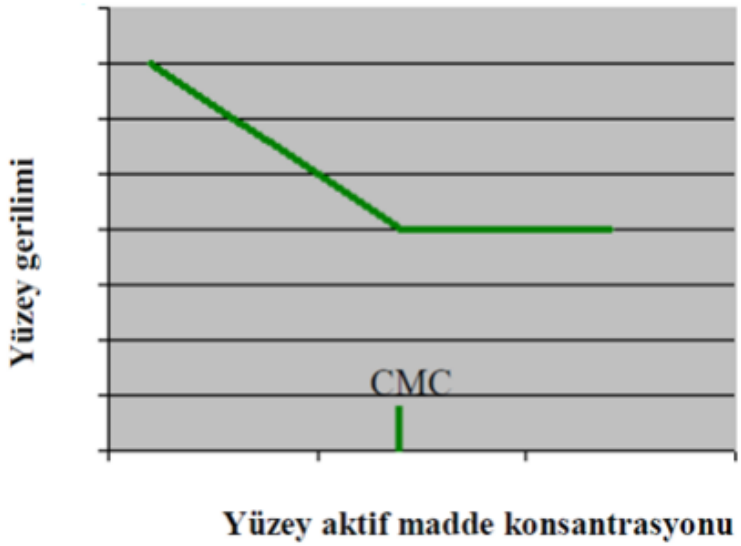
Sıvı yüzeyini küçülten ve yüzey gerilimini düşüren maddeler, suda, nemli bir çözeltide veya kuru ortamda çözündüklerinde meydana gelen maddeler yüzey aktif maddelerdir [8]. Yüzeyde veya ara yüzeyde birikme eğilimleri vardır. Yüzey aktif maddeler, kirin temizlenmesine yardımcı olur, ıslatma ve yumuşatma sağlar, boyalarda yapışma oranını yükseltir, emülsiyon oluşturucu ve stabilizatör olarak işlev görür. Üzerinde hidrofilik ve hidrofobik kısımları barındırır. (Şekil 2.4)



Şekil 2.4 Emülgatörlerin sembolik gösterimi

Sabun molekülleri, yağ asitleri, uzun zincirli alkol türleri gibi bir ucu polar ve diğer ucu apolar olan bir moleküldür. Bu tür moleküller, polar bir çözeltide belirli bir konsantrasyonun üzerinde çeşitli miseller oluşturur. Emülgatörlerin sahip olması gereken özellikler: çözünürlük, amfipatik yapı, ara yüzeyde yerleşme, ara yüzeyde adsorpsiyon, misel oluşumu ve ıslatmadır. Yani bu emülgatörler, sistemin en azından bir aşamasında çözünürlük göstermelidir. Birbirine karşı zıt çözünürlük eğilimi gösteren gruplardan oluşmalıdırlar. Emülgatör molekülleri veya iyonlar, arayüzeyde düzenlenmiş (yönlenmiş) katmanlar oluştururlar. Bir arayüzeydeki emülgatörün denge durumdaki sahip olduğu konsantrasyon, temel çözeltinin konsantrasyonundan yüksektir. Bu nedenle artan konsantrasyonlarda, yüzey gerilimini beklenenden daha fazla azaltırlar. Emülgatörlerin çözeltideki kritik konsantrasyonu aşıldığında, misel olarak adlandırılan molekül veya iyon kümelemeleri meydana gelir. Emülsifiye etme, çözdürme ve yayma gibi işlevsel niteliklere sahip olmalıdırlar. [6].

Kritik misel konsantrasyonunun (CMC) üstünde, misel olarak adlandırılan, 20 ila 100 Å arasında değişen gruplar oluştururlar. Her bir gruptaki molekül sayısı 10 ile 100 arasında değişiklik gösterir. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi CMC değeri, yüzey aktif maddeyle ve sıcaklıkla değişir. Örnek olarak, karbon zinciri uzadıkça CMC azalır. Hidrofilik grubun türüne bağlı olarak CMC'de değişiklikler meydana gelir. Misellerin yardımıyla, organik faz, suda daha iyi çözünür [8].



Şekil 2.5 Yüzey geriliminin yüzey aktif madde konsantrasyonuyla değişimi

Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonuna etkisi:

-Miseller içindeki çözünürlükle su fazına daha fazla monomerlerin çekilmesini sağlar.

-Çözünmeyen monomerler, stabil küçük damlacıklar içinde emülsiyon durumunda kalır.

-Reaksiyon boyunca oluşan lateksler, emülgatör ile kaplanır, polimerizasyon süresince ve sonrasında pıhtılaşmadan korunur [7].

Emülgatörler kafa kısımlarına göre ayrılırlar:

- **Negatif yüklü (Anyonik) yüzey aktif maddeler:** Suyu seven kısmı (hidrofilik baş) eksi yüklüdür. Anyonik emülgatörde hidrofilik kısım, SO_3^- , $-OSO_3^-$, $-(OCH_2-CH_2)_n-SO_3-$, $-OPO_3^{2-}$ gibi negatif yük taşıyan polar bir gruptur.
- **Artı yüklü (Katyonik) yüzey aktif maddeler:** Hidrofilik kısım artı yüklüdür. Anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddelere oranla kullanımı sınırlıdır.
- **Noniyonik yüzey aktif maddeler:** Non-iyonik emülgatör, su fazında çözündüğü zaman ya da dağıldığında iyonlaşmayan bir tane meydana getirir. Hidrofilik yönelimleri, su molekülleriyle H^+ bağı oluşturup oluşturmamalarına bağlıdır.

- **Amfipatik yüzey aktif maddeler:** Hidrofilik kısım hem pozitif (+) hem de negatif (-) yüklenebilir. Yük, ortamın pH değerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Düşük pH değerlerinde ise katyonik, yüksek pH değerlerinde anyonik emülgatör özellikleri sergilerler.

Hidrofilik lipofilik balans (HLB), emülgatörü oluşturan polar hidrofilik baş ve polar olmayan lipofilik kuyruk arasındaki dengeyi ifade eder. Hidrofilik grupların gücü ve sayısının, lipofilik grupların gücü ve sayısına oranı olarak da düşünülebilir. HLB değeri 6-7 den aşağıda olanlar hidrofobik, HLB değeri 8'den büyük olanlar ise hidrofilik emülgatörlerdir.

Yüzey aktif maddeler içinde, düz zincirli sorbitan esterleriyle yağ asitlerinden türetilenler "Span" olarak isimlendirilmektedir. Spanlar, hidrofobik özellik gösterir ve HLB değerleri 1.8 ile 8.6 arasında değişir. Tween'ler ise Span'ların polioksietilen türevleridir ve hidrofilik özellik gösterir. HLB değerleri ise 9.6 ile 16.7 arasında değişir. HLB değerinin hesaplanması, pratik olarak molekülün hidrofilik kısmının ağırlık olarak yüzdesinin 5'e bölünmesiyle elde edilir [9]. Kullanılan bir başka formül ise molekülün hidrofilik kısmının ağırlığının total ağırlığa bölünmesiyle çıkan sonucun 20 ile çarpımı esasına dayanır [10]. Ancak iyonik emülgatörlerin HLB değerinin hesaplanmasında formülü ilave olarak bir C düzeltme sayısının ilave edilmesi gerekmektedir. İyonik olmayan emülgatörlerin HLB değerleri genellikle çok düşüktür o nedenle düzeltme sayısının ilave edilmesi iyonik olmayan emülgatörlerin HLB değerinin hesaplanması için kullanılan formülün iyonik olanlar için kullanılan formüle denkliğini sağlar [11].

Yüzey aktif maddelerde HLB değeri ile lipofiliklik ve hidrofiliklik değiştiğinden bu değer yüzey aktif maddenin kullanım alanını belirler. Lipofilik olanlar su/yağ tipi emülsiyon oluşumunda kullanılırken hidrofilik olanlar yağ/su tipi emülsiyon oluşumunda kullanılır [9].

Hidrofil-lipofil denge konusundaki ilk çalışmalar, 1949'da William C. Griffin tarafından gerçekleştirilmiştir. William, Chicago'daki bir toplantıda HLB kavramını ilk kez öne sürmüş ve bu yenilikçi makalesini Journal of the Society of Cosmetic'te yayımlamıştır. HLB değerini bir ölçü (cetvel) olarak önermiştir. Bu cetvel Tablo 2.1'deki gibidir.

Tablo 2.1 HLB değeri cetveli

HLB Değeri	Uygulama Alanı
1-3	Köpük Önleyici Ajan
3-6	Su/Yağ Emülsiyonu
7-10	Islatıcı ve Dağıtıcılar
8-18	Yağ/Su Emülsiyonu
11-15	Deterjanlar
15-18	Çözücüler

HLB tablosu, her tür yüzey aktif maddenin en etkili aralığını belirlemek için kullanılabilir. Aşağıdaki tabloda bazı emülgatörlere ait hesaplanmış HLB değerleri ve uygulanma alanları verilmiştir. (Tablo 2.2)

Tablo 2.2 Bilinen birkaç emülgatörün HLB değeri

Emülgatör	HLB
SPAN 80 (Sorbitan monooleate)	4.7
SPAN 60 (Sorbitan monostearat)	4.3
SPAN 40 (Sorbitan monopalmitat)	6.0
SPAN 20 (Sorbitan monolaurat)	16.7
TWEEN 80 (Polioksietilen sorbitan monooleate)	17.0
TWEEN 60 (Polioksietilen sorbitan monostearate)	15.7
TWEEN 40 (Polioksietilen sorbitan palmitat)	15.6
TWEEN 20 (Polioksietilen sorbitan monolaurate)	11.3

2.2.1.4 Reaksiyon Ortamı

Ortamın gerçekleşecek olan reaksiyona etkisi oldukça büyüktür. Emülsiyon polimerizasyonunda su, dağıtıcı ortamdır. Yüzey aktif maddeler sulu ortamda dağılır, sistemdeki önemli bir bileşen olan başlatıcı da sulu fazda çözünebilen bir madde olarak yer alır. Sulu ortamın, ısı transferini artırmasından dolayı sistem kolayca kontrol edilebilir hale gelir.

Ayrıca, su kalitesi de büyük bir öneme sahiptir. Doğal sulardaki çoklu değerlikli metal iyonları, geciktirme ve önleme etkilerine sahiptir. Bu durum, polimer emülsiyonlarında ya da bu emülsiyonlardan elde edilen ürünlerde topaklanmaya yol açabilir. Tek değerlikli iyonların da misel oluşumunda olumsuz etkiye sahip olduğu söylenebilir hatta polimer taneleri üzerindeki yüzey aktif madde moleküllerinin adsorpsiyonunu da negatif olarak etkilediğini söylemek mümkündür. Bundan dolayı emülsiyon polimerlerinin üretim aşamasında deiyonize su kullanılması önerilir.

2.2.1.5 Koruyucu Kolloidler

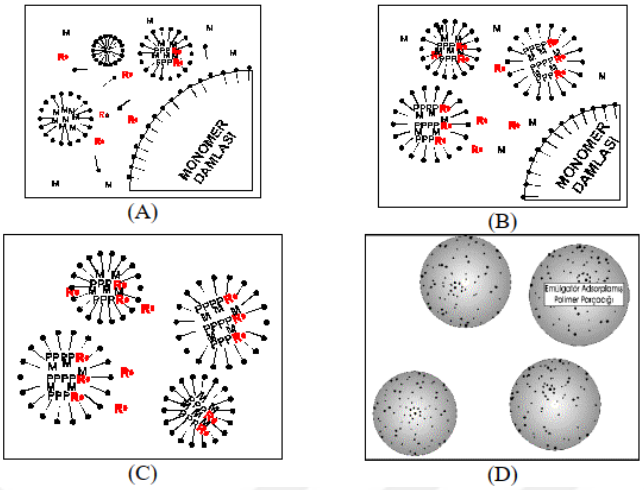
Genellikle emülsiyon parçacıklarının stabilizasyonunda kullanılırlar. Koruyucu kolloid, emülsiyona eklendiğinde sistemdeki viskozite artışı veya adsorpsiyonla partiküller stabilize edilir. Genellikle hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda koruyucu kolloidler tercih edilir. Reaksiyon esnasında bu kolloidler graftlaşır. Bu şekilde üretilen emülsiyon polimerleri, su dayanıklılığı, film oluşturma yeteneği, film geriliminde üstün özellikler gösterir. Bu yüzden emülsiyonun özelliklerinde koruyucu kolloidler ve emülgatörlerin seçilmesi önemlidir [12].

2.3 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri

2.3.1 Klasik (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu

Geleneksel Emülsiyon Polimerizasyonunda monomerler, alkil sülfonatlar, sabunlar gibi emülgatör maddelerle su ortamında emülsiyon oluştururlar. Monomerler, sürekli faz yani sulu ortamda emülsiyon damlacıkları halinde dağılır. Burada, polar ortamda çözünen monomerler ve miseller, miseller tarafından sarılıp emülsiyon olmuş monomerler ve miselleri adsorbe etmiş monomer damlacıkları vardır. Bu polimerizasyon tekniğinde çözeltiyi stabil

tutmak ve sürekli bir emülsiyon sağlamak amacıyla emülgatör veya emülgatör karışımı kullanılır.



Şekil 2.6 (A) Polimerizasyonun başlaması (B) Polimerizasyonun sürmesi ve misellerin tükenmesi (C) Monomer damlalarının tükenmesi (D) Polimerizasyonun sonlanması

Şekil 2.6' ya bakıldığında, polimerizasyon, monomer damlacıkları ve yüzey aktif madde miselleri arasındaki etkileşimle başlar. Monomer, su fazından monomer damlacıklarına difüze olur. Oluşan tanecikler genellikle 100 nm'den daha büyük bir çaplıdır ve ara yüzey alanında bir artış görülür. Bu artış, latekslerin yüzey gerilimini arttıran bir polimerizasyon sonucudur. Serbest radikaller, sürekli su fazındaki çözünen monomer molekülleri ile polimerleşir. Oligomerik radikallerin hidrofobik özellikleri güçlenir. Kritik zincir uzunluğuna ulaşıldığında, oligomerik radikaller, çözeltide bulunan misellerle etkileşime girme eğiliminde olup, misel içindeki monomer molekülleri ile reaksiyona girer ve çoğalır. Genişlemiş miseller, tanecik çekirdeğine dönüşür. Tanecik çekirdeklenme aşaması, misellerin tükenmesinin ardından tamamlanır. İkinci aşamada, serbest radikaller ile monomer molekülleri, şişmiş monomer tanecikleri içinde çoğalır. Bu aşama tamamlandığında ve monomer damlacıkları yok olduğunda, tanecik içinde bulunan monomerlerin ortadan kaldırılma süreci başlar.

2.3.2 Mini Emülsiyon Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde sistem şu şekildedir: sıfırdan büyük bir arayüzey gerilimine sahip, kararlı ve 50-500 nm damla boyutuna sahip yağ taneleri, su, yüzey aktif madde ve su ortamında çözünmeyen monomer, küçük damlalar, polimer-

lateks partiküllerine dönüşerek polimerleşir. Monomerin su ortamından difüze olması, monomer ortamına hidrofobik bileşen ilave edilmesiyle önlenir. Yüzey aktif maddeli damlalar ve partiküllerin sabit olan miktarı, yüzey geriliminin daha fazla olmasına neden olur [13].

2.3.3 Mikro Emülsiyon Polimerizasyonu

Su-yağ arasındaki arayüzey gerilimi sıfıra doğru gittiğinde, yüzeyde termodinamik denge söz konusudur. Yüzey aktif madde miktarı gerektiğinden çok olduğunda, mikro emülsiyonların yüzey gerilimleri minimuma ulaşır. Bu sırada partikül boyutu artar. Polimerizasyon, boş misel içeren, tane boyutları 5-50 nm arasında değişen latekslerle sonuçlanır [13].

2.3.4 Çekirdek (Seed) Emülsiyon Polimerizasyonu

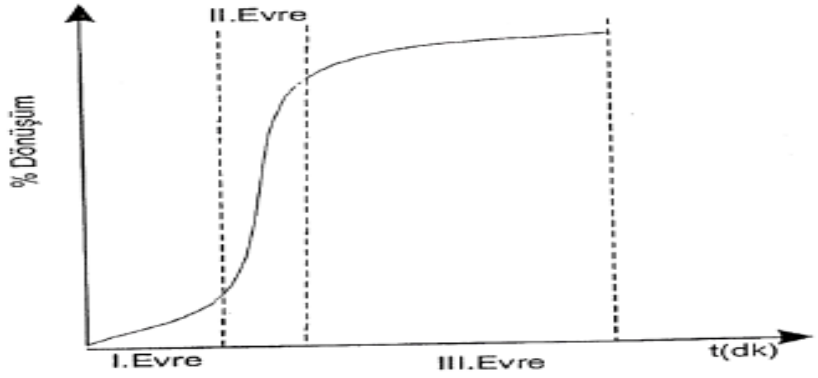
Bu polimerizasyon yöntemi, 1-100 μm arasında değişen monodispers, gözenekli ya da gözeneksiz yapıdaki küreleri sentezlemektedir [14]. Esasen, emülsiyon polimerizasyonu sonucu elde edilen çekirdek (seed) latekslerin, düşük molekül ağırlıklına sahip başka bir madde ile şişirilip polimerizasyona sokulmasıdır. Organik ajanın çözünürlüğü, çekirdek (seed) lateksi ile benzerlik göstermelidir. Monodispersitenin korunması, oldukça önemlidir. Şişirme işlemi, sulu emülsiyon fazında meydana gelir. Organik ajan, zincirleri serbest bıraktığı için partiküller stabil katı bir formda değillerdir. Yapıya monomer ve başlatıcı eklenir. Polimerizasyon yeniden başlar ve katı polimer eldesi gerçekleşir. Çekirdek emülsiyon polimerizasyonunun olumsuz yönleri şunlardır:

- polimerizasyon süresinin artması
- kullanılan şişirme ajanlarının ürünü kontamine etmesi
- biyolojik uygulamalarda potansiyel toksik etki riski
- işlemin maliyetinin yüksek olması [15,16].

2.3.5. Emülgatörsüz (Emulsifier-free) Emülsiyon Polimerizasyonu

Bu metot, güçlü adhezyon ve suya dayanıklılık özelliklerine sahip polimerizasyon ürünlerinin elde edilmesinde etkilidir. Özellikle hidrofobik monomerler için uygundur. Burada taneciklerin birbirine yapışması, birim hacimdeki tanecik sayısının aza indirilmesiyle önlenilir. Emülgatörsüz (Emulsifier-free) emülsiyon polimerizasyonunda, latekslerin meydana gelmesi için misel çekirdeklenmesi

mekanizması uygun değildir. Bu polimerizasyonda, oligomerler başlangıçta sürekli sıvı fazda misel oluşturmak üzere toplanırlar [15]. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler

I. Aşama: Tanecik oluşumu yavaş ilerlediğinden dolayı süreç daha uzundur. II. Aşama: Daha kısadır ve aniden yüksek dönüşümler gözlenir. Elde edilen grafik 'S' şeklinde ilerler. III. Aşama: Sonlanma

2.3.6 Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Inversed emülsiyon polimerizasyonu, su-yağ (w/o) emülgatör kullanılarak devamlı bir yağ ortamında, suda çözünen monomerlerin emülsiyonlaştırılması ve aynı zamanda yağda, su ortamında şişen polimerlerin kolloidal dağılımı için yağda çözünen başlatıcıyla polimerizasyonudur. Bu polimerizasyonun hedefi, lateksin inversiyonuyla sulu ortamda şişen polimer taneciklerinin su fazına hızla geçmesidir.

2.4 Kopolimerizasyon

Kopolimerler, en az iki ve daha fazla sayıda monomerin bir araya gelmesiyle meydana gelen polimer türleridir. Bu polimerler, monomerlerin türüne ve oranına bağlı olarak değişen özelliklere sahiptir. Monomerler, reaksiyona, konsantrasyonlarına ve reaktivitelerine bağlı olarak katılır [16]. Terpolimer ifadesi de mevcuttur. Genellikle üç farklı monomerden türetilen polimerler için kullanılır. Bu tür polimerizasyonlar, çoklu bileşenli kopolimerizasyonlar olarak anılır. Kopolimerizasyon, aşamalı polimerizasyon için kritik bir öneme sahiptir. Bu yöntemle istenilen özellikte polimerik madde elde edilebildiği için endüstride tercih

edilir [17]. Bir polimer sert, kırılgan ve düşük darbe dirençliyse ve daha dayanıklı, sağlam özelliklerde olması isteniyorsa bu polimerin monomeriyle istenilen özelliklere sahip bir başka monomer kopolimerizasyona uğratılabilir [18].

Kopolimeri meydana getiren bileşenlerin birinin miktarını düşürmek ya da arttırmakla arzu edilen termal ve mekanik özelliklerde plastikler elde edilebilir. Buna örnek olarak etilen-propilen kopolimerini verebiliriz. İkinci bileşenin miktarı değiştirildiğinde plastik özelliklerden elastormerliğe geçiş olan bir polimer elde edilir. Sistemde oluşan kopolimerin bileşimi, genellikle besleme bileşimiyle aynıdır. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin eldesinde %100 dönüşüm olmalıdır. Buna ek olarak, aşamalı gerçekleşen polimerizasyonlar, denge reaksiyonları olduğundan, başlangıçta belirlenen kopolimer bileşimi, denge durumuyla çabucak değişebilir.

2.4.1 Kopolimerizasyon Mekanizması ve Eşitlikleri

Kopolimerizasyonda 4 tip reaksiyondan bahsedilebilir. (Tablo 2.3) Polimerizasyon katalizör yardımıyla başlar.

Tablo 2.3 Kopolimerizasyonda reaksiyon ve hız denklemleri

Reaksiyon	Hız Denklemi
$M_1\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1\bullet$	$r_{11} = k_{11}\,[M_1\bullet]\,[M_1]$
$M_1\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2\bullet$	$r_{12} = k_{12}\,[M_1\bullet]\,[M_2]$
$M_2\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_1\bullet$	$r_{21} = k_{21}\,[M_2\bullet]\,[M_1]$
$M_2\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{22}} M_2\bullet$	$r_{22} = k_{22}\,[M_2\bullet]\,[M_2]$

(M_1: Monomer 1, M_2: Monomer 2, r_1: Monomer 1 e ait reaktiflik oranı, r_2: Monomer 2 ye ait reaktiflik oranı, k_{11} ve k_{22} kendi kendine büyüme için hız sabitleri, k_{12} ve k_{21} karşılıklı büyüme için hız sabitleridir.)

Kararlı haldeyken radikallerin oluşma ve yok olma hızları kararlı hal koşuluna göre birbirine eşittir.

$$r_{21} = r_{12} \tag{2.1}$$

$$k_{21}\,[M_2\bullet]\,[M_1] \;=\; k_{12}\,[M_1\bullet]\,[M_2] \tag{2.2}$$

M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için,

$$\frac{-\,d[M_1]}{\mathrm{dt}} \;=\; k_{11}\,[M_1\bullet]\,[M_1] \;+\; k_{21}\,[M_2\bullet]\,[M_1] \tag{2.3}$$

$$\frac{-\,d[M_2]}{\mathrm{dt}} \;=\; k_{12}\,[M_1\bullet]\,[M_2] \;+\; k_{22}\,[M_2\bullet]\,[M_1] \tag{2.4}$$

Bu iki denklem taraf tarafa bölünürse,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\{k_{11}\,[M_1\bullet][M_1] + \;k_{21}\,[M_2\bullet]\,[M_1]\}}{\{k_{12}\,[M_1\bullet][M_2] + \;k_{22}\,[M_2\bullet]\,[M_2]\}} \tag{2.5}$$

Kararlı hal koşulu denkleminden,

$$[\mathrm{M_2}\bullet] = \frac{(k_{12}\,/\,k_{21})\,[M_1\bullet]\,[M_2]}{[M_1]} \tag{2.6}$$

$$r_1 \;=\; k_{11}\,/\,k_{12}$$
$$r_2 \;=\; k_{22}\,/\,k_{21} \tag{2.7}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\{[M_1]\,[M_2]\}\,\{r_1[M_1]+[M_2]\}}{\{r_2[M_2]+[M_1]\}} \tag{2.8}$$

Kararlı hal koşullarında radikallerin oluşma ve yok olma hızlarının eşitliğinden sonuç olarak yukarıdaki denklemler kullanılarak (2.8) eşitliği elde edilirek kullanılır.

2.4.2. Kopolimerizasyon Davranışları

Kopolimerizasyon davranışları; monomerlerin reaktivite oranlarına göre farklılık gösterir. Bu monomerler üçe ayrılır:

- $r_1/r_2 = 1$ olan monemerler
- $r_1/r_2 < 1$ olan monemerler
- $r_1/r_2 > 1$ olan monemerler

3 farklı monomerin radikale katılma tercihi ve polimerizasyon türleri aşağıdaki tabloda verilmiştir. (Tablo 2.4)

Tablo 2.4 Monomerlerin reaktivite oranlarına göre radikale katılma tercihi ve polimerizasyon türleri

Monomerlerin Reaktivite Oranı	**Monomerlerin Katılma Tercihi**	**Polimerizasyon Türü**
$r_1 > 1$	$M_1\bullet$, M_1 monomerine katılır	Homopolimer.
$r_1 < 1$	$M_1\bullet$, M_2 monomerine katılır.	Kopolimer
$r_1 = 0$	$M_1\bullet$, M_1 monomerine katılamaz.	Homopolimer oluşmaz.
$r_1 . r_2 = 1$	$M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ iki monomeri de reaksiyona sokmak adına aynı ilgiyi duyar.	İdeal kopolimerizasyon
$r_1 = r_2 = 0$	$M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ kendisi dışındaki monomeri reaksiyona sokar.	Seçenekli (Alternatif) kopolimerizasyon
$r_1 > 1$; $r_2 > 1$	Her monomer kendi türüyle etkileşime girer.	Blok kopolimerizasyon.

Tablo 2.4'de monomerlerin reaktivite oranlarına göre radikale katılma tercihi ve polimerizasyon türleri gösterilmiştir.

$r_1 > 1$ ise, $M_1\bullet$ tercihen M_1 monomeriyle birleşir.

Eğer $r_1 < 1$ ise, $M_1\bullet$, M_1'in yerine M_2 monomerine katılmayı seçer. r_1 değeri sıfırsa, M_1 monomerinin homopolimerizasyonunu gerçekleştiremez.

Eğer $r_1 . r_2 = 1$ ise, büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikal türleri iki monomerden herhangi birini ya da diğerini reaksiyona sokabilmek adına aynı eğilimi gösterir. Bu nedenle, M_1 ve M_2 monomerleri zincire rastgele yerleşir. Buna "ideal kopolimerizasyon" adı verilir. Ne yazık ki genellikle ($r_1 \times r_2$) < 1 durumu vardır.

$r_1 = r_2 = 0$ durumunda, büyüyen $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikalleri kendi dışındaki monomeri reaksiyona girdirme eğilimindedir. Bundan dolayı, kopolimerizasyon zincirinde M_1 ve M_2 monomerleri opsiyonel olarak konumlanır.

$r_1>1$ ve $r_2>1$ durumundaysa, her monomer kendi türüyle etkileşime girip ve reaksiyon sonunda blok kopolimerizasyon ortaya çıkarır. Terpolimerlerde, kopolimerizasyonun kontrol edilmesi amaçlanıyorsa, r_1 ve r_2

değerlerinin belirlenmesi gereklidir. Monomerlerin reaktivite oranlarını bulma konusunda birkaç yöntem vardır.

- Mayo-Lewis (M-L) yöntemi
- Alfrey-Price (Q-e eşitliği) yöntemi
- Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi
- Fineman-Ross (F-R) yöntemi
- Extended Kelen-Tüdös (ext K-T) yöntemi
- Non-lineer metot (RREVM)

Komonomer besleme bileşimine karşı anlık kopolimer bileşimi grafikleştirilerek, deneysel bir yaklaşımla r1 ve r2 belirlenebilir. Bu hedefe ulaşmak için, Fineman ve Ross çeşitli araştırmalardan yola çıkarak bir metot geliştirmişlerdir:

$$f1 = 1 - f2 = \frac{[M1]}{[M1] + [M2]} \tag{2.9}$$

$$F1 = 1 - F2 = \frac{d[M1]}{d[M1] + d[M2]} \tag{2.10}$$

(f_1, f_2: Beslemedeki M_1 ve M_2 monomerlerinin kesirleri, F_1, F_2: Belirli bir zamanda kopolimerdeki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirleri)

$$f = f_1 / f_2 \tag{2.11}$$

$$F = F_1 / F_2 \tag{2.12}$$

$$f\,(1 - F) / F = r_2 - (f^2 / F)\, r_1 \tag{2.13}$$

Bu yöntemle 2.13 denklemi elde edilir. Bu sayede deneysel gözlemler sonucunda reaktivite oranları tespit edilebilir veya bilinen monomerlerin meydana getirdiği kopolimerin yapısındaki monomerlerin mol kesirleri tespit edilebilir [19].

1947'de Alfrey ve Price, monomer reaktivitelerini sayısal olarak belirlemek için bir teknik oluşturdular.

$$k_{12} = P_1\, Q_2\, e^{-(e_1 \cdot e_2)} \tag{2.14}$$

(P1, (M1•) radikalinin reaktivitesi ile ilgili bir fonksiyon, Q2 monomerin (M2) reaktivitesi ile ilgili bir fonksiyon, e1 ve e2 ise sırasıyla radikal ve monomerin polarlıklarının ölçüsü, M1 ve M1•'in polarlıkları e1 ile, M2 ve M2•'nin polarlıkları ise e2 olan sabitlerdir.

P ve Q ifadeleri, radikal ve monomerin rezonans etkileri tarafından belirlenir. Bu denklemlerden türetilen monomer reaktivite oranları

$$r_1 = \frac{Q_1 - e_1^{(e_1 - e_2)}}{Q_2} \tag{2.15}$$

$$r_2 = \frac{Q_2 - e_2^{(e_2 - e_1)}}{Q_1} \tag{2.16}$$

olarak bulunur.

Q-e parametreleri, monomer reaktivitelerini belirleme amacı taşıyan yarı deneysel yöntemin parametreleridir. Q parametresi rezonans yapısını açıklar ve e faktörü polarlık faktörünü ifade eder [20].

Kopolimerizasyonda başlangıçtaki monomer oranları ve kopolimer-monomer oranları üzerinden K-T verileri elde edilir. Bu verilerden elde edilen η ve ξ, grafik üzerine işlenir. Grafikten ξ = 0 durumunda η değeri ve η = 0 durumunda ξ değeri belirlenir.

Bu değerler;

$$\alpha = \sqrt{H_{max} x\, H_{min}} \tag{2.17}$$

$$\eta = (r1 + r2/\alpha)\,\xi - r2/\alpha \tag{2.18}$$

$$\xi = \frac{H}{(\alpha + H)} \tag{2.19}$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} \tag{2.20}$$

$$G = \frac{F(f-1)}{F} \quad (2.21)$$

$$H = \frac{F^2}{F} \quad (2.22)$$

$$F = \frac{M1}{M2} \quad (2.23)$$

$$f = \frac{m1}{m2} \quad (2.24)$$

Yukarıdaki formüllerden r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır. m_1 ve m_2 monomerlerin kopolimerdeki bileşimleri , M_1 ve M_2 monomer besleme bileşimidir [21].

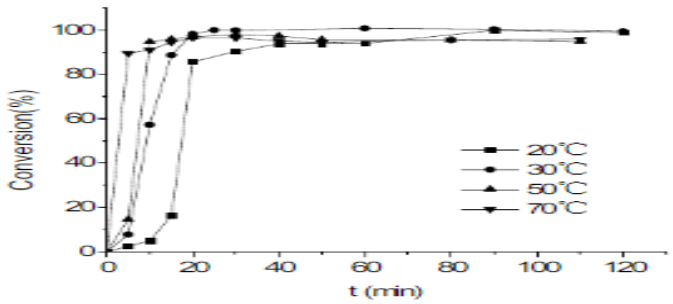
Kelen-Tüdös parametrelerinden η'ye karşı ξ grafiğe çizildiğinde, bu grafiğin eğimi $r_1 + r_2/\alpha$, kayması ise $-r_2/\alpha$ değerini ifade eder. Bu sonuçlar kullanılarak r_1 ve r_2 değerleri belirlenir.

Aynı zamanda A. Penlidis ve ekibi, bir bilgisayar yazılımı geliştirmiş ve non-lineer bir yaklaşım olan Kopolimerleşme Reaktivite Oranları Hesaplama Metodu (RREVM) ile reaktivite oranlarını hesaplamıştır [22,23].

2.5 Emülsiyon Polimerizasyonuna Etki Eden Faktörler

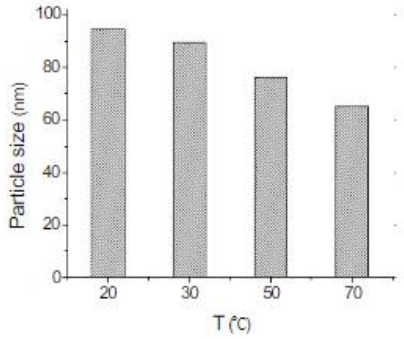
2.5.1 Sıcaklık

Guangfeng WU ve arkadaşları sıcaklığın emülsiyon polimerizasyonuna etkisini incelemek için n-butyl acrylate ile çalıştılar. Bu çalışmada sıcaklığın hem reaksiyon hızına hem de partikül boyutuna etki ettiğini gördüler.



Şekil 2.8 N-Butyl Acrylate'ın farklı sıcaklıklardaki emülsiyon polimerizasyonuna ait zaman – dönüşüm grafiği

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda 4 farklı deney gerçekleştirilmiştir. Zamana karşı dönüşüm miktarları grafiğe aktarılmıştır. Tüm deneylerde yüksek dönüşüm oranları elde edilmiştir. Yaklaşık 20 dakikalık zaman dilimi içerisinde %95 lere kadar dönüşüm gözlendi. Sıcaklığın buradaki etkisi dönüşüm miktarlarında değil dönüşümün olduğu maksimum değere ulaşma hızının üzerinde görüldü. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa yüksek dönüşüm değerine ulaşmak o kadar hızlı gerçekleşir. Sıcaklığın artması indüksiyon periyodunu azaltmıştır [24].



Şekil 2.9 Farklı sıcaklıklardaki N-Butyl Acrylate’ın partikül boyutu diyagramı

Şekil 2.9’da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça partikül boyutu küçülmektedir. Artan sıcaklık nedeniyle serbest radikal oluşturma hızı artar, bu da su fazındaki serbest radikal konsantrasyonunun artmasına neden olur. Serbest radikalin sulu fazdan emülsiyon parçacığına yayılma hızının artması, çekirdeklenme hızının artmasına neden olur. Parçacık sayısı artar parçacık boyutu küçülür [24].

2.5.2 pH

Çoğu emülsiyon polimerizasyonunda akrilik, metakrilik ve itakonik asit gibi fonksiyonel bir monomer bulunur (~%1-3). Bazı uygulamalarda bazik monomerler kullanılsa da genel olarak asit fonksiyonel monomerler tercih edilir. Lateksin pH’ına bağlı olarak nötr veya yüklü durumda fonkisyonel gruplar içerir. Asit monomerler, nötr veya bazik pH'ta anyonik formda bulunurken, bazik monomerler, nötr veya asidik pH'ta katyonik formda bulunur. pH, fonksiyonel monomerin olması gereken yerde, ideal olarak latekse ek kolloidal stabilite sağlayabildiği partikül yüzeyinde son bulmasını sağlamak için kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte, reaksiyon koşulları dikkatli bir şekilde seçilmez ve kontrol edilmezse,

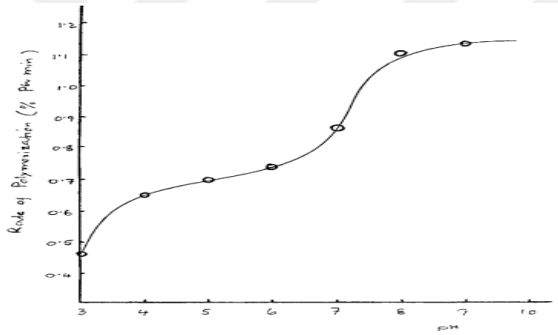
fonksiyonel monomerin büyük bir kısmının, hatta çoğunun suda çözünür polimer veya oligomer olarak sulu fazda son bulması mümkündür.

Longbottom ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada stirenin emülsiyon polimerizasyonuna pH etkisini incelenmiştir. Reaksiyon ortamı istenilen pH değerine göre ayarlanmış ve reaksiyon başlatılmıştır [25,26].

$$\%\ Dönüşüm = \frac{RT - N}{S} \tag{2.25}$$

(R, çökeltinin ağırlığı, T, tüm bileşenlerin toplam ağırlığı, S alınan numunenin ağırlığı, N toplam uçucu olmayan polimer olmayan bileşenlerin ağırlığıdır.)

Yüzde dönüşümü, her pH'ta zamana karşı çizilmiş ve polimerizasyon hızı, grafiğin düz çizgi kısmından elde edildi. Polimerizasyon hızı, pH'a karşı çizilmiş ve elde edilen veriler Şekil 2.10'da grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 2.10 Stirenin emülsiyon polimerizasyonuna ait % hız – pH eğrisi

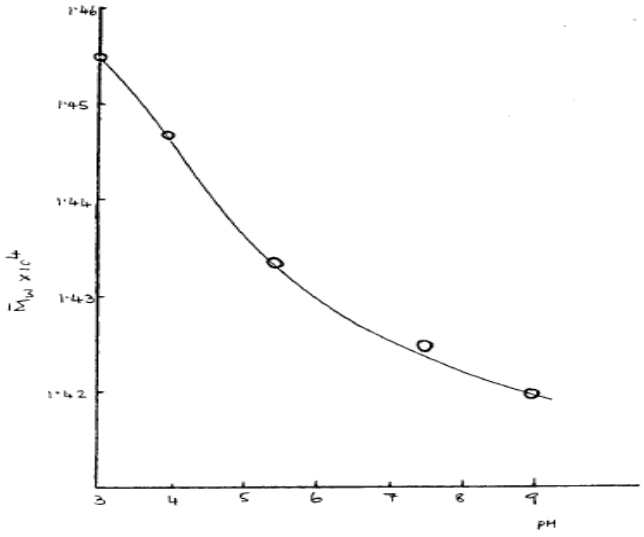
Brice Phonix ışık saçan fotometre 2000 serisi ile emülgatörün misel molekül ağırlığını hesaplamışlar. Aynı teknikle Debye ve Mayel bir bilgisayar programı tasarlayıp fotometre verilerini çevirmişler [27,28,29]. Elde edilen verilerden her pH için ortalama misel ağırlığı aşağıdaki denklemden hesaplanabilir:

$$\overline{Mw} = \frac{W}{K^*} \bullet \frac{1}{l}$$

$$K^* = \frac{2\pi n^2 (dn/dc)^2}{(N_A \lambda)^4} \tag{2.26}$$

$$W = \frac{TD.a.n^2(R_w/R_c)(r/r')}{1{,}049\pi h} \bullet \frac{1}{(1-R)^2(1-4R^2)}$$

(n: Refraktif İndeks, N_A: Avagadro Sayısı, λ: Dalga Boyu, dn/dc: Özgül Refraktif İndeks Artışı, R_w/R_c: Hücredeki Kırılma Etkisi İçin Eksik Telafi Düzeltmesi, r/r: Kalibrasyon Faktörü, R: Hücrenin Çıkış Penceresinden Yansıyan Birincil Işın Fraksiyonu)



Şekil 2.11 M_w - pH grafiği

Şekil 2.10'dan yola çıkarak pH arttıkça polimerizasyon hızının arttığını gözlemleyebiliriz. Misel ağırlığında ise tam tersi bir sonuç elde edilmiştir. Misel moleküler ağırlığındaki azalma, misel yüzeyindeki yüklü yoğunluktan kaynaklanabilir. Sulu iyonik yüzey aktif madde çözeltisinde misel oluşumu, elektriksel değişiklikleri içerir. İyonik bir misel yüzeyinde yükler taşır ve bu yükler ek elektrolitten etkilenebilir. Hidrojen iyonları, misel yüzeyindeki yüklü yoğunluğu azaltarak yüklü kafaların elektrostatik itmesini azaltabilir. Misel yüzeyindeki yük yoğunluğunun azalması misel boyutunu arttırır. Bu sonuca dayanarak, misel boyutu dikkate alındığında, pH'ın düşürülmesinin misel ağırlığını arttırdığı Şekil 2.11'den gözlenmiştir. Düşük pH değerlerinde misel boyutu arttıkça misel sayısı azalır. Sonuç olarak, misel sayısını azaltan herhangi bir faktör, polimerizasyon hızını azaltır. Öte yandan, daha yüksek bir pH için tam tersi sonuçlar elde edilebilir. Bu nedenle, pH'ın misel ağırlığı üzerindeki etkisi, polimerizasyon hızının gözlenen davranışını açıklayabilir.

2.5.3 Karıştırma ve Karıştırma Hızı

Emülsiyon polimerizasyonunda ortamın viskozitesi düşük olduğu için karıştırma daha kolaydır. Buna bağlı olarak ısı transferi daha kolay gerçekleşir. Dolayısıyla

ürün transferi kolaylıkla yapılabilmektedir. Polimerizasyon sırasında, karıştırma ve ısı transferi, lateks partiküllerinin kolloidal stabilitesi üzerinde önemli etkiye sahiptir. Emülsiyon polimerizasyonunda, sıvının toplu hareketine neden olan karıştırma, reaksiyon kütlesinin homojenliğinin korunmasında çok önemlidir. Emülsiyon polimerizasyonunun başlangıcında reaksiyon, difüzyon mekanizmasından kontrol edilir; yani monomer, büyüyen mikron altı polimer parçacıklarına difüzyonla sağlanır. Çok düşük karıştırma hızlarında büyük damlacıklar oluşur ve difüzyon mekanizmasını sınırlayacak faz ayrımı meydana gelebilir. Karıştırılan emülsiyonda, türbülanslı akış alanındaki kesme kuvvetinin bir sonucu olarak damlacıkların deformasyonu meydana gelebilir. Damlacıklar, viskoz kayma gerilimi yüzeyleri boyunca basınç değişimi ve türbülanslı hız dalgalanması yaşarlar. Hidrodinamik kuvvet, ara yüzey gerilimi ve damla viskozitesinden kaynaklanan dengeleyici kuvveti aşarsa parçalanma meydana gelir [30]. Bir CSTR'de VAc emülsiyon polimerizasyonunda, pervane hızındaki artışla birlikte monomer dönüşümü ve parçacık boyutu arttığı gözlenmiştir [22]. Şiddetli bir karıştırma, parçacıkların çekirdeklenmesinin azalmasına neden olabilir. Bununla birlikte, karıştırmanın polimerizasyon reaksiyonunun hızı üzerindeki etkisi konusunda farklı araştırmacılar tarafından çelişkili sonuçlar elde edilmiştir [31,32]. Bazı araştırmacılar, polimerizasyon hızının etkilenmediği optimum bir karıştırma hızı aralığından bahsetmişlerdir [23]. Bununla birlikte, daha büyük bir pervane çapı ve daha yüksek hız kullanılarak partikül sayısının azaldığı da gözlenmiştir [33]. MMA'nın emülsiyon polimerizasyonu, eğimli kanatlı bir türbine sahip 2-1'lik bir reactor ekipmanında gerçekleştirilmiştir. Pervane hızı 20 rpm'den 250 rpm'ye yükseltildiğinde monomer dönüşümünün, partikül boyutunun ve moleküler ağırlığın arttığı bulunmuştur. Bununla birlikte, dönme hızındaki 250 rpm'den 350 rpm'ye daha fazla artış, polimerin monomer dönüşümünün, parçacık boyutunun ve moleküler ağırlığının azalmasına neden olmuştur.

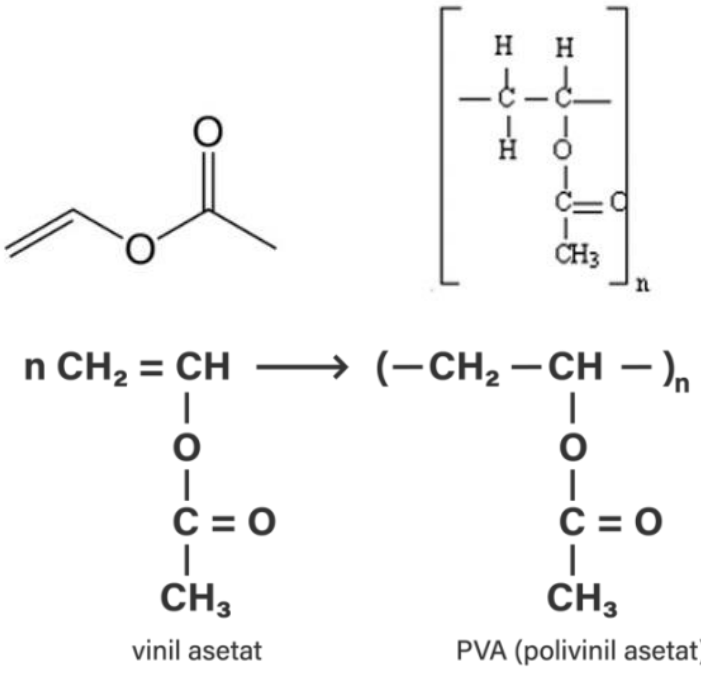
3
VİNİL ASETAT VE BÜTİL AKRİLATIN EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU

3.1 VAc ve BuA'ın Emülsiyon Kopolimerizasyonu Hakkında Genel Bilgi

VAc-ko-BuA kopolimeri sanayide önem taşıyan kopolimer latexlerdendir ve mimari kaplama sektöründe yaygın olarak kullanıldığı için kütle ve reolojik özellikleri büyük bir öneme sahiptir. Tanaka, Harada, Tokuhara ve Chujo, VAc ve BuAc'ın ilk kopolimerleşmesini 1969'da gerçekleştirmiştir [25].

3.1.1 Vinil Asetat Monomeri

Moleküler ağırlığı 86.09 g/mol olan, rengi olmayan bir monomerdir ve belirgin bir koku taşır. Sanayide önemli bir polimer olan polivinil asetatın öncül maddesidir ve çoğu endüstriyel ürünün kimyasal üretiminde kullanılır. Alken ve ester türleri için tipik reaksiyonları gerçekleştirir. Sanayide yaygın bir şekilde kullanılır ve ekonomik açıdan kritik bir kimyasaldır.

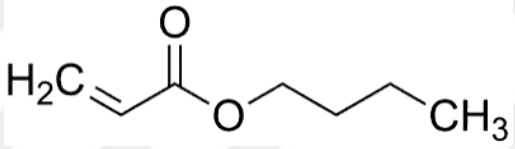


Şekil 3.1 Vinil asetat ve serbest radikal polimerizasyonu

VAc'ın en bilinen reaksiyonu serbest radikal polimerizasyonudur. Ek olarak, vinil asetat (VAc) polimeri, kütle, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon yöntemleriyle elde edilebilir. Asıl sonlanma basamağı orantısız sonlanmadır. Emülsiyon tipi, yapıştırıcılar için oldukça uygun bir formdur. PVAc, aynı zamanda PVA ve PVAc reçineleri için öncüdür. VAc ayrıca etilen ve vinil klorid ile ticari olarak kopolimerleşirken ikincil bir bileşen olarak görev alır. Ayrıca, VAc akrilik fiber üretimi için akrilonitrille kopolimerleştirilebilir.

3.1.2 Bütil Akrilat Monomeri

Molekül ağırlığı 128,17 g/mol dür. Su bazlı ve mimari boyalarda, emayelerde, yapıştırıcılarda, dolgularda, dolgu macunlarında ve tekstil kaplamalarda kullanılmak üzere homopolimerlerin ve kopolimerlerin üretiminde kullanılır. Keskin karakteristik bir kokuya sahiptir. Renksiz berrak sıvı formdadır. Suda çok az çözünür ve sudan daha az yoğundur. Bu özelliği sayesinde su üzerinde yüzey kayganlığı oluşturur.



Şekil 3.2 Bütil akrilat

Bütil Akrilat, geleneksel teknikler arasında blok, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilebilir. Polimerizasyon öncesi inhibitör uzaklaştırılmak zorunda değildir; istenirse, aşırı katalizör kullanımı inhibitörün etkisini ortadan kaldırılabilir. Ön polimerizasyonu önlemek adına, Bütil Akrilat inhibitörle muhafaza edilmelidir. Eğer güneş ışığından korunursa, ortalama oda sıcaklığında yaklaşık bir yıl süreyle depolanabilir [26]. Tablo 3.1'de Vinil Asetat ve Bütil Akrilatı'ın fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1 Vinil asetat ve bütil akrilat'ın fiziksel özellikleri

Molekül Formülü	**Vinil asetat** $C_4H_6O_2$	**Butil Akrilat** $C_7H_{12}O_2$
Molekül Kütlesi (g/mol)	86.09	128.17

Tablo 3.1 Vinil asetat ve bütil akrilat'ın fiziksel özellikleri (devamı)

Görünüşü	renksiz sıvı	renksiz sıvı
Yoğunluğu (g/cm^3)	0.934	0.898
Erime Noktası (°C)	-93	− 64
Viskozite (cP)	0.43	0.92
Kaynama Noktası (°C)	73	145
Suda Çözünürlüğü (g/100 ml; 20.0 °C)	2.3	0.1

3.2 Çeşitli Başlatıcılar Varlığında Emülsiyon Kopolimerizasyonu

Vinil asetat ve bütil akrilat'ın emülsiyon kopolimerizasyonunda, suda ya da yağda çözünen başlatıcılar kullanılır. Genellikle amonyum persülfat (APS) gibi suda çözünen başlatıcılar tercih edilir. Bu seçim, emülsiyonun stabilizasyonunu sağlayabilme yeteneğinden kaynaklanır Vinil Asetat ve Bütil Akrilat'ın persülfatla kopolimerleşmesinde, sülfat anyonu ve hidroksil serbest radikalleri, peroksidisülfatın parçalanması sonucunda meydana gelir. Çözünen monomerler ve reaksiyona geçen radikaller, su fazında polimerizasyonu başlatır [27].

Katı madde içeriği ve gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenen dönüşüm, arttıkça partikül çapı ve partikül sayısında bir artışa neden olur. Yükselen dönüşüm oranlarıyla birlikte molekül ağırlığında bir artış gözlemlenir.

Lateksin viskozitesindeki değişiklik, polimerizasyon koşullarına bağlıdır. Lateksin viskozitesi, polimerizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişir. Kopolimerlerin viskozitesini ölçmek için, Ubbelohde viskozimetresi kullanılır. Alternatif yöntemler olarak ozmometre (Mn) ve ışık saçılması (Mw) da kullanılabilir [1].

Ayfer Saraç ve Hüseyin Yıldırım, 2003 yılında yaptıkları araştırmada, loop reaktörde başlatıcı ve noniyonik emülgatörün etoksilasyon derecesinin vinil asetat-ko-bütilakrilat emülsiyon kopolimerizasyonuna etkisini araştırmışlardır. Monomer

bileşimi 85:15 olarak belirlenmiş ve emülgatör olarak etoksilasyon sayısı 10 ila 40 arasında değişiklik gösteren nonil fenolle sodyumdodesil benzo sülfonat'ını seçmişlerdir. Başlatıcının, kopolimerin fizikokimyasal yapısına olan etkilerini araştırmışlardır. Kopolimer viskozitesinin her iki başlatıcı da değişik etkileri olduğunu saptamışlardır. Amonyum Persülfat kullanıldığında artan etoksilasyon derecesiyle viskozitenin arttığını, Potasyum Persülfat kullanıldığındaysa etoksilasyon derecesinin yükselmesiyle viskozitenin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Aynı veriler, sayı ortalama molekül dağılımında da fark edilmiştir. İki başlatıcı kullanıldığında da ağırlık ortalama molekül ağırlığı dağılımı yükselen etoksilasyon sayısı ile birlikte yükselmiştir. Genellikle yüzey gerilimine yükselen etoksilasyon sayısının önemli bir katkısı olmadığı saptanmıştır [28].

2006'da Ayfer Saraç ve ekibinin yaptığı araştırmada, VAc-BuA kopolimerinin yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonunda Amol adlı yeni bir koruyucu kolloid kullanılmıştır. Monomerlerin oranı ve başlatıcının etkisi üzerinde durulmuştur. APS ve PPS olmak üzere iki farklı başlatıcı kullanılarak molekül ağırlığı, viskozite, tanecik boyutu, molekül ağırlık dağılımı analiz edilmiştir. Her iki başlatıcı kullanıldığında da lateksin fizikokimyasal özelliklerinin büyük bir çoğunluğunun neredeyse aynı olduğunu gözlemlemişlerdir. PPS başlatıcının kullanılması ile elde edilen VAc-BuA kopolimer latexlerde sayı ve ağırlık ortalama molekül ağırlığı değerlerinin fazla olduğu belirlenmiştir [29].

3.3 Çeşitli Emülgatörler Varlığında Emülsiyon Kopolimerizasyonu

Bildiğimiz gibi emülgatörler dört farklı grupta incelenirler. Elektriksel yüklerin varlığına ya da tipine göre anyonik, katyonik, non-iyonik ve amfoterik olarak adlandırılırlar.

2002'de Ayfer Saraç ve ekibinin gerçekleştirdiği çalışmada, Noniyonik emülgatörlerin etoksilasyon seviyesinin vinil asetatın yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonuna etkisi araştırılmıştır. Polivinilasetat lateksi, amonyum persülfat mevcudiyetinde 10 ila 50 etoksilasyonlu nonilfenol ve polivinil alkol (koruyucu kolloid) kullanılarak elde edilmiştir. Emülgatör miktarı stabil tutularak polimerizasyon ağırlık oranı değiştirilen veya ağırlık oranı stabil tutularak emülgatörün etoksilasyon derecesindeki değişikliğin etkisi, ortalama polimer molekül ağırlığı, lateksin yüzey gerilimi, nihai lateks viskozitesi, kuru filmdeki yüzey serbest enerji ve polimerin çapraz bağlanma derecesi üzerine araştırılmıştır.

Son lateksin viskozitesi, emülgatörün artan etoksilasyon sayısıyla azalmış, ortalama molekül ağırlığı ise artmıştır. Etoksilasyon sayısındaki artışın lateksin yüzey gerilimi veya lateks filminin serbest enerjisi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır [31].

1999'da yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün dağılım etkisi Sajidi ve Brooks'un yaptığı çalışmada analiz edilmiştir. Potasyum persülfat başlatıcı olarak, sodyum lauril sülfat ise emülgatör olarak seçilmiştir. Emülgatör ve başlatıcı yoğunluğu, monomer/su oranının reaksiyon hızına olan etkisini araştırmışlar. Bulunan sonuçlara göre parça sayısının $[SLS]^{0,54}$ ve $[PPS]^{0,39}$ ile orantılı olduğunu bulmuşlar. Fazla miktarda emülgatör ve monomer kullanıldığında tanecik sayısının monomer konsantrasyonuyla değişmediği, ancak düşük emülgatör konsantrasyonlarında monomer konsantrasyonunun artışıyla süregelen reaksiyonda parçacıkların birleştiği gözlemlenmiştir [32].

3.4 Çekirdek Kabuk Modeli

Çekirdek-kabuk polimerleri, önceden var olan bir polimer molekülüne ikinci monomerin katılmasıyla meydana gelen polimer türleridir. Son dönemlerde tercih edilen bir üretim modelidir. İki farklı tipi bulunmaktadır:

- Çekirdeği sert - kabuğı yumuşak

- Çekirdeği yumuşak - kabuğu sert

Ters Çekirdek Kabuk Prosesi olarak isimlendirilen bir başka yöntem daha bulunmaktadır. Bu proses, ikinci monomerin daha önceden meydana gelmiş bir polimer üzerinde polimerleşmesini içerir, fakat çekirdek kabuk polimerlerinde yalnızca çekirdek kısımlarını oluşturur. Her iki durumda da, polimerin final şekli , sistemdeki serbest enerji değişimi ile belirlenir.

$$\Delta G = \sum \gamma_i A_i - \gamma_0 A_0 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte γ_0: birleşmiş yüzeyler arası enerji; γ_i: ilgili yüzeyler arası enerji; A_0: suyun yüzeyler arası bölgesi, A_i: i'nci yeni yüzey arası bölgeyi gösterir. Burada Tg ve molar kütle faktörleri dikkate alınmamıştır.

Oluşan ilk polimerin yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve molar kütle kinetik etkilerinden dolayı, ikinci polimeri kendi yüzeyinde tutabilir. İstenilen morfolojiyi

elde etmek için, suda çözünürlüğü daha yüksek olan ikinci polimer kullanılabilir. Bu sistemde, ikinci polimerin suya daha dirençli olması tercih edilir.

Vinil Asetat ve ilgili komonomerler, çekirdek kabuk latekslerinin oluşumu üzerine yapılan araştırmalarda sınırlı bir şekilde kullanılmıştır. Bu durum, Vinil Asetat'ın düşük camsı geçiş sıcaklığı ve yüksek su çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. Özellikle Bütil Akrilat gibi diğer monomerlerle kıyaslandığında, Polivinil Asetat'ın lateks partiküllerinin yüzeyine göç etme eğiliminde olması dikkate alınır. Çoğu monomerin pratik polimerizasyon sıcaklığından daha düşük bir camsı geçiş sıcaklığı değerine sahip olması, Polivinil asetatın termodinamik açıdan en uygun konuma gitmesine yol açar.

Vandezande ve Rudin, vinil asetat merkezli çekirdek (seed) vinil-akrilik (kabuk) latekslerin üretimi için ters çekirdek kabuk prosesini kullanarak bir yöntem sunmuşlardır. Bu metod, polimerleşebilen yüzey aktif maddelerin kullanımını içerir ve VAc/BuA kopolimer latekslerinin hazırlanmasını içerir. Vinil Asetat monomeri, hidrofobik noniyonik bir başlatıcıyla lateks partikülü mevcudiyetinde polimerleştirilir [34].

VAc-BuA kopolimerizasyonunda, vinil asetat monomerinin yüksek çözünürlüğü nedeniyle polimerizasyonun sıvı fazda başladığı kabul edilir.
Bu sistemin işleyişinde, oligomerik radikallerin çökmesi belirli bir noktaya ulaştığında, sıvı ortamda meydana gelen radikaller monomerlere eklenir. Çöken oligomerik radikaller, emülgatör ve monomer adsorpsiyonu yapan küresel partiküllerin oluşumuna neden olur. Emülgatör, sıvı ortamda bulunan partiküllerin stabilitesini sağlar. Daha düşük çözünürlüğe sahip Bütil Akrilat monomerleri, şişmiş miseller içinde polimerizasyona dahil olur. Sıvı ortamdaki radikaller, şişmiş misellere giriş yapar ve polimerizasyona dahil olur. 100-1000 miselden yalnızca bir tanesi bir radikali yakalayıp polimer taneciği oluşturur. Diğerleri, monomerlerini verip polimer taneciklerini meydana getirir [35]. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ve Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM) ile çekirdek-kabuk kopolimerleri tanımlanabilir [3].

4
EMÜLSİYON POLİMERİZASYONUNA UYGULANABİLEN MATEMATİKSEL MODELLER

4.1 Graph 4.4.2

Grafik çizim programları, akademik çalışmalara önemli katkı sağlamaktadır. Yapılan araştırmaların bulgularını görsel olarak ifade etmek, uzun paragraflar yazmaktan daha etkilidir. Sonuçlarımızı profesyonel bir şekilde sunmak amacıyla Graph 4.4.2 çizim programını tercih ettik.

Graph, matematikçiler ya da koordinat sistemi kullanıcıları için özel olarak tasarlanmış ve 2001'de piyasaya çıkarılmış ücretsiz bir açık kaynak grafik çizim programıdır. Bu uygulama, matematiksel fonksiyonların grafiklerini çizmek için idealdir ve görselleştirme yapmak ve oluşturulan grafiği başka bir programa aktarmak için kullanılabilir. Ayrıca, fonksiyonlar üzerinde matematiksel hesaplamalar da gerçekleştirebilirsiniz.

- Standart, parametrik ve polar fonksiyonların grafiğini çizme
- Bir fonksiyona ait bölgeyi belirlemek için gölgelendirme yapma
- Sembolik şekilde bir fonksiyonun ilk türevini hesaplama ve elde edilen fonksiyonu çizme
- .bmp, .png, .jpeg, .emf, .svg veya .pdf dosya formatlarında kaydetme
- Animasyon özelliği sayesinde, bir sabitin değeri değiştiğinde fonksiyonun nasıl değiştiğini gösteren animasyonlar oluşturma gibi özelliklerin yanı sıra bir dizi başka işlem de gerçekleştirilebilir.

İlerleyen bölümlerde görüleceği üzere deneysel olarak elde edilen veriler Graph 4.4.2. programına aktarıldı ve grafikler elde edildi. Elde edilen grafiklerin denklemlerinden teorik hesaplamalar yapıldı. Teorik verilerle deneysel veriler kıyaslanıp aradaki hata payı hesaplandı.

4.2 VAc-ko-BuA Latekslere ait Belirlenen Bileşim Oranlarında Parçacık Boyutu, Polidispersite, Yüzey Gerilimi ve Zeta Potansiyel Değerleri Tahminleri için Program Yazımı

Bu hesaplamalara ek olarak başka bir proje üzerinde çalışıldı. Çalışmanın amacı, bir sistem oluşturup bu sistem sayesinde deneysel olarak ölçümleri alınmamış olan bir bileşimin ölçüm sonuçlarını hesaplama yapmadan tahmin edebilmek. Öncelikle proje için gereksinimler belirlendi. Nasıl bir tasarım kullanılması gerektiği, hangi kütüphanelerin kullanılacağı, hesaplamaların nasıl yapılacağı ve kaç tane fonksiyona ihtiyaç olacağı konusunda bir hazırlık yapıldı. Ardından proje adı belirlenip dosyalar oluşturuldu. Kullanılacak CSS kütüphanesi olan Bootstrap ve JavaScript kütüphanesi olan jQuery'i projeye dahil edildi.

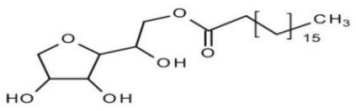
Tasarım kodlanmaya başlandı ve tablo ile kullanıcı girişleri için gerekli inputları yerleştirilip tasarım tamamlandı. Oluşturulan JavaScript dosyalarına Span ve Tween değerlerini göndererek hesaplama yapacak fonksiyonlar yazıldı. Hesaplama işlemlerini yapacak fonksiyonlar tamamlandıktan sonra kullanıcıdan alınan veriler JavaScript fonksiyonlarına iletilerek hesaplamalar gerçekleştirildi. Sonrasında elde edilen sonuçlar tablolara eklenerek proje tamamlandı.

Proje tamamlandıktan sonra alınan domainin DNS yönlendirmeleri sunucuya yönlendirerek işlemler tamamlandı. IntoDNS web sitesi üzerinden DNS yönlendirmelerinin başarılı olduğu kontrol edilip, proje kodları sunucuya yüklendi.

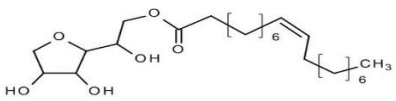
Bu veriler ışığında hazırlanan web sitesi: https://kimyaegitim.com/ olup tüm kullanıcılara açıktır. Bu web sitesine girildiğinde VAc-co-BuA monomer sistemine ait Span60-Tween60, Span60-Tween80 ve Span80-Tween80 gibi 3 farklı emülgatör çiftini içeren programda monomer oranlarını girerek, tahmini viskozite, tane boyutu, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeli değerleri elde edilebilecektir.

5
DENEYSEL SONUÇLAR

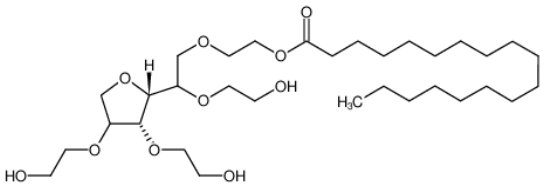
Uygun matematiksel modeli uygulamak için örnek olarak 2010 yılında Prof. Dr. Ayfer Saraç Danışmanlığında, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde Ülfet Akgün tarafından yapılan tezin deneysel verileri kullanılmıştır [36]. Deneysel çalışmada, vinil asetat-ko-bütil akrilat emülsiyon kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu sentezleme işlemi, yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyon prosesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üç farklı emülgatör bileşimi kullanılmıştır. Bu emülgatör çiftleri, HLB değerleri 13.42 ile 15.77 arasında değişen değerlerde 85:15 sabit vinil asetat:bütil akrilat monomer oranında kullanılmıştır. Ayrıca, N-metilol akrilamid (suda hazırlanan hacimce % 48'lik çözeltisi) koruyucu kolloid olarak ve potasyum persülfat başlatıcı olarak kullanılarak polimerizasyon ortamının pH'ını (pH=4-5) sodyum bikarbonat tamponu ile ayarlanmıştır. Reaksiyon, köpük kesici olarak Nopco V 1497 eşliğinde 70°C, karıştırma hızı 300 rpmde sabit olarak ve 210 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Ardından sentezlenen lateksler karakterize edilmiştir (Tablo 5.1).



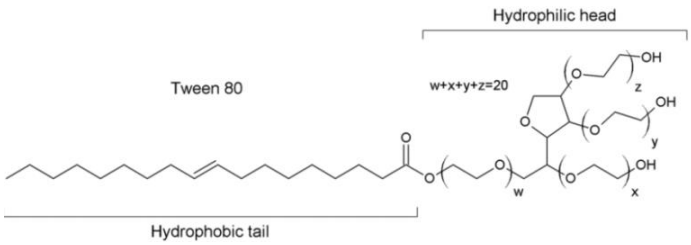
Şekil 5.1 SPAN 60: HLB değeri 4.3, Sorbitan monostearat noniyonik emülgatör



Şekil 5.2 SPAN 80**:** HLB değeri 4.7, Sorbitan monooleat noniyonik emülgatör



Şekil 5.3 TWEEN 60 (Polisorbat 60): HLB değeri 15.7, (polioksietilen 60) sorbitan monostearat noniyonik emülgatör



Şekil 5.4 TWEEN 80 (Polisorbat 80): HLB değeri 17.0, (polioksietilen 80) sorbitan monooleat noniyonik emülgatör

Tablo 5.1 Vinil Asetat ko-bütil akrilat 85:15 monomer oranında eldesi için örnek reçete [36]

Kullanılan Kimyasal	**% Ağırlık**	**Total Gram**
Vinil Asetat	37.15	297.20
Bütil Akrilat	6.56	52.48
Başlatıcı (APS)	0.24	1.92
Emülgatör I (Span 60 / Span 80)	1.80	14.4
Emülgatör II (Tween 60 / Span 80)	1.80	14.4
Koruyucu Kolloid (Amol)	1.88	15.04
(Nopco V-1497)	0.10	0.80
Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$)	0.12	0.96
Deionize su	50.35	402.0
Total	100.00	800.00

VAc-ko-BuA lateksler yukarıda belirtilen reçeteye göre gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonları ayrıntılı bir biçimde Ülfet Akgün'ün tezinde verilmiştir. Sentezlenen latekslerin gerekli ölçümleri alınmış ve sonuçlar aşağıdaki tabloda (Tablo 5.2) topluca gösterilmiştir.

Tablo 5.2 Emülgatör bileşimi, HLB değeri ve emülgatör çiftinin VAc-ko-BuA latekslerin viskozitesi, tanecik boyutu, tanecik boyut dağılımları, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeline etkileri [36]

Emülgatör Çifti	Bileşim (%)	HLB	Viskozite (cP)	Tanecik Boyutu (nm)	Tanecik Boyutu Dağılımı	Yüzey Gerilimi (mN/m) 26^0C	Zeta Potansiyel (mV) (-)
Span 60 - Tween 60	10:90	14.56	45.92	325.8	0.171	38.16	26.56
	15:85	13.99	41.87	319.3	0.090	37.02	22.09
	20:80	13.42	38.17	313.8	0.440	36.71	21.36
Span 60 - Tween 80	10:90	15.73	21.46	394.3	0.053	39.52	3.72
	15:85	15.09	46.36	280.2	0.081	38.78	14.57
	20:80	14.46	98.94	240.9	0.197	37.54	25.47
Span 80 - Tween 80	10:90	15.77	38.47	367.8	0.096	36.38	21.51
	15:85	15.15	39.63	279.0	0.059	37.18	22.67
	20:80	14.54	40.35	291.1	0.063	37.54	24.61
	25:75	13.93	44.38	287.2	0.180	36.38	21.51

Üç farklı emülgatör çiftinin farklı bileşimlerde emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Span 80 - Tween 80 emülgatör çiftinde ayrıca 25:75 emülgatör bileşiminde emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir Kararlı emülsiyon oluşturulurken HLB değerinin alt sınırını belirlemek amaçlanmıştır.

Her emülgatör çifti için toplam HLB değeri azaldıkça, Span 60-Tween 60 içeren VAc-ko-BuA lateksin Brookfield viskozitesinde azalma, diğerlerinde artış gözlenmekteyken, tane boyutunda ise azalma gözlemlenmiştir. Nihai latekslerin homojen tane boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda, farklı HLB değerlerine sahip emülgatörlerle elde edilen latekslerde, hidrofobiklik yani

düşük HLB değerli emülgatör oranının azalmasıyla birlikte kopolimer latekslerinin tanecik boyutunun arttığı, viskozitesinin düştüğü ve yüzey alanlarının azaldığı gözlemlenmiştir.

HLB = ~14.5 olan üç latex belirlenmiştir. Bu latexlerin tane boyutuna ve viskozitelerine bakılmıştır. HLB değeri olabildiğince sabit tutulmuş ve etkisi en aza indirilmiştir. Bu sayede emülgatör çiftlerinin ve emülgatör bileşimlerinin etkisinin daha net olarak anlaşılabilmesi amaçlanmıştır. I. emülgatör çifti olan SPAN 60 - TWEEN 60'ın 10:90 oranındaki % bileşiminde HLB değeri 14.56, II. emülgatör çifti olan SPAN 80 - TWEEN 80'in 20:80 oranındaki % bileşiminde HLB değeri 14.54, ve III. Emülgatör çifti olan SPAN 60 - TWEEN 80'in 20:80 oranındaki % bileşiminde HLB değeri 14.46 olarak belirlenmiş ve bu sonuçlar değerlendirilmiştir.

Latekslerin ortalama tanecik boyutu azaldıkça, polimer partiküllerinin toplam yüzey alanı artar. Bu artış, lateksin viskozitesinde artışa neden olur [37]. Dar tanecik boyutuna sahip latekslerin tane boyutu arttıkça, komşu tanecikler arasındaki ortalama uzaklık artar. Bu durumda, polimer tanelerinin başka tanelerle etkileşimi azalır ve sonunda lateksin viskozitesi azalır [20].

Emülgatör çiftinin etkisini incelemek için Tablo 5.2'ye baktığımızda her emülgatör çifti üç farklı bileşimde HLB arttıkça genelde viskozitenin azaldığını ve tane boyutunun arttığını görebiliriz. TWEEN 80'in bir kısmının ortama eklenmesiyle beraber lateks taneciklerinin oranında gözle görülür bir azalma olmuş ve nihai lateksin tanecik boyutu artmış. Bu etki 2. ve 3. emülgatör çiftlerinde ilk emülgatör çiftine kıyasla daha yüksek bir stabilite ve daha iyi kolloidal kararlılığa sahiptir. İki seride de HLB değerlerinin değişimi daha sınırlı bir aralıkta gerçekleşmiştir. 3. emülgatör çiftinde (Span 80 – Tween 80), diğer emülgatör çiftlerine kıyasla en yüksek HLB değerleriyle kopolimerler sentezlenmiştir. Bu seride en kararlı VAc-ko-BuA lateksleri gözlemlenmiştir. 3. emülgatör çiftinin Span 80'i içermesi ve % bileşiminin artması, latex parçacık sayısını artırmıştır ve çökme sürecini geciktirmiş; bu da son parçacık boyutunun azalmasına neden olmuştur.

6
SONUÇ

6.1 SPAN 60 – TWEEN 60 Emülgatör Çiftinin VAc-ko-BuA Latekslerine Ait Sonuçların Matematik Modellemesi

SPAN 60-TWEEN 60 çiftinin Vinil Asetat ko-Butil Akrilat lateksinin viskozitesi, parçacık boyutu, polidispersitesi, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeli üzerine etkisi Tablo 6.1'de özetlenmiştir.

Tablo 6.1 SPAN 60 - TWEEN 60 emülgatör çifti için VAc-ko-BuA latekslere ait parçacık boyutu, polidispersitesi, yüzey gerilimi, Zeta potansiyeli ve camsı sıcaklığı değerleri [36]

Emülgatör Çifti	Bileşim %	Dönüşüm %	HLB	PB (nm) PD	Viskozite (cP) 24^0C	Yüzey Gerilimi (mN/m) 26^0C	Zeta Potansiyel (mV)(-)
Span 60 – Tween 60	10:90	88.50	14.56	325.8 0.171	45.92	38.16	26.56
	15:85	91.97	13.99	319.3 0.090	41.87	37.02	22.09
	20:80	84.60	13.42	313.8 0.440	38.17	36.71	21.36

Deneyde kullanılan emülgatörlerin HLB değerleri;

SPAN 60 HLB: 4.3, TWEEN 60 HLB değeri: 15.7.

SPAN 60 – TWEEN 60 Emülgatör çiftinin 10:90 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri hesaplanması:

%10 Span 60 dan, %90 Tween 60 dan gelecek şekilde;

$$(4.3\ x\ 10)/100 = 0{,}43$$

$$(15.7\ x\ 90)/100 = 14.13$$

SPAN 60 – TWEEN 60 10:90 karışımı için HLB değeri = (0.43+14.13) = 14.56 olarak bulunur.

SPAN 60 – TWEEN 60 Emülgatör Çiftinin 15:85 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri hesaplanması:

$$(4.3\ x\ 15)/100 = 0.645$$

$$(15.7\ x\ 85)/100 = 13.345$$

SPAN 60 – TWEEN 60 15:85 karışımı için

$HLB\ değeri\ =\ (0.645 + 13.345) =\ 13.99$ olarak bulunur.

SPAN 60 – TWEEN 60 Emülgatör Çiftinin 20:80 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri hesaplanması:

$$(4.3\ x\ 20)/100\ =\ 0.86$$

$$(15.7\ x\ 80)/100 = 12.56$$

SPAN 60 – TWEEN 60 20:80 karışımı için

$HLB\ değeri\ =\ (0.86 + 12.56) =\ 13.42$ olarak bulunur.

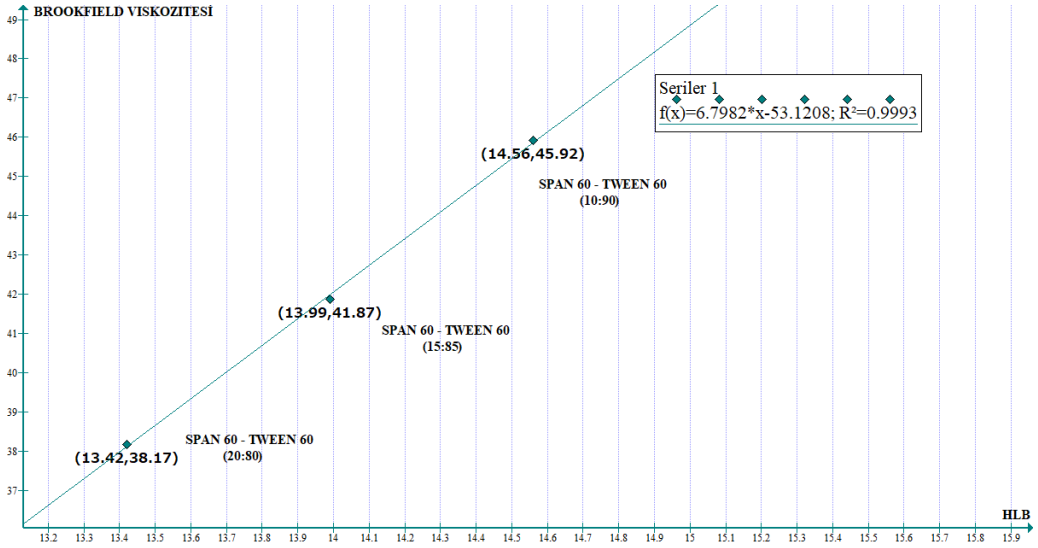
Span 60 – Tween 60 emülgatör çiftinin farklı bileşimlerinde hesaplanan HLB değerleri Tablo 6.2' de verilmiştir.

Tablo 6.2 SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinde değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi değerleri

SPAN 60 – TWEEN 60 % Bileşim	**HLB**	**Viskozite (cP) (24ºC)**
10:90	14.56	45.92
15:85	13.99	41.87
20:80	13.42	38.17
25:75*	**12.85***	**34.24***

*Bu değerler Graph 4.4.2'den elde edilen eşitliğe göre hesaplandı.

Tablo 6.2'deki Brookfield viskozitesi değerleri değişen HLB değerleri Graph 4.4.2 programında veri girişi yapıldı ve Şekil 6.1 elde edildi.



Şekil 6.1 VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi üzerine SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi

VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield Viskozitesi üzerine SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi Şekil 6.1 grafiğine göre:

$$y = 6.7982x - 53.1208 \qquad (6.1)$$

$$Brookfield\ Viskozitesi\ (cP) = 6.7982(HLB) - 53.1208$$

6.1 eşitliği elde edildi.

Deneysel olarak verisi brookfield viskozite değeri bulunmayan SPAN 60 – TWEEN 60 Emülgatör Çiftinin 25:75 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri hesaplanması:

$$(4.3\ x\ 25)/100 = 1.075$$

$$(15.7\ x\ 75)/100 = 11.775$$

SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin 25:75 % bileşimi için

$HLB\ değeri = (1.075 + 11.775) = 12.85$ olarak bulundu.

Bu değer Eşitlik 6.1'de yerine konulduğunda SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin 25:75 % bileşimi kullanılarak elde edilen VAc-ko-BuA lateksinin Brookfield viskozitesi 34.23607 cP olarak hesaplandı.

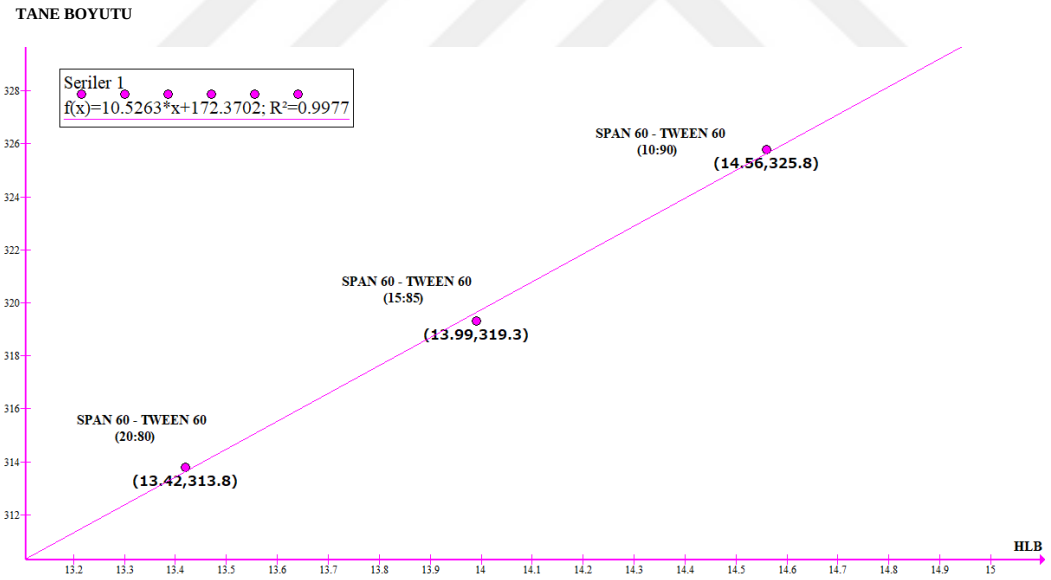
VAc-ko-BuA latekslerin SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin çalışılan % bileşiminde değişen HLB değerine karşılık tane boyutu değerleri Tablo 6.3'de verilmiştir.

Tablo 6.3 SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinde değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin tane boyutu değerleri

SPAN 60 – TWEEN 60 % Bileşim	HLB	Tane Boyutu (nm)
10:90	14.56	325.8
15:85	13.99	319.3
20:80	13.42	313.8
25:75*	**12.85***	**307.6***

*Bu değerler Graph 4.4.2'den elde edilen eşitliğe göre hesaplandı.

Tablo 6.3'deki latekslerin tanecik boyutu değerleri emülgatör çiftine ait değişen HLB değerlerine karşı Graph 4.4.2 programında veri girişi yapıldı ve Şekil 6.2 elde edildi.



Şekil 6.2 VAc-ko-BuA latekslerin tane boyutuna SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi

VAc-ko-BuA latekslerin tanecik boyutu üzerine SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi Şekil 6.2 grafiğine göre:

$$y = 10.5263\,x + 172.3702 \qquad (6.2)$$

$$Tanecik\ Boyutu\ (nm) = 10.5263.(HLB) + 172.3702$$

6.2 eşitliği elde edildi.

Deneysel olarak tanecik boyutu verisi bulunmayan SPAN 60 – TWEEN 60 Emülgatör Çiftinin 25:75 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri 12.85 Eşitlik 6.2'de yerine konulduğunda SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin 20:80 % bileşimi kullanılarak elde edilen VAc-ko-BuA lateksinin tanecik boyutu 307.633 nm olarak hesaplandı.

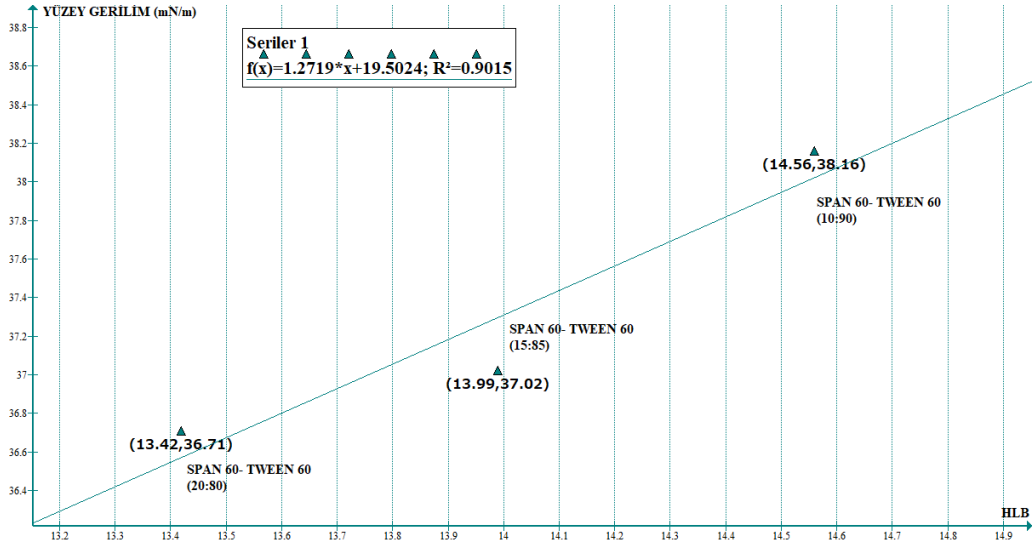
Şekil 6.1 ve 6.2'ye göre SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin sonuçları incelendi. Artan HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerinin Brookfield Viskozitesinin ve tanecik boyutunun arttığı görülmektedir. Daha detaylı incelediğinde artan TWEEN 60 % bileşimi viskozite ve HLB değeri ile doğru orantılıdır. Yani TWEEN 60'ın emülgatör çifti içinde yüzdece artması emülgatör çiftinin HLB değeri artarken, VAc-ko-BuA lateksinin viskozitesi ve tanecik boyutu artmıştır. Emülgatör çiftinde SPAN 60 oranı arttıkça HLB değeri düşerken VAc-ko-BuA latekslerinin Brookfield viskozitesi ve tanecik boyutu azalmıştır.

Bir diğer özellik olarak yüzey gerilimini incelendi. Yukarıda hesaplanan HLB değerleri burada da kullanıldı. Deneysel sonuçlardan elde edilen verileri ve hesaplanan HLB değerleri Tablo 6.4'e aktarıldı. Tablodaki veriler Graph 4.4.2. programına girildi ve grafiğe aktarıldı (Şekil 6.3). Değişen HLB değerinin yüzey gerilimi üzerine etkisi gözlemlendi.

Tablo 6.4 SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çifti için değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi değerleri

SPAN 60 – TWEEN 60 % Bileşim	**HLB**	**Yüzey Gerilimi (mN/m)**
10:90	14.56	38.16
15:85	13.99	37.02
20:80	13.42	36.71
25:75*	**12.85***	**35.85***

*Bu değerler Graph 4.4.2'den elde edilen eşitliğe göre hesaplandı.



Şekil 6.3 VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi üzerine SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi

SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin HLB değeri arttıkça oluşan lateksin yüzey geriliminin arttığını görebiliyoruz. Bununla beraber artan TWEEN 60 konsantrasyonuyla da doğru orantılı bir şekilde yüzey geriliminin arttığını söyleyebiliriz. SPAN 60'ın yüzde konsantrasyonuyla ise tam tersi bir etki göstermiştir. SPAN 60 konsantrasyonu azaldıkça yüzey gerilimi artmıştır. Bu grafikten elde edilen denklemde 25:75 konsantrasyonu için hesaplama yapılırsa: Daha önceki hesaplamalardan 25:75 konsantrasyonuna ait HLB değeri 12.85 olarak alınır.

$$y = 1.2719x + 19.5024 \quad (6.7)$$

x = 12.85 değeri Eşitlik 6.7'de yerine konulur.

$$Yüzey\ Gerilimi\ (mN/m) = 1{,}2719.(HLB) + 19{,}5024$$

$$y = 1.2719(12.85) + 19.5024$$

y = 35.8463 mN/m olarak yüzey gerilimi bulunur.

Grafiğe göre incelendiğinde bulanacak değerin 20:80'e göre azalacağı tahmin edilebilir. Bulunan sonuç bunu destekler.

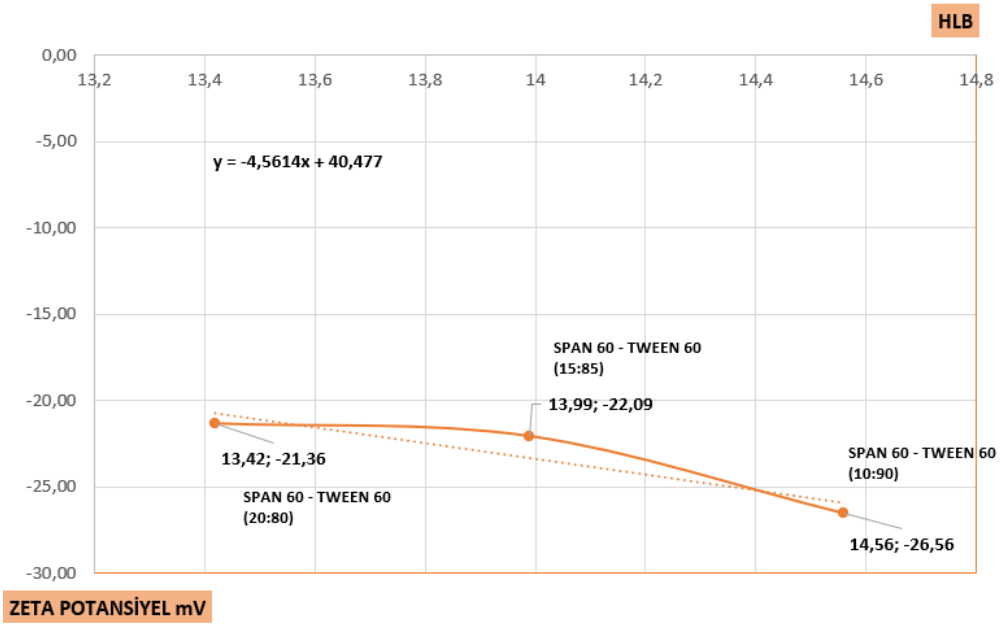
Bir de SPAN 60 - TWEEN 60 emülgatör çiftinin HLB değerinin Zeta Potansiyel yani yüzey yükü üzerine etkisi incelendi. Deneysel sonuçlardan elde edilen veriler ve hesaplanan HLB değerleri Tablo 6.5'e aktarıldı.

Tablo 6.5 SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinde değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin Zeta Potansiyeli değerleri

SPAN 60 – TWEEN 60 % Bileşim	**HLB**	**Zeta Potansiyeli (mV)**
10:90	14.56	-26.56
15:85	13.99	-22.09
20:80	13.42	-21.36
25:75*	**12.85***	**-18.14***

*Bu değerler Graph 4.4.2'den elde edilen eşitliğe göre hesaplandı.

Tablo 6.5'deki veriler Graph 4.4.2. programına girildi ve grafiğe aktarıldı. Elde edilen grafik aşağıda Şekil 6.4'deki gibidir.



Şekil 6.4 VAc-ko-BuA latekslerin Zeta potansiyeli üzerine SPAN 60 – TWEEN 60 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi

Yüzey gerilimi üzerine etkisinden farklı bir etki olduğu söylenebilir. Burada ise artan TWEEN 60 konsantrasyonuyla ters orantılı bir şekilde Zeta potansiyelinin azaldığı söylenebilir. SPAN 60'ın yüzde konsantrasyonuyla ise tam tersi bir etki olduğunu azalan SPAN 60 konsantrasyonunun Zeta potansiyelini azalttığı görülür.

HLB değerine bakıldığında ise yine artan HLB değeri ile Zeta potansiyelinin azaldığı gözlemlenir. 25:75 konsantrasyonu için hesap yapıldığında;

$$y = -4.5614x + 40.4774 \quad (6.8)$$

$$Zeta\ Potansiyel\ (mV) = -4.5614(HLB) + 40.4774$$

Eşitlik 6.8'de x = 12.85 yerine konulsun.

$$y = -4.5614(12.85) + 40.4774$$

y = **-** 18.13659 mV olarak Zeta potansiyeli hesaplanır. Yine beklenen bir sonuç elde edilir.

6.2. SPAN 60 – TWEEN 80 Emülgatör Çiftinin VAc-ko-BuA Latekslerine Ait Sonuçların Matematik Modellemesi

SPAN 60-TWEEN 80 emülgatör çiftinin VAc-ko-BuA lateksinin viskozitesi, parçacık boyutu, polidispersitesi yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeli üzerine etkisi Tablo 6.6'da özetlenmiştir.

Tablo 6.6 SPAN 60 - TWEEN 80 emülgatör çifti için VAc-ko-BuA latekslere ait parçacık boyutu, polidispersitesi, Brookfield viskozitesi, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeli değerleri [36]

Emülgatör Çifti	Bileşim %	Dönüşüm %	HLB	PB (nm) PD	Viskozite (cP) 24^0C	Yüzey Gerilimi (mN/m) 26^0C	Zeta Potansiyeli (mV)
Span 60 – Tween 80	10:90	58.60	15.73	394.3 0.053	21.455	39.52	-3.72
	15:85	87	15.09	280.2 0.081	46.355	38.78	-14.57
	20:80	57.17	14.46	240.9 0.197	98.936	37.54	-25.47

İkinci emülgatör çifti olan SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin 10:90 olan karışım oranına ait HLB değeri verilen yüzdeliklerle hesaplandı.

SPAN 60 – TWEEN 80 Emülgatör çiftinin 10:90 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri hesaplanması:

SPAN 60 HLB: 4.3 TWEEN 80 HLB değeri: 17.0

%10 SPAN 60 dan %90 TWEEN 80 dan gelecek şekilde;

$$(4.3\ x\ 10)/100 = 0{,}43$$

$$(17.0\ x\ 90)/100 = 15{,}3$$

SPAN 60 – TWEEN 80 10:90 karışımı için

$HLB\ değeri = (0.43 + 15.3) = 15.73$ olarak bulunur.

SPAN 60 – TWEEN 80 Emülgatör çiftinin 15:85 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri hesaplanması:

%15 SPAN 60 dan %85 TWEEN 80 den gelecek şekilde

$$(4.3\ x\ 15)/100 = 0{,}645$$

$$(17.0\ x\ 85)/100 = 14{,}45$$

SPAN 60 – TWEEN 80 15:85 karışımı için

$HLB\ değeri = (0.645 + 14.45) = 15.095$ olarak bulunur.

SPAN 60 – TWEEN 80 Emülgatör çiftinin 20:80 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri hesaplanması:

%20 SPAN 60 dan %80 TWEEN 80 den gelecek şekilde

$$(4.3\ x\ 20)/100 = 0.86$$

$$(17.0\ x\ 80)/100 = 13.6$$

SPAN 60 – TWEEN 80 20:80 karışımı için

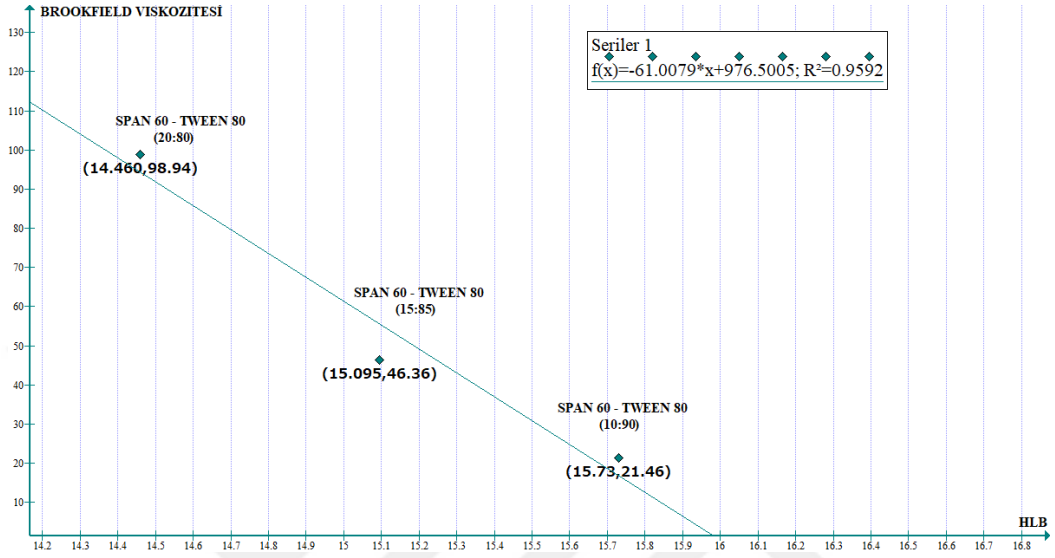
$HLB\ değeri = (0.86 + 13.6) = 14.46$ olarak bulunur.

Tablo 6.7 SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi değerleri

SPAN 60 – TWEEN 80 % Bileşim	**HLB**	**Viskozite (cP) (24ºC)**
10:90	15.73	21.455
15:85	15.09	46.355
20:80	14.46	98.936
25:75*	**13.82***	**133,066***

*Bu değerler Graph 4.4.2'den elde edilen eşitliğe göre hesaplandı.

Elde edilen HLB değerleri ve ölçülen deneysel sonuçlar tabloya aktarıldı. Bu değerler Graph 4.4.2. programına girilerek aşağıdaki grafik elde edildi.



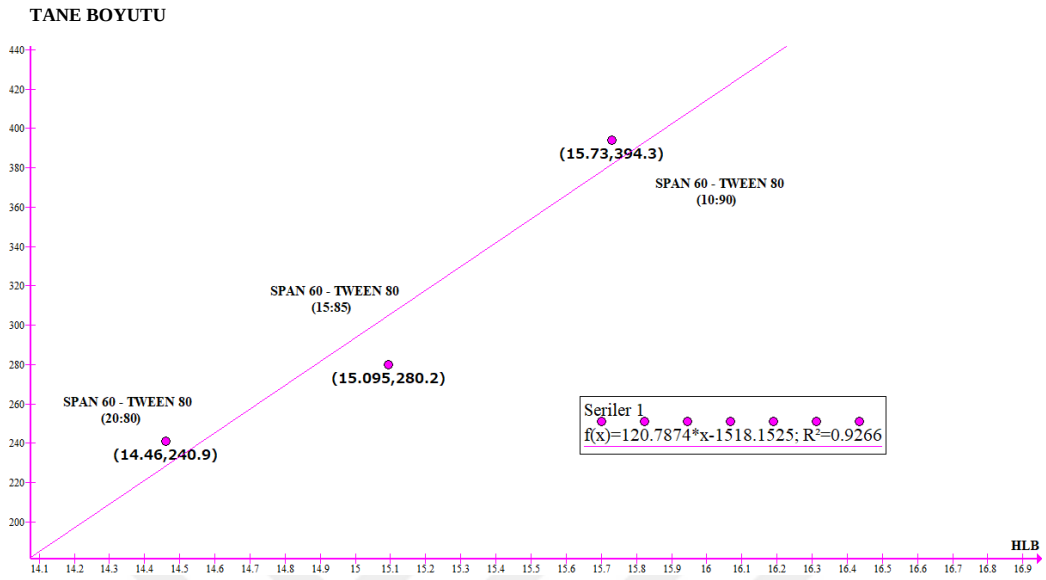
Şekil 6.5 VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi üzerine SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi

Emülgatör çifti ve oranları aynı olduğu için hesaplanan aynı HLB değerleri ile deneysel olarak ölçülen tane boyutu değerleri de tabloya aktarıldı. (Tablo 6.8)

Tablo 6.8 SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin tane boyutu değerleri

SPAN 60 – TWEEN 80 % Bileşim	**HLB**	**Tanecik Boyutu (nm)**
10:90	15.73	394.3
15:85	15.09	280.2
20:80	14.46	240.9
25:75*	**13.82***	**151.73***

*Bu değerler Graph 4.4.2'den elde edilen eşitliğe göre hesaplandı. Tablo 6.8'deki veriler Graph 4.4.2. programına girildi ve aşağıdaki Şekil 6.6 grafiği elde edildi.



Şekil 6.6 SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin VAc-ko-BuA latekslerin tanecik boyutunun üzerine etkisi

Aynı şekilde SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çifti incelendiğinde Şekil 6.5' de bu sefer artan TWEEN 80 % bileşimiyle Brookfield viskozitesinde ters orantılı olarak bir azalma görülmüş. Artan SPAN 60 % bileşimi Brookfield viskozitesini arttırmış. TWEEN 80 % bileşimi arttıkça HLB değerinde artış görülmüş. SPAN 60 % bileşiminin artmasıyla HLB değeri azalmış. Şekil 6.6'e baktığımızda ise tam tersi durumu görüyoruz. TWEEN 80 % bileşiminin artmasıyla doğru orantılı şekilde tane boyutu da artmış. Grafiklerden elde edilen denklemlerden yola çıkarak 25:75 emülgatör bileşim oranı için hesaplama yapılırsa öncelikle bu karışım oranına ait HLB değerlerinin hesaplanması gerekir. Aynı yöntem kullanılmıştır.

25:75 karışım oranı SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin HLB değeri:

%25 SPAN 60 dan, %75 TWEEN 80 den gelecek şekilde;

$$(4.3\ x\ 25)/100\ =\ 1{,}075$$

$$(17.0\ x\ 75)/100 = 12{,}75$$

SPAN 60 – TWEEN 80 25:75 karışımı için

$HLB\ değeri\ =\ (1.075 + 12.75) = 13.825$ olarak bulunur.

Denklemlerde yerine konulduğunda;

$$f(x) = -61.0079x + 976.5005 \quad (6.3)$$

$$Brookfield\ Viskozitesi\ (cP)\ =\ -61.0079(HLB)\ + 976.5005$$

Eşitlik 6.3' de x=13.825 yerine konulduğunda

$$y =\ -61.0079.\,(13.825)\ +\ 976.5005$$

$$y = 133.066\ cP$$

Brookfield Viskozitesi 133.066 cP olarak bulunur.

$$f(x) = 120.7874x - 1518.1525 \quad (6.4)$$

$$Tanecik\ Boyutu\ (nm)\ =\ 120.7874(HLB) - 1518.1525$$

Eşitlik 6.4'de x=13.825 yerine konulduğunda

$$y = 120.7874(13.825) - 1518.1525$$

$$y =\ 151.733\ nm$$

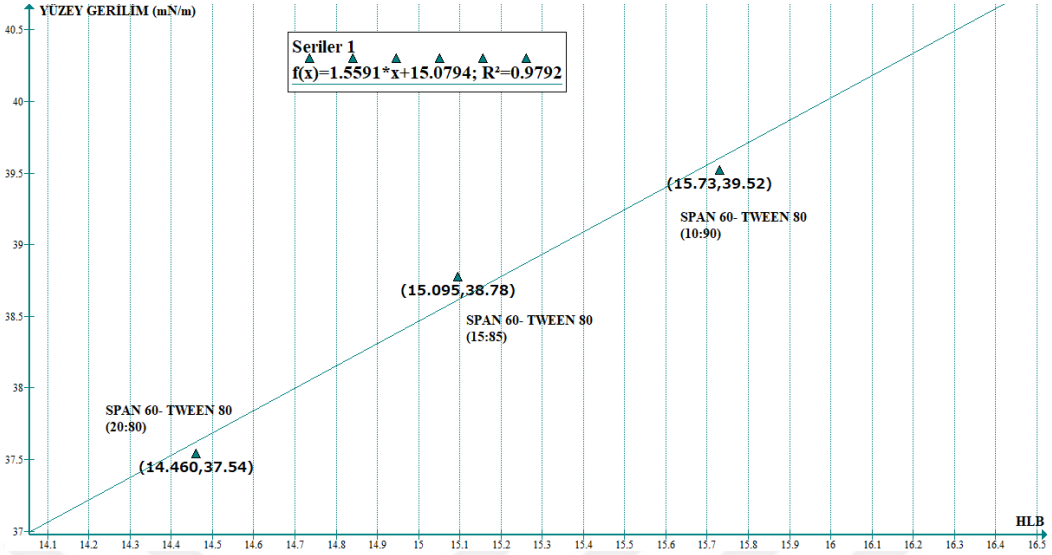
Tanecik Boyutu 151.733 nm olarak bulunur.

SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin VAc-ko-BuA lateksin yüzey gerilimi üzerine etkisi, hesaplanan HLB değerleri burada da kullanıldı. Deneysel sonuçlardan elde edilen verileri ve hesaplanan HLB değerleri Tablo 6.9'a aktarıldı. Tablodaki veriler Graph 4.4.2. programına girildi ve grafiğe aktarıldı (Şekil 6.7). Değişen HLB değerinin latekselin yüzey gerilimi üzerine etkisi gözlemlendi.

Tablo 6.9 SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi değerleri

SPAN 60 – TWEEN 80 % Bileşim	**HLB**	**Yüzey Gerilimi (mN/m)**
10:90	15.730	39.52
15:85	15.095	38.78
20:80	14.460	37.54
25:75*	**13.82***	**36.63***

*Bu değerler Graph 4.4.2'den elde edilen eşitliğe göre hesaplandı.



Şekil 6.7 VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi üzerine SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi

Bu grafik doğrusal bir grafiktir. Yani artan HLB değeri ile yüzey geriliminin arttığı söylenebilir. Artan SPAN 60 yüzde konsantrasyonunun etkisiyle yüzey geriliminin azaldığı, Artan Tween 80 yüzde konsantrasyonunun etkisiyle ise yüzey geriliminin arttığı gözlemlenir.

Yine daha önce yapılan hesaplamalardan 25:75 konsantrasyonuna ait HLB değerini x= 13.825 olarak alınır.

$$y = 1.5591x + 15.0794 \qquad (6.9)$$

$$Yüzey\ Gerilimi\ (mN/m) = 1.5591.(HLB) + 15.0794$$

Eşitlik 6.9'da x = 13.825 yerine konulduğunda

$$y = 1.5591(13.825) + 15.0794$$

Yüzey gerilimi y = 36.6334 mN/m olarak bulunur.

Artan SPAN 60 ve azalan TWEEN 80 yüzde konsantrasyonuna göre beklenen bir sonuç elde edildi. Zeta potansiyeli üzerine etkisini incelemek için grafik oluşturuldu.

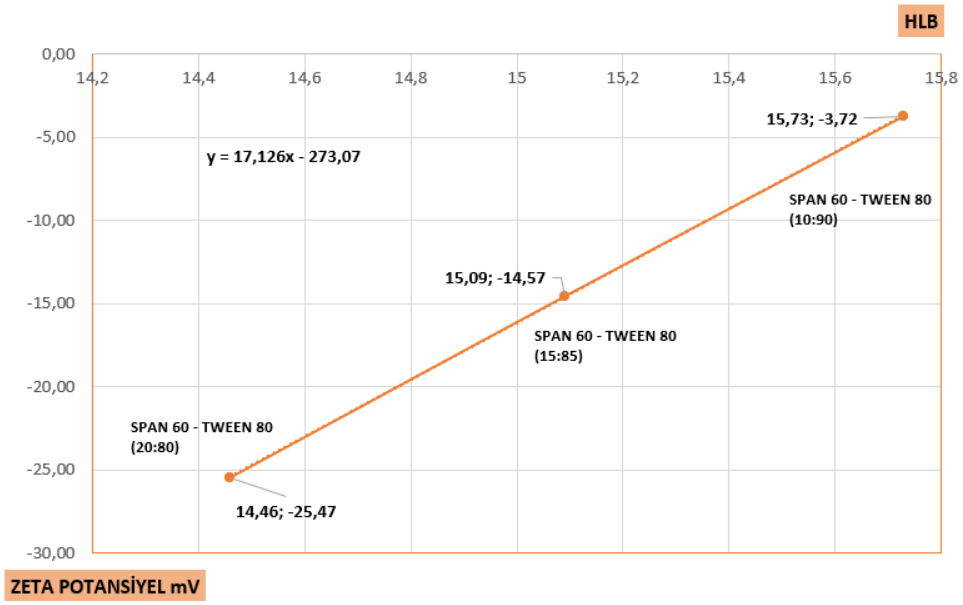
Öncelikle hesaplanan HLB değerleri ve deneysel olarak elde edilen Zeta Potansiyel değerleri Tablo 6.10'a aktarıldı.

Tablo 6.10 SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin Zeta potansiyeli değerleri

SPAN 60 – TWEEN 80 % Bileşim	**HLB**	**Zeta Potansiyeli (mV)**
10:90	15.73	-3.72
15:85	15.09	-14.57
20:80	14.46	-25.47
25:75*	**13.82***	**-36.30***

*Bu değerler Graph 4.4.2'den elde edilen eşitliğe göre hesaplandı.

Tablodaki veriler Graph 4.4.2. programına girildi ve grafiğe aktarıldı. Elde edilen grafik Şekil 6.8'de gösterilmiştir.



Şekil 6.8 VAc-ko-BuA latekslerin Zeta potansiyeli üzerine SPAN 60 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi

Burada artan HLB değerinin Zeta potansiyelini arttırdığı gözlemlendi. Azalan SPAN 60 ve artan TWEEN 80 yüzde konsantrasyonuyla Zeta potansiyelinin arttığı söylenebilir. SPAN 60 yüzde konsantrasyonu arttırılıp TWEEN 80 yüzde

konsantrasyonu azaltıldığı 25:75 konsantrasyonu için hesaplama yapıldı. Grafiğe bakıldığında elde edilecek değerin 20:80 konsantrasyonunda elde edilen veriden düşük olacağını yani 25,47 den daha düşük bir değer olacağı öngörülebilir. 25:75 konsantrasyonu için varsayılan HLB değeri x = 13.825 Eşitlik 6.10'da yerine konulur.

$$y = 17.126x - 273.07 \quad (6.10)$$

$$Zeta\ Potansiyel\ (mV) = 17.126.(HLB) - 273.07$$

$$x = 13.825$$

$$y = 17.126(13.825) - 273.07$$

Zeta potansiyeli, y = -36.30305 mV olarak bulunur.

6.3 SPAN 80 - TWEEN 80 Emülgatör Çiftinin VAc-ko-BuA Latekslerine Ait Sonuçlarının Matematik Modellemesi

SPAN 80-TWEEN 80 emülgatör çiftine ait Vinil Asetat ko-Butil Akrilat lateksinin viskozitesi, parçacık boyutu, polidispersitesi, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeli üzerine etkisi Tablo 6.11'de özetlenmiştir.

Tablo 6.11 SPAN 80 - TWEEN 80 emülgatör çifti için VAc-ko-BuA latekslere ait parçacık boyutu, polidispersitesi, Brookfield viskozitesi, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyeli değerleri [36]

Emülgatör Çifti	Bileşim %	Dönüşüm %	HLB	PB(nm) PD	Viskozite (cP) 24^0C	Yüzey Gerilimi (mN/m) 26^0C	Zeta Potansiyeli (mV)
Span 80 – Tween 80	10:90	71.02	15.770	367.8 0.096	38.47	36.38	-21.51
	15:85	79.30	15.155	279.0 0.063	39.63	37.18	-22.67
	20:80	80.22	14.540	291.1 0.059	40.35	37.54	-24.61
	25:75	56.00	13.930	287.2 0.180	44.35	38.01	-27.79

SPAN 80 – TWEEN 80 Emülgatör çiftinin 10:90 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri hesaplanması:

SPAN 80 HLB: 4.7 TWEEN 80 HLB değeri: 17.0

%10 SPAN 80 dan %90 TWEEN 80 den gelecek şekilde;

$$(4.7\ x\ 10)/100 = 0.47$$

$$(17.0\ x\ 90)/100 = 15.3$$

SPAN 80 – TWEEN 80 10:90 karışımı için

$HLB\ değeri = (0.47 + 15.3) = 15.77$ olarak bulunur.

SPAN 80 – TWEEN 80 Emülgatör çiftinin 15:85 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri hesaplanması:

Aynı şekilde diğer karışım oranları için de hesap yapıldı.

15:85 karışım oranları SPAN80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin HLB değeri:

%15 SPAN 80 dan %85 TWEEN 80'den gelecek şekilde

$$(4.7\ x\ 15)/100 = 0.705$$

$$(17.0\ x\ 85)/100 = 14.45$$

SPAN 80 – TWEEN 80 15:85 karışımı için

$HLB\ değeri = (0.705 + 14.45) = 15.155$ olarak bulunur.

SPAN 80 – TWEEN 80 Emülgatör çiftinin 20:80 % bileşim oranına ait emülgatör çiftinin HLB değeri hesaplanması:

20:80 karışım oranları SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin HLB değeri:

%20 SPAN 80 dan %80 TWEEN 80'den gelecek şekilde

$$(4.7\ x\ 20)/100 = 0.94$$

$$(17.0\ x\ 80)/100 = 13.6$$

SPAN 80 – TWEEN 80 20:80 karışımı için

$HLB\ değeri = (0.94 + 13.6) = 14.54$ olarak bulunur.

Son emülgatör çiftinde 25:75 karışım oranı için de ölçüm alınmıştı. Onun için de HLB değeri hesaplanırsa:

%25 SPAN 80 dan %75 TWEEN 80 den gelecek şekilde

$$(4.7\ x\ 25)/100 = 1.175$$

$$(17.0\ x\ 75)/100 = 12.75$$

SPAN 80 – TWEEN 80 25:75 karışımı için

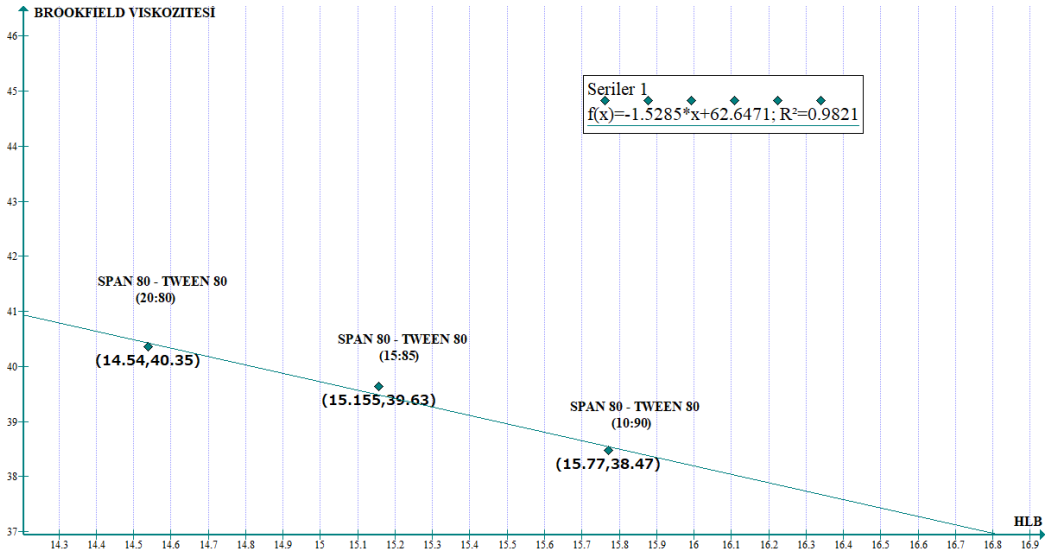
$HLB\ değeri\ =\ (1.175 + 12.75) = 13.925$ olarak bulunur.

Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen sonuçlar ve deneysel veriler aşağıdaki Tablo 6.12'ye aktarıldı.

Tablo 6.12 SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi değerler

Span 80 – Tween 80 % Bileşim	**HLB**	**Viskozite (cP) (24ºC)**
10:90	15.77	38.47
15:85	15.15	39.63
20:80	14.54	40.35
25:75	13.92	44.38
25:75*	**13.92***	**41.36***

Tablo 6.12'deki veriler Graph 4.4.2. programına aktarıldı ve Şekil 6.9 grafiği elde ettik.



Şekil 6.9 VAc-ko-BuA latekslerin Brookfield viskozitesi üzerine SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi

25:75 bileşimi için HLB değeri 13.925 olarak bulunmuştu. Bu değerler grafiklerden elde edilen denklemlerde yerine konulduğunda;

$$f(x) = -1.5285x + 62.6471 \quad (6.11)$$

$$Brookfield\ Viskozitesi\ (cP)\ =\ -1.5285.\ (HLB)\ +62.6471$$

Eşitlik 6.11'de x=13.925 yerine konulduğunda

$$y = -1.5285.\ (13.925)\ +\ 62.6471$$

$$y = 41.36\ cP$$

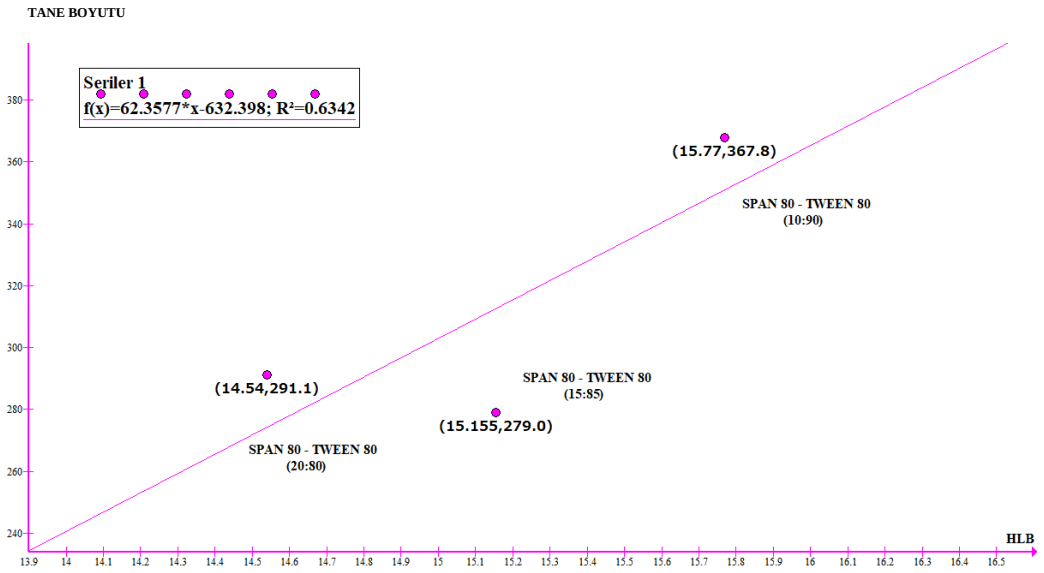
Brookfield viskozitesi 41.36 cP olarak bulunur.

Emülgatör çifti ve oranları aynı olduğu için hesaplanan aynı HLB değerleri ile deneysel olarak ölçülen tane boyutu değerleri Tablo 6.13'e aktarıldı.

Tablo 6.13 SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık tane boyutu değerleri

SPAN 80 – TWEEN 80 % Bileşim	**HLB**	**Tanecik Boyutu (nm)**
10:90	15.77	367.8
15:85	15.15	279.0
20:80	14.54	291.1
25:75	13.92	287.2
25:75*	13.92*	235.93*

Tablo 6.13'deki veriler Graph 4.4.2. programına aktarıldı ve Şekil 6.10'daki grafik elde edildi.



Şekil 6.10 VAc-ko-BuA latekslerin tane boyutu üzerine SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi

Tanecik boyutu için;

$$f(x) = 62.3577x - 632.398 \qquad (6.12)$$

$$Tanecik\ Boyutu\ (nm)\ =\ 62.3577.\ (HLB)\ -\ 632.398$$

Eşitlik 6.6'da x=13.925 yerine konulduğunda

$$y = 62.3577.\ (13{,}925)\ -\ 632.398$$

$$y =\ 235.93\ nm$$

Tanecik boyutu 235.93 nm olarak elde edilir.

Deneysel olarak bulunan veriler; Broofield viskozitesi = 44.38 cP, Tane boyutu= 287.2 nm şeklindedir.

% Hata (viskozite için) =(|Deneysel – Teorik| / Teorik) x100

% Hata= (|44.38 – 41.36| / 41.36) x 100

% Hata= 7.30

% Hata (tane boyutu için)=(|Deneysel – Teorik| / Teorik) x100

% Hata= (|287.2-235.93|/ 235.93) x 100

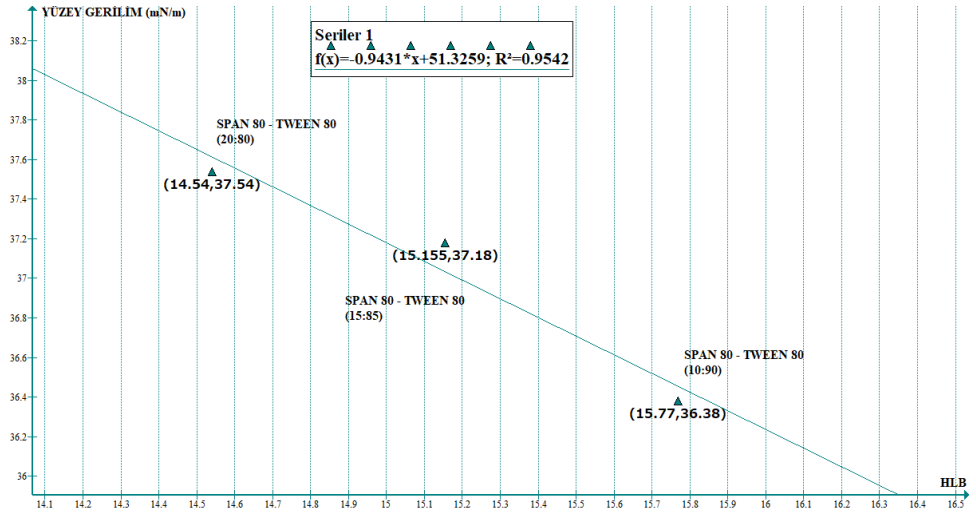
% Hata= 21.73

Bulunan değerler arasındaki farklılığın sebepleri deneysel ortamda yapılmış olabilecek olan yanlışlıklar olabilir. Tasarlanan hiçbir alet hatasız yani yüzde yüz doğrulukla ölçüm yapamaz. Ufak da olsa hata yapma payı vardır. Bu nedenle ölçüm aletinden kaynaklanmış olabilir. Ölçümün doğasında olan hatalardan kaynaklanabilir. Bunlar ayıklanması çok zor olan hatalardır. Kişiden kaynaklı olabilir. Bulunan değerlerin yuvarlanmasından kaynaklanan hatalar olmuş olabilir.

Tablo 6.14 SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi değerleri

SPAN 80 – TWEEN 80 % Bileşim	**HLB**	**Yüzey Gerilimi (mN/m)**
10:90	15.770	36.38
15:85	15.155	37.18
20:80	14.540	37.54
25:75	13.930	38.01
25:75*	**13.93***	**38.19***

Tablodaki veriler Graph 4.4.2. programına girildi ve grafiğe aktarıldı.



Şekil 6.11 VAc-ko-BuA latekslerin yüzey gerilimi üzerine SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerlerinin etkisi

Artan HLB değeri ile lateksin yüzey geriliminin azaldığı söylenebilir. Bununla beraber artan TWEEN 80 ve azalan SPAN 80 yüzde konsantrasyonu ile de lateksin

yüzey geriliminin azaldığı söylenebilir. Daha önceki hesaplamalardan 25:75 konsantrasyonu için HLB değeri 13.925 olarak alınır.

$$y = -0.9431x + 51.3259 \quad (6.13)$$

$$Yüzey\ Gerilimi(mN/m) = -0.9431.(HLB) + 51.3259$$

x = 13.925 değeri Eşitlik 6.13'de yerine konulur.

$$y = -0.9431(13.925) + 51.3259$$

Yüzey gerilimi y = 38.1932 mN/m olarak bulunur. Deneysel olarak elde edilen sonuç 38.01 mN/m 'dir. Bakıldığı zaman değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülür. Yüzde hata hesabı yapılırsa;

% Hata =(|Deneysel – Teorik| / Teorik) x100

% Hata = (|38.01 – 38.1932 | / 38.1932) x 100

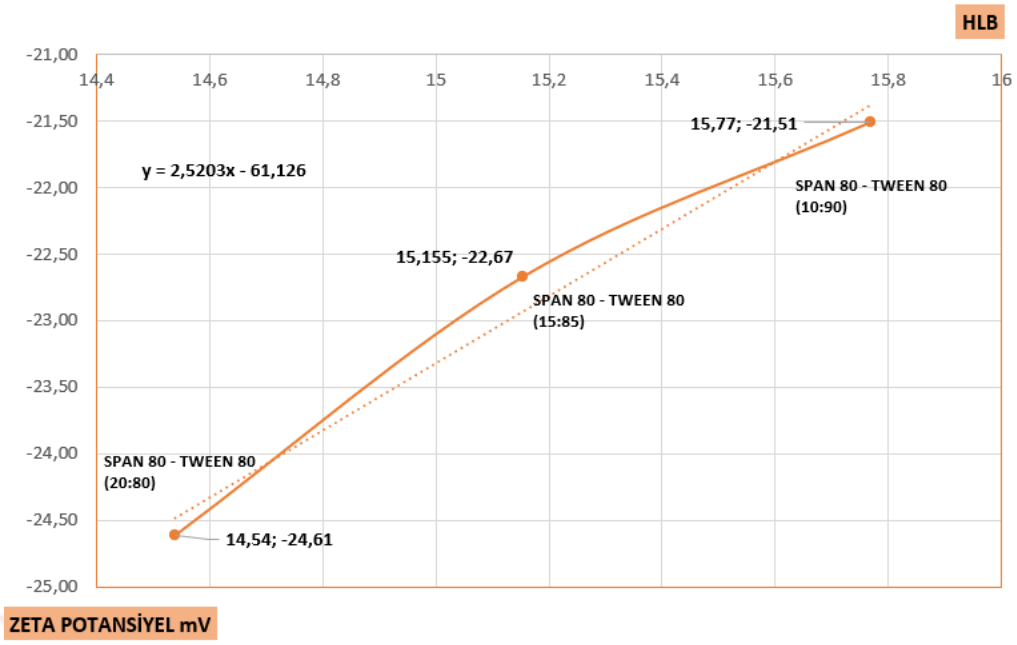
% Hata = 0.4796

Oldukça küçük bir hata payı var. Deneysel verilerle teorik verilerin birbirini sağladığı söylenebilir. HLB değerinin lateksin Zeta potansiyeli üzerine etkisini incelemek için SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftine ait deneysel veriler grafiğe aktarıldı. Öncelikle hesaplanan ve ölçülen değerler Tablo 6.15'e aktarıldı.

Tablo 6.15 SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftinin değişen HLB değerine karşılık VAc-ko-BuA latekslerin Zeta potansiyeli değerleri

SPAN 80 – TWEEN 80 % Bileşim	**HLB**	**Zeta Potansiyeli (mV)**
10:90	15.770	-21.51
15:85	15.155	-22.67
20:80	14.540	-24.61
25:75	13.930	-27.79
25:75*	**13.93***	**-26.03***

Tablodaki veriler Graph 4.4.2. programına girildi ve grafiğe aktarıldı. Grafik aşağıdaki gibidir.



Şekil 6.12 SPAN 80 – TWEEN 80 emülgatör çiftine ait değişen HLB değerlerinin VAc-ko-BuA latekslerin Zeta potansiyeline etkisi

Artan HLB değeri lateksin Zeta potansiyelini arttırmıştır. Aynı zamanda artan TWEEN 80 ve azalan SPAN 80 yüzde konsantrasyonunun lateksin Zeta potansiyelini arttırdığı söylenebilir. 25:75 yüzde konsantrasyon için hesaplama yapıldığında x = 13.925 olarak alınır.

$$y = 2.5203x - 61.126 \quad (6.14)$$

$$Zeta\ Potansiyel\ (mV) = 2.5203.(HLB) - 61.126$$

$$x = 13.925$$

$$y = 2.5203(13.925) - 61.126$$

Zeta potansiyeli y = -26.030 mV olarak bulunur. Deneysel olarak elde edilen veri -27.79 mV'dir.

% Hata hesabı yapılır.

% Hata =(|Deneysel – Teorik| / Teorik) x100

% Hata =(|-27.79| – |-26.030|) /(|-26.030|) x 100

% Hata = 6,333 olarak bulunur.

Yapılan çalışma boyunca elde edilen sonuçlar toplu olarak Tablo 6.16'ya aktarıldı.

Tablo 6.16 Deneysel ve teorik olarak hesaplanan değerler

Emülgatör Çifti	Deneysel Brookfield Viskozitesi (cP)	Teorik Brookfield Viskozitesi (cP)	Deneysel Tane Boyutu (nm)	Teorik Tane Boyutu (nm)	Deneysel Yüzey Gerilimi (mN/m)	Teorik Yüzey Gerilimi (mN/m)	Deneysel Zeta Potansiyeli (mV)	Teorik Zeta Potansiyeli (mV)
Span 60-Tween 60 25:75	-	34.36	-	307.63	-	35.85	-	-18.14
Span 60-Tween 80 25:75	-	133.07	-	151.73	-	36.63	-	-35.00
Span 80-Tween 80 25:75	44.38	41.36	287.2	235.93	38.01	38.19	-27.79	-26.03

Bu çalışmada gerçekleştirilmiş olan bir deneyin verileri incelendi. Bu deneyde belirli konsantrasyonlarla denemeler gerçekleştirilmiş. İlk iki emülgatör çifti için yalnızca 3 farklı % bileşim oranında deneme yapılmış ancak son emülgatör çifti için 4 farklı % bileşim için deneme gerçekleştirilmiş. Dördüncü % bileşiminde ilk iki emülgatör çifti için deneme yapılmadığı halde nasıl bir sonuç elde edilebileceği hakkında düşünülüp bazı hesaplamalar gerçekleştirildi. Yapılan teorik hesaplamalar yukarıdaki bölümde detaylı olarak anlatıldı. Bulunan sonuçlar son emülgatör çiftinde denemesi gerçekleştirilmiş olan 25:75 bileşiminin sonuçlarıyla kıyaslandı ve % hata payı hesaplandı. Görüldü ki bazı değerlerde çok az bir hata payı olmuş. Yapılan varsayımların yönlendirici olabileceği söylenebilir. Deney ilk iki emülgatör çifti için 25:75 karışım oranında gerçekleştirilmemiş olsa bile elde edilmesi gereken sonuçlar hemen hemen teorik olarak hesaplanmış oldu. Elde edilen teorik değerler grafik üzerinden kıyasladığında olması beklendiği gibi değerler olduğunu gözlemlendi.

Bölüm 4.2’ de bahsedildiği üzere yapılmış olan, web sitesinde hazırlanan program üzerinden Span 60-Tween 60 ve Span 60- Tween 80 emülgatör çiftlerine ait VAc-

ko-BuA latekslerin 25:75 bileşim oranında deney yapılmış olsaydı elde edilebilecek olan ölçümler ile ilgili tahmin sonuçlarını aşağıda belirtelim:

Parametre	HLB	Viskozite	Tanecik Boyutu	Yüzey Gerilimi	Zeta Potansiyel
10:90	14.56	45.92	325.80.171	38.16	-26.56
15:85	13.99	41.87	319.30.090	37.02	-22.09
20:80	13.42	38.17	313.80.440	36.71	-21.36
25:75	12.85	34.2360699999999984	307.633155	35.846315000000004	-18.136989999999997

Şekil 6.13 Span 60- Tween 60 VAc-ko-BuA latekslerin 25:75 bileşimindeki Brookfield viskozitesi, parçacık boyutu, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyel tahmini değerleri

www.kimyaegitim.com sitesindeki programa hesaplatılan değerler şekil 6.13 te gösterilmiştir.

Tablo 6.17 Span 60- Tween 60 VAc-ko-BuA latekslerin teorik olarak ve program üzerinden hesaplanan değerleri

Emülgatör Çifti	Teorik Brookfield Viskozitesi (cP)	Program Üzerinden Hesaplanan Brookfield Viskozitesi (cP)	Teorik Tanecik Boyutu (nm)	Program Üzerinden Hesaplanan Tanecik Boyutu (nm)	Teorik Yüzey Gerilimi (mN/m)	Program Üzerinden Hesaplanan Yüzey Gerilimi (mN/m)	Teorik Zeta Potansiyeli (mV)	Program Üzerinden Hesaplanan Zeta Potansiyeli (mV)
Span 60-Tween 60 25:75	34.36	34.24	307.63	307.633	35.85	35.846	-18.14	-18.136

% Hata =(|Teorik – Programdan Hesabı| /Program Hesabı) x100

% Hata (Brookfield Viskozitesi) = (|34.36 – 34.24| / 34.24) x 100

% Hata (Brookfield Viskozitesi) = 0.35

% Hata (Tane Boyutu) = (|307.63 – 307.633| / 307.633) x 100

% Hata (Tane Boyutu) = 0.000975

%Hata (Yüzey Gerilimi) = (|35.85 – 35.846| / 35.846) x 100

%Hata (Yüzey Gerilimi) = 0.0111

% Hata (Zeta Potansiyel) = [|-18.14| – | -18.136| / |-18.136|] x 100

% Hata (Zeta Potansiyel) = 0.02

Parametre	HLB	Viskozite	Tanecik Boyutu	Yüzey Gerilimi	Zeta Potansiyel
10:90	15.730	21.455	394.30.053	39.52	-3.72
15:85	15.095	46.355	280.20.081	38.78	-14.57
20:80	14.460	98.936	240.90.197	37.54	-25.47
25:75	13.825	133.06628250000006	151.73330499999997	36.633957499999994	-36.303049999999985

Şekil 6.14 Span 60- Tween 80 VAc-ko-BuA latekslerin 25:75 bileşimindeki Brookfield viskozitesi, tanecik boyutu, yüzey gerilimi ve Zeta potansiyel tahmini değerleri

www.kimyaegitim.com sitesindeki programda hesaplatılan değerler şekil 6.14 te gösterilmiştir.

Tablo 6.18 Span 60- Tween 80 VAc-ko-BuA latekslerin Teorik Olarak ve program üzerinden hesaplanan değerleri

Emülgatör Çifti	Teorik Brookfield Viskozitesi (cP)	Programdan Hesaplanan Brookfield Viskozitesi (cP)	Teorik Tanecik Boyutu (nm)	Programdan Hesaplanan Tanecik Boyutu (nm)	Teorik Yüzey Gerilimi (mN/m)	Programdan Hesaplanan Yüzey Gerilimi (mN/m)	Teorik Zeta Potansiyeli (mV)	Programdan Hesaplanan Zeta Potansiyeli (mV)
Span 60-Tween 80 25:75	133.07	133.066	151.73	151.733	36.63	36.634	-36.30305	-36.30

% Hata =(|Teorik – Program Hesabı| /Program Hesabı) x100

% Hata (Brookfield Viskozitesi) = (|133.07 – 133.066| / 133.066) x 100

% Hata (Brookfield Viskozitesi) = 0.0030

% Hata (Tane Boyutu) = (|151.73 – 151.733| / 151.733) x 100

% Hata (Tane Boyutu) = 0.00197

%Hata (Yüzey Gerilimi) = (|36.63 – 36.634| / 36.634) x 100

%Hata (Yüzey Gerilimi) = 0.0109

% Hata (Zeta Potansiyel) = [|-36.30305| – |-36.30| / |-36.30|] x 100

% Hata (Zeta Potansiyel) = 0.00840

Yapılan % hata hesaplamaları sonuçlarına bakıldığında, program üzerinden ve teorik olarak elle hesaplanan değerler birbirlerine oldukça yakın ve çok düşük hata payı gözlenmiştir. Yapmış olduğumuz programın değer tahminleri konusunda yol gösterici olduğu söylenebilir. Bu program sayesinde teorik olarak hesap yapma zorunluluğu ortadan kalktığı gibi istenilen herhangi bir % bileşim oranı için tahmini değerlere rahatlıkla ulaşılabilir.

KAYNAKÇA

[1] H. Y. Erbil, Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Press, Boca Raton, Section2, 2000.

[2] C. S. Chern, "Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics", Prog. Polym. Sci., 31., 443–486, 2006.

[3] M.S. El-Aasser ve J.W. Vanderhoff, Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, Applied Science Publication, Londra, 1981.

[4] F. W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons, 1984.

[5] A. Kahraman, Çeşitli Emülgatörler Kullanılarak Vinil Asetat-Ko-Bütil Akrilat Emülsiyon Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Kolloidal ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.

[6] A. Bal, Nanokil İçeren Su Esaslı Akrilik Emülsiyonların Elde Edilmesi ve Film Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.

[7] R. B. Karabacak, Tersiyer Amin Metakrilat Bazlı Suda Çözünebilen Diblok Kopolimerlerin Stirenin Alkolik Ortam Dispersiyon Polimerizasyonunda Yeni Tip Dispersantlar Olarak Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Temmuz 2006.

[8] A. Saraç, Keklik M., Yıldız Ö. ve Yıldırım H., "Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and 2- Ethyl Hexyl Acrylate Using Nonionic Emulsifiers in Loop Reactor", Journal of Applied Polymer Science, 98(3)., 1384-1390, 2005.

[9] G. E. Petrowski, "Emulsion stability and relation to foods", Adv, Food Res, 22., 309 359, 1976.

[10] Anonymous, "Das Atlas HLB system", Atlas Chemical Industries Inc., Essen, 1963.

[11] R. Heusch, Experimental method for the hydrophile, lipophile balance of surface active agents, Kolloid, Z. and Z. Polym.,236., 31-38, 1970.

[12] Y. Tığcı "Laminasyon Amaçlı Kullanılan Emülsiyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.

[13] K. Landfester, "Recent Development in Miniemulsions-Formation and Stability Mechanisms", Macromol. Symp., 150., 171-178, 2007.

[14] G. Odion, Principles of Poltmerizations, Fourth Edition, A Jhon Wiley & Sons Inc. Publication, New Jersey, 2004.

[15] R.R. Myers, ve Schultz R.K., "Acrylic latex film formation in the critical temperature range," Journal of Applied Polymer Science 8., 755-764, 1964.

[16] L. Tang, J. Yang, S. Zhang, J. Yang ve Y. Wu, "Emulsifier-Minor Emulsion Copolimerization of BAMMA-St-MAA(or AA)-N-MA" Journal of Applied Polymer Science, 2003, 2923-2929.

[17] Q. Shaoxiong, L. Jindong, ve W. Juan, "The growth of latex particles during the VAc/BA copolymerization", Journal of Wuhan University of Technology Materials Science Edition, 21., 86-89, 2006.

[18] J. Ramos ve J. Forcada, "Modeling the emulsion polymerization of amino functionalized latex particles." Polymer, 47., 1405-1413, 2006.

[19] M. Finemann, ve S.D., Ross., Statistical radical copolymerization of styrene and methyl methacrylate in a room temperature ionic liquid.", J. Polym. Sci., 5., 259, 1950.

[20] H. Y. Erbil, Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Press, Boca Raton, 2000.

[21] F. Tüdös, T. Kelen, "Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphic Methods" Macromol Sci.Chem., 1975, 1-27.

[22] N. Ohmura, M. Nagamits, K. Kondo, T. Yano, and H. Usui, J. Chem. Eng. Jpn., "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a System of Two CSTR in Series" 38., 722, 2005.

[23] M. Nomura, M. Harada, W. Eguchi, and S. Nagata, J. Appl. Polym. Sci., "Effect of stirring on the emulsion polymerization of styrene" 16., 835, 1972.

[24] G. Wu, Wang, Z. Tan, H. Zhang, “Effect of temperature on emulsion Polymerization of n-butyl acrylate”. Procedia Engineering, 18., 353-357, 2011.

[25] K. Chujo, Y. Harada, S. Tokuhara, and K. Tanaka, “The effects of various monomer addition methods on the emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate”, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 27., 1., 321-332, 1969.

[26] K. Yeşilova “Akrilik Emülsiyon Sistemlerinin Isıl İletkenliği Üzerine İnorganik Katkıların Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Teknolojileri Programı, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2018.

[27] N. Lazaridis, A.H. Alexopoulos, E.G. Chatzi, C Kiparissides. Semi-batch emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate using oligomeric nonionic surfactants, Macromol. Chem. Phys., 202(12):2614-2622, 2001.

[28] A. Saraç, Yıldırım H., “Effect of initiators and ethoxylation degree of non ionic emulsifiers on vinyl acetate and butyl acrylate emulsion copolymerization in the loop reactor” J of Appl. Polym. Sci., 90(2)., 537-543, 2003.

[29] A. Saraç, Berber H., Yıldırım H., “Semi-continuous emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate using a new protective colloid. Part 2. Effects of monomer ratio and initiator” Polymers For Advanced Technologies Polym. Adv. Techn., 17., 860-864, 2006.

[30] J. Baldyga, W. Podgorska, and L. Smit, 9th European Proceedings of Mixing Conference, 11, 247 1997.

[31] A. Sarac, Erbil H., Yildirim H., “Semicontinuous emulsion polymerization of vinyl acetate: Effect of ethoxylation degree of nonionic emulsifiers”, Journal of Applied Polymer Science, 86(4)., 844-851, 2002

[32] S. Sajjadi and B. “Semibatch emulsion polymerization of butyl acrylate. I. Effect of monomer distribution” W. Brooks, J. Appl. Polym. Sci. 74., 3094, 1999.

[33] J. Hong, “Effects of Agitation in Emulsion Polymerization Kinetic and Mechanistic Study of Coagulum” Ph.D. dissertation, Chemical Engineering, Lehigh University, Bethlehem, 2008.

[34] G.A. Vandezande, & Rudin, A., Polymeric Materials Science And Engineering American Chemical Society, Washington, 1995.

[35] H. Y. Erbil (K.S. Birdi) In Handbook of Surface and Colloid Chemistry, CRC, Boca Raton, 1997.

[36] Ü. Akgün “Farklı HLB Değerlerinin Vinil Asetat-ko-Butil Akrilat Emülsiyon Polimerizasyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yıldız Teknik Üniversitesi,İstanbul, 2010.

[37] D.M. French, “The emulsion polymerization of vinyl acetate in the presence of nonylphenol-polyoxyethylene adducts of various chain lengths” J Polym Sci, 32., 395, 1958.

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR

Konferans Bildirileri

[1] Mustafa Savas Ellidokuzoğlu, Ülfet Akgün, Dolunay Şakar, Ayfer Saraç Özkan, "Mathematical Modelling of Some Properties of Vinyl Acetate-Butyl Acrylate Latexes", Poster Sunum, 6thInternational Conference on Physical Chemistry & Functional Materials 13-14 June 2023 Firat University, Elazığ - TÜRKİYE