

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI MOLEKÜL AĞIRLIĞINA SAHİP POLİ(VİNİL
ALKOL)LERLE SENTEZLENEN POLİ(VİNİL ASETAT-KO-2
ETİLHEKSİL AKRİLAT) TOZ POLİMERİNİN ÇİMENTO
PERFORMASINA ETKİLERİ

Kerem BOZKURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Metin TÜLÜ

Temmuz, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI MOLEKÜL AĞIRLIĞINA SAHİP POLİ(VİNİL
ALKOL)LERLE SENTEZLENEN POLİ(VİNİL ASETAT-KO-2-
ETİLHEKSİL AKRİLAT) TOZ POLİMERİNİN ÇİMENTO
PERFORMASINA ETKİLERİ**

Kerem BOZKURT tarafından hazırlanan tez çalışması 30/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Metin TÖLÜ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Metin TÖLÜ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tarık EREN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin ESEN, Üye
Kocaeli Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Metin TÜLÜ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan farklı moleköl ağırlığına sahip poli(vinil alkol)lerle sentezlenen poli(vinil asetat-ko-2-etilhekzil akrilat) toz polimerinin çimento performasına etkileri başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğler 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.

Kerem BOZKURT



Biricik eşime & sevgili çocuklarıma

ve

Aileme

TEŐEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim ve Yüksek Lisans Tez çalışmalarım süresince değerli fikir ve tecrübeleri gerekse gösterdiği yakın ilgi, destek ve anlayışla Yüksek Lisans Eğitimimi tamamlamamda büyük emeği bulunan çok saygıdeğer hocam Prof. Dr. Metin TÖLÖ' ye, Deneysel çalışmalarım boyunca destek, yardım ve yakın arkadaşlıkları için değerli dostlarım H. Doruk ÖZTÖRK, Ö. Serhat KIZGIN, Murad TURNA, Ömer F. ÇÖKELEZ ve Serkan SAĞIR' a,

Tanıdığım günden bu ana kadar ilgi, alaka ve yardımlarını hiçbir zaman eksik etmeyen, değerli fikir ve tecrübelerinden sıkça yararlandığım Miray SEVER' e,

Tüm eğitim, meslek ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek olan eşim Feriha BOZKURT' a, evimizin neşesi canım kızım Defne BOZKURT' a ve canım aileme teşekkürü borç bilirim.

Kerem BOZKURT

İÇİNDEKİLER

KISALTIMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	14
1 GİRİŞ	16
1.1 Literatür Özeti	16
1.2 Tezin Amacı	18
1.3 Hipotez	18
2 POLİMERİZASYON	20
2.1 Temel Polimer Bilgisi	20
2.2 Polimerler	22
2.3 Polimerizasyon Teknikleri	24
2.4 Polimerizasyon Reaksiyonları	26
3 EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	32
3.1 Emülsiyon Polimerizasyonu Temel Bigisi	32
4 VİNİL ASETAT'IN 2ETİLHEKZİL AKRİLAT İLE EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU	50
4.1 Vinil Asetat Monomeri Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	50
4.2 2-Etilhekzil Akriyat Monomeri Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	51
4.3 Vac-2Eha Kopolimerizasyonu	52
5 YENİDEN DAĞILABİLİR TOZ POLİMER	57
5.1 Yeniden Dağılabilir Toz Polimer	57
5.2 Toz Üretim Teknikleri	58
6 ÇİMENTO	61
6.1 Çimento Sistemleri	61
7 DENEYSEL ÇALIŞMA VE KARAKTERİZASYON	66
7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	66
7.2 Kullanılan Cihazlar	67
7.3 Deney Düzeneği	68
7.4 Latekslerin Karakterizasyonu	75
7.5 Toz Polimerin Çimento Formülasyonundaki Test Sonuçlarının Belirlenmesi ...	82

8 SONUÇ VE ÖNERİLER	83
8.1 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Katı Madde Miktarına ve Dönüşüme Etkisi	83
8.2 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Partikül Boyutuna Etkisi	84
8.3 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Viskoziteye Etkisi	88
8.4 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Molekül ağırlığına (Mv) Etkisi	89
8.5 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Yüzey Özelliklerine Etkisi	89
8.6 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Çimento Performansına Etkileri	90
8.7 Değerlendirme.....	93
KAYNAKÇA	94
A VAC FT-IR SPEKTRUMU	96
B 2EHA FT-IR SPEKTRUMU	97
C KOPOLİMERLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI	98
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	99

KISALTMA LİSTESİ

2Eha	2 Etilhekzil akrilat
ACN	Akrilonitril
AIBN	2,2'-azo-bis izobütirilnitrit
BA	Butil Akrilat
BPO	Benzoil peroksit
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
EA	Etil akrilat
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
KM	Katı madde
MMA	Metil metakrilat
Mw	Molekül ağırlığı
PVac	Poli(vinil asetat)
PVOH	Polivinil alkol
SRP	Serbest radikalik polimerizasyon
SSF	Sodyum sulfoksilat
STY	Stiren
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
TKM	Teorik katı madde
Vac	Vinil asetat

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1 Polietilen.....	22
Şekil 1. 2 Sodyum silikat.....	22
Şekil 1. 3 Polistiren.....	23
Şekil 1. 4 Dallanmış bir polimer yapısı	23
Şekil 1. 5 Çapraz bağlı bir polimer yapısı	23
Şekil 1. 6 Rastgele kopolimer dizilişine örnek gösterimi	24
Şekil 1. 7 Ardışık kopolimer dizilişine örnek gösterimi.....	24
Şekil 1. 8 Blok kopolimer dizilişine örnek gösterimi	24
Şekil 1. 9 Aşı kopolimeri dizilişine örnek gösterim	24
Şekil 1. 10 Serbest Radikalik Polimerizasyona örnek gösterim.....	28
Şekil 1. 11 Anyonik katılma polimerizasyonu [10].....	29
Şekil 1. 12 Poli(etilen tereftalat).....	30
Şekil 1. 13 Poli (heksametilen adipamid).....	30
Şekil 1. 14 Polimer zincirinde monomer tercihlerine göre grupların gösterimi.....	35
Şekil 1. 15 Sürfaktanın yapısı.....	36
Şekil 1. 16 HLB değerine göre surfaktanların kullanım alanları.....	38
Şekil 1. 17 Değişik tipteki emülgatörlerin şematik gösterilmesi.....	39
Şekil 1. 18 Kısmi hidrolize edilmiş bir PVOH' ün polimer partikülüne adsorpsiyonu..	43
Şekil 1. 19 Emülsiyon polimerizasyonu mekanizma basamakları	47
Şekil 1. 20 Vinil Asetat monomeri kimyasal yapısı	50
Şekil 1. 21 Vac'ın serbest radikalik polimerizasyonu gösterimi	50
Şekil 1. 22 2-Etilheksil akrilat kimyasal yapısı	51
Şekil 1. 23 Vac ve 2Eha monomerlerinin SRP' da elde edilme mekanizması.....	56
Şekil 1. 24 Kopolimerin PVOH ile graft mekanizması görünümü.....	56
Şekil 1. 25 Noozle Atomizer başlıklı üretim şeması	59
Şekil 1. 26 Döner başlıklı atomizer üretim şeması.....	60
Şekil 1. 27 Polimerlerin kullanım şekillerine göre şematik gösterimi [23]	61
Şekil 1. 28 Çimento klinker partikülünün şematik gösterimi [39]	63
Şekil 1. 29 Deney düzeneği	68
Şekil 1. 30 Sıvı polimeri toz partiküle dönüştürmeye yarayan Buchi B-290 cihaz.....	71
Şekil 1. 31 Harcın betona taraklanması gösterimi	73
Şekil 1. 32 Harç betona taraklandıktan sonra seramiklerin ağırlıkla sabit tutulması	73
Şekil 1. 33 Sıcak şartlandırma için seramiklerin etüvdeki gösterimi	74

Şekil 1. 34 Islak şartlandırma için seramiklerin su havuzundaki gösterimi	74
Şekil 1. 35 Seramiklerin cihaza yerleştirilmesi ve test aşaması	75
Şekil 1. 36 Farklı PVOH içeren kopolimerlerin katı madde miktarına bağlı değişimleri	84
Şekil 1. 37 Partikül ve PVOH arasındaki stabilizasyon gösterimi	85
Şekil 1. 38 Farklı PVOH içeren kopolimerlerin ortalama partikül boyutlarının gösterimi	86
Şekil 1. 39 4/88 PVOH' ün varlığında sentezlenen kopolimerin partikül boyutu.....	86
Şekil 1. 40 13/88 PVOH' ün varlığında sentezlenen kopolimerin partikül boyutu.....	87
Şekil 1. 41 18/88 PVOH' ün varlığında sentezlenen kopolimerin partikül boyutu.....	87
Şekil 1. 42 28/88 PVOH' ün varlığında sentezlenen kopolimerin partikül boyutu.....	87
Şekil 1. 43 Farklı PVOH içeren kopolimerlerin viskozite değişimi (25°C, 60rpm)	88
Şekil 1. 44 Farklı PVOH içeren kopolimerlerin molekül ağırlığına (Mv) etkisi.....	89
Şekil 1. 45 Farklı PVOH içeren kopolimerlerin yüzey gerilimine etkisi	90
Şekil 1. 46 Islak şartlandırma sonrası yapışma kuvveti grafiği	92
Şekil 1. 47 Sıcak şartlandırma sonrası yapışma kuvveti grafiği.....	92

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Polimerizasyon teknikleri	26
Tablo 2.1 Monomerlerin camsı geçiş sıcaklık ve sudaki çözünürlükleri.....	34
Tablo 3.1 Polimerizasyonunda kullanılan termal ve redoks başlatıcıların farkları.....	41
Tablo 4.1 Vinil asetat monomerinin kimyasal özellikleri	51
Tablo 5.1 2-Etilheksil akrilat monomerinin kimyasal özellikleri	52
Tablo 6.1 Deney malzemeleri	69
Tablo 7.1 Çimento harç formülasyonu.....	72
Tablo 8.1 Latekslerin deneysel % katı madde miktarı	76
Tablo 9.1 Latekslerin Brookfield viskoziteleri (cp).....	78
Tablo 10.1 Latekslerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları.....	79
Tablo 11.1 Latekslerin Partikül Boyutları.....	80
Tablo 12.1 Latekslerin Yüzey Gerilimleri	81
Tablo 13.1 Farklı PVOH' ün farklı koşullandırmalar altında yapışma kuvveti sonuçları.....	82

FARKLI MOLEKÜL AĞIRLIĞINA SAHİP POLİ (VİNİL ALKOL) LERLE SENTEZLENEN POLİ (VİNİL ASETAT-KO-2-ETİLHEKSİL AKRİLAT) TOZ POLİMERİNİN ÇİMENTO PERFORMASINA ETKİLERİ

Kerem BOZKURT

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Metin TÜLÜ

Vinil asetat (Vac) ve 2Etilheksil akrilat (2Eha) monomerleriyle emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak kopolimerler sentezlendi. Bu polimerizasyonda kısmi hidrolize edilmiş (%88 hidroliz derecesi) farklı molekül ağırlığına sahip polivinil alkoller (PVOH) kullanıldı. Reaksiyonda başlatıcı olarak hidrojen peroksit (H_2O_2), amonyum demir(II) sülfat $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$ ve sodyum sulfoksilat (SSF) kullanıldı. Sentezlenen kopolimerlerde sadece PVOH'lerin türleri değiştirildi. Poli(vinilasetat-ko-2etilhekzil akrilat) lateksleri yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi ile sentezlendi.

Sentezlenen polimerlerin pratik katı madde miktarı ve teorik katı madde miktarları hesaplanarak yüzde dönüşümü belirlendi. Reaksiyona girmeden kalan serbest Vac ve 2Eha monomerlerinin ppm cinsinden ölçümü gaz kromatografi cihazı yardımıyla hesaplandı. Böylece yüzde dönüşüm hesabının sağlanması gerçekleştirildi. Polimerlerin reolojik ve akışkan özelliklerinin belirlenmesine dair ilişki kurulabilmesi için Brookfield viskozimetresi ile ölçümler alındı. Emülsiyon polimerizasyonunda tanecik boyutu ve bu taneciklerin dağılımı son ürün özelliklerini (yapışma özellikleri, film oluşturma, kararlılık, reolojik) doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple tanecik boyutu ve dağılımları Zeta-sizer yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Polimerin koruyucu kolloid türünün

etkileri, yüzey morfolojisi üzerinde halka koparılma metodu kullanılarak 25°C'de incelendi. Vac-ko-2Eha kopolimer filmlerin termal özelliklerini belirlemek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanıldı. İntrensik viskozite yöntemi kullanılarak, latekslerin molekül ağırlığına dair ilişki kurulması amaçlandı. Emülsiyon polimerizasyonunda, reaksiyonların karbon-karbon çift bağı takibi yapmak için kopolimerlerin FTIR' ları çekildi. Polimer dispersiyonlarının toz partiküle dönüştürülmesi gerçekleştirildi. Elde edilen toz polimer, çimento esaslı seramik yapıştırıcı formülasyonunda kullanıldı. Çimento katkısı olarak ilave edilen toz polimerin seramik yapıştırıcısında ıslak ve sıcak şartlandırma sonrası yapışma kuvveti performanslarının incelenmesi amaçlandı. Çimento esaslı formülasyon üzerinden elde edilen sonuçlarda; düşük molekül ağırlığına sahip PVOH varlığında sentezlenen polimerlerin yüksek molekül ağırlığına sahip PVOH ile sentezlenen polimerlere göre daha yüksek yapışma kuvveti performansı sağladığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: emülsiyon polimerizasyonu, polivinil alkol, vinil asetat, toz polimer, çimento

EFFECTS OF VINYL ACETATE-CO-2 ETHYLHEXYL ACRYLATE COPOLYMER POWDERS SYNTHESIZED BY POLY (VINYL ALCOHOL)S WITH DIFFERENT MOLECULAR WEIGHTS ON CEMENT PERFORMANCE

Kerem BOZKURT

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Metin TL

Copolymers were synthesized by applying the emulsion polymerization technique with Vinyl acetate (Vac) and 2Ethylhexyl acrylate (2Eha) monomers. In this polymerization, partially hydrolyzed (88% degree of hydrolysis) polyvinyl alcohols (PVOH) with different molecular weights were used. Hydrogen peroxide (H_2O_2), ammonium iron (II) sulfate $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$ and sodium sulfoxylate (SSF) were used as initiator in the reaction. Only the types of PVOHs were changed in the synthesized copolymers. Poly(vinylacetate-co-2ethylhexyl acrylate) latexes were synthesized by semi-batch emulsion polymerization process.

The percent conversion of the synthesized polymers was determined by calculating the practical solids content and the theoretical solids amounts. The ppm measurement of free Vac and 2Eha monomers remaining unreacted was calculated with the help of gas chromatography device. Thus, the percentage conversion calculation was achieved. Measurements were taken with a Brookfield viscometer in order to establish a relationship with the determination of the rheological and fluid properties of the polymers. In emulsion polymerization, the particle size and the distribution of these particles directly affect the final product properties (adhesion properties, film formation, stability, rheology). For this reason, particle size and distribution were performed using the Zeta-size method. The effects of the protective colloid type of the polymer on the surface morphology were investigated at 25°C using the ring breaking method.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to determine the thermal properties of Vac-ko-2Eha copolymer films. By using the intrinsic viscosity method, it was aimed to establish a relationship with the molecular weight of latexes. In emulsion polymerization, FT-IRs of the copolymers were taken to follow the carbon-carbon double bond reactions of the reactions. Conversion of polymer dispersions into powder particles was carried out. The obtained powder polymer was used in the formulation of cement-based tile adhesive. It was aimed to examine the adhesion strength performances of the powder polymer added as cement additive in ceramic adhesive after wet and hot conditioning. In the results obtained over the cement-based formulation; It has been determined that polymers synthesized in the presence of low molecular weight PVOH than polymers synthesized with high molecular weight PVOH provide higher adhesion strength performance.

Keywords: emulsion polymerization, polyvinyl alcohol, vinyl acetate, powder polymer, cement

1.1 Literatür Özeti

Poli(vinil asetat) (PVAc), vinil ester ailesinde yaygın olarak kullanılan sentetik bir polimerdir. PVAc veya Vac kopolimerleri genellikle yapıştırıcı, ambalaj, boya, inşaat uygulamaları ve tekstil sanayiinde kullanılmaktadır. Vac kopolimerleri plastik film, beton ve metal gibi inorganik yüzeylerde, birbirine yapışması zor olan malzemelerin laminasyonunda kuvvetli yapışma sağlamaktadır. Bu kopolimerlerin su bazlı olması, düşük seviyede zararlı uçucu bileşiklere sahip olması ve insan sağlığına zararlı olmaması gibi avantajları nedeniyle yapıştırıcı sanayindeki kullanımını oldukça yaygındır [1].

Vinil asetat monomeri diğer monomerler ile genellikle emülsiyon kopolimerizasyonu yöntemiyle sentezlenerek, latekse ilave özellikler katması sağlanır. Endüstriyel önemi olan kopolimerler, Pvac'ın tek başına performans gösteremediği uygulamalarda, önemli ko-monomerler karşımıza çıkmaktadır. Polivinil asetatın, kopolimer oluşturabildiği monomerler literatürde sınırlı sayıda verilmiştir. Bunlardan en yaygın olanları Butil akrilat (BA), Versatik asit esterleri (VEOVA), Etilen, 2Eha, Metil metakrilat (MMA) gibi monomerlerdir. Bu monomerlerin, Vac monomeri ile farklı reaksiyon kinetik oranları bulunmaktadır [2].

Emülsiyon polimerizasyonun bilinen diğer polimerizasyon yöntemlerine göre bazı avantajları vardır. Bu avantajlar prosesin kolaylıkla denetlenmesi, ekzotermik reaksiyon olması sebebiyle enerjiye ihtiyaç duymaması, ortam viskozitesinin diğer proseslere göre düşük olması ve endüstride bir çok sektörde doğrudan kullanılmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklarına, reaksiyon hızını azaltmadan da çıkmak mümkündür. Halbuki diğer yöntemlerde reaksiyon hızı artınca polimerin molekül ağırlığında azaldığı bilinmektedir. Emülsiyon polimerleri, polimerizasyon öncesi veya sonrasında ilave edilen emülgatör/koruyucu kolloidal sayesinde uzun süre stabilitesini (faz ayrımı olmaksızın) koruyabilmektedir. Polimerlerde emülgatör/koruyucu kolloidal; çökme, faz ayrımı, koagülasyon, viskozite değişimi gibi istenmeyen durumları

önleyebildiği gibi aynı zamanda emülsiyeye etme, çekirdek boyutunu belirleme, viskozite belirleme ve mekanik stabilite arttırmak gibi çeşitli avantajlarda sağlayabilmektedir [2].

Emülsiyon polimerizasyonunda monomer, başlatıcı, yüzey aktif ajan, dispersiyon ortamı ana bileşenler olarak bilinmektedir. Polimerizasyonda kullanılan monomer/ler ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak değişen yardımcı bileşenler (koruyucu kolloid, pH ayarlayıcı, iyonik kuvvet ayarlayıcı vb.) kullanılır. Yüzey aktif ajan, emülgatör ve stabilizatör hatta surfaktan olarakta adlandırılır. Emülsiyon polimerizasyonu; polimerizasyonda emülgatörün kullanımına yada kullanılmamasına bağlı olarak klasik veya emülgatörsüz, emülgatör tercih edilen durumlarda ise sıvı yada toz polimer kullanım şekline göre surfaktanlı veya koruyucu kolloidal maddeli olarak tanımlanabilir. Reaksiyon ortamının başka bir ifadeyle ana fazın su yerine bir organik çözücü olması durumunda ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu adını alır. Polimerizasyon, bileşenlerin (monomer/başlatıcı) reaktöre ilave edilme şekline bağlı olarak da sürekli, yarı-sürekli veya kesikli bir prosesle gerçekleştirilir. Yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonunun hem akademik hem de endüstriyel ölçekte büyük önemi vardır. Poli(vinil asetat) homopolimeri genellikle suda çözünebilen, persülfatların termal başlatıcı olarak kullanıldığı sistemlerdir. Aynı zamanda hidrojen peroksit/ demir II tuzları ve peroksidisülfat/ bisüfit bilinen en yaygın redoks başlatıcılarıdır. Yüzey aktif maddeler (emülgatörler) lateksin kolloidal kararlılıkları üzerinde etkilidirler. Yapılan literatür taramasında poli(vinil asetat) homopolimerleşmede genellikle anyonik/noniyonik yüzey aktif ajanlar ve koruyucu kolloidal olarak ise PVOH kullanıldığı belirlenmiştir [3].

Çimento yapısı gereği yüksek hidrofilik karaktere sahiptir. Çimento uygulamalarında su direncini ve yapışma kuvvetini arttırma, ıslak ve sıcak şartlandırma sonrası yapışma kuvveti arttırma, esneklik ve darbe mukavemeti gibi bir çok performansı geliştirmek için toz polimerler kullanılmaktadır. Toz polimerler genel olarak serbest radikalik emülsiyon polimerizasyonunda, koruyucu kolloidal varlığında vinil asetat monomerinin tek başına yada akrilik monomerlerle kopolimerleşmesi sonucu elde edilmektedir. Pvac polimerizasyonlarında koruyucu kolloidal olarak PVOH kullanılmasının iki önemli sebebi vardır. Birincisi sentezlenen sıvı lateksi toz polimere dönüştürebilmek, ikincisi ise; toz polimerin çimento formülasyonuna girerek su ile buluştuğunda, yeniden dağılabilir (redispersibilite) yani su içinde dispers olabilmesini sağlamak içindir. Yeniden dağılabilir olmasındaki amaç toz polimerler topak halde bulunursa çimento harcında homojen bir dağılım sağlanamamaktadır. Toz polimerler çimento esaslı uygulamalarda

kullanıldığında, çimento ile inorganik yüzeyler arasında köprüler kurması beklenmektedir. Bu köprülerin kurulmasını sağlayan toz polimerlerdir. İnorganik yüzeyler ile kurulan sağlam köprüler sayesinde su direnci, yapışma kuvveti ve darbe mukavemeti gibi performansların arttığı bilinmektedir [4].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın ilk amacı, dört farklı molekül ağırlığına sahip PVOH kullanılarak, dört farklı kolloidal özelliğe sahip polimer dispersiyonları sentezlemektir. Su fazında gerçekleşen bu polimerizasyonun toplam monomer miktarı, başlatıcı miktarları, PVOH miktarları ve konsantrasyonları sabit tutuldu. Vac ve 2EHa monomerlerinin ve başlatıcıların paralel olarak reaktöre beslenmesi, lateksin yarı-sürekli polimerizasyon yöntemiyle elde edilmesi planlanmıştır. Sentezlenen emülsiyon kopolimerlerinin kolloidal özelliklerindeki değişim; dönüşüm % si, Brookfield viskozitesi, tane boyutu, tane boyutu dağılımı, camsı geçiş sıcaklığı ve yüzey gerilimleri ölçülerek belirlenmiştir. Farklı moleküler ağırlığa sahip PVOH' ler ile sentezlenen latekslerin karakteristik değişimleri, çimento esaslı seramik yapıştırıcısına ekstra katkı katacağı düşünülerek gerçekleştirildi. Bu çalışmada; dört farklı kolloidal özelliğe sahip sıvı dispersiyonları önce tozlaştırıldı, sonra yapı kimyasalları endüstrisinde sıkça kullanılan çimento esaslı seramik yapıştırıcı formülasyonunda TS EN 12004 standartına uygun olarak testleri yapılarak, performans etkileri kıyaslandı.

1.3 Hipotez

Polimerizasyonda koruyucu kolloidal olarak molekül ağırlıkları farklı, konsantrasyon ve miktarları aynı olan dört farklı türden polivinil alkol (PVOH 4/88, PVOH 13/88, PVOH 18/88, PVOH 28/88) kullanıldı. PVOH' ler "sayı/sayı" gösterimi ile ifade edilmektedir. İlk sayı %4' lük sulu çözeltisindeki viskozitesini yani molekül ağırlığını, ikinci sayı ise hidroliz derecesini belirtmektedir.

Yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle vinil asetat-ko-2 etilheksil akrilat kopolimerleri Vac:2-Eha monomer (95:5) oranında; her polimerizasyon için sabit miktarda başlatıcı, sabit reaksiyon sıcaklığı ($70 \pm 2^\circ\text{C}$), toplam 3 saat 30 dakikalık polimerizasyon süresince sentezlendi. Dört farklı PVOH varlığında sentezlenen latekslerin; dönüşüm % leri, teorik ve gerçekleşen katı madde miktarı, Brookfield viskozitesi, tane boyutu, camsı geçiş sıcaklığı gibi parametrelerin son ürün olan latekse

olan etkileri incelenecek. Sentezlenen bu sıvı polimer dispersiyonların tozlaştırıldıktan sonra çimento esaslı seramik yapıştırıcı uygulamasındaki etkileri incelenecek.

Literatür ve patent bilgilerinden yola çıkarak molekül ağırlığı düşük PVOH içeren polimerin viskozitesinde düşük olduğu, böylece sentezlenen polimerin diğer şartlar eşit olduğu takdirde buna bağlı olarak viskozitesinin de diğer polimerlere kıyasla en düşük olacağı öngörülerek deneyler yapıldı. Farklı molekül ağırlığına sahip PVOH' ler varlığında sentezlenen latekslerin; çimento esaslı seramik yapıştırıcı formülüne katkı olarak ilave edilmesinin ardından ıslak ve sıcak koşullandırmalar altında nasıl yapışma kuvveti sağlayacağı anlaşılmaya çalışıldı. Bu deneyler sonucunda hipotezler ispatlanmaya çalışıldı ve ayrıntılı yorumlar yapıldı.

Bu tez, yapı kimyasalları endüstrisinde yaygın olarak kullanılan çimento katkısı ve seramik yapıştırıcısı uygulamasına yarar sağlayabilecek polimerler geliştirmek düşüncesiyle yapılmıştır. Moleküler ağırlığın latekslerin fiziksel ve karakteriksel özelliğini değiştirebileceği gibi çimentoyla bir araya geldiğinde hangi farklı performansları göstereceği bu tez çalışmasında deneysel olarak ispatlanmaya çalışılmıştır.

2.1 Temel Polimer Bilgisi

20. yüzyıldan itibaren, polimerler olarak bilinen yeni mühendislik ailesi, sadece klasik malzemelere meydan okumakla kalmayıp aynı zamanda keşfedilmiş ve üretilmiştir. İnsanlığın faaliyet yelpazesinin genişletilmesine katkıda bulunan bu yeni ürünlerin hayata geçirilmesi kağıt, plastikler gibi en önemli polimerik malzeme gruplarının geçmişinin kısa bir derlemesidir. Geçen bir buçuk yüzyıl boyunca polimerik malzemelerin büyümesinde, plastikler lider, ardından lifler ve elastomerler takip etmiştir. Polimerler, önemli endüstriyel ürünlerin temelini oluştururlar. Hızlı büyüyen üretim sektörü, teknolojik olarak her geçen gün gelişerek klasiklerin yerini alma zorunluluğunu doğurmuştur. "Polimer" kelimesi İsveçli kimyager J. J. Berzelius tarafından tanıtıldı. O örnekte benzen (C_6H_6) bir etin polimeri (C_2H_2) olarak kabul edilir. Sonra bu tanım küçük bir değişikliğe uğrar [5]. Polimer bilimi, nispeten plastik ve doğal maddelerle ilgilenen bir yapıdan, sentetik elyaflar, kauçuklar, kaplamalar, yapıştırıcılar, sızdırmazlık malzemeleri vb. tüm bu malzemeler gibi günümüzde çok yaygın hale gelen büyük bir pazara hükmetmektedir. Polimer kavramı, 20. yüzyılın en büyük fikirlerinden biridir. Ortaya çıktığı 1920'lerde uzun süren tartışmaların ortasında kalmış ve kabul süreci sancılı olmuştur. 1953'te Nobel Ödülü'nü alan H. Staudinger'in adıyla, sentetik polimerlerin birçok örneğinden bahsedilebilir; her gün biraz daha artan polyesterler veya naylonlar, daha az kullanılan tıbbi uygulamalar hafızalara kazınmaya başlamıştır. Ekonomik ve uygulama hususları temelinde, plastik malzemeler, emtia (yüksek hacim ve düşük maliyet ile karakterize edilir) ve mühendislik plastikleri (daha yüksek maliyet ve düşük hacim) olarak ikiye ayrılabilir. İlk grupta polietilen (PE), polipropilen (PP), poli (vinil klorür) (PVC) ve ikinci grupta ise polikarbonat (PC), poli (eterketon) (PEEK) ve poliimid (PI) vb. malzemeler bulunmaktadır.

Doğal, yapay (modifiye edilmiş doğal) ve sentetik lifler, uygulamalarına bağlı olarak yüksek en-boy oranı, yüksek mukavemet, yüksek modül ve diğer özellikler ile karakterize edilir. Elastomerler, hızla gerilme ve geri çekilme yeteneği sergiler. Polimerler başlangıçta bir kimyager uzmanlığı olarak görülme eğilimindeydi, ancak şimdi

mühendislik ile plastik, elyaf ve elastomer olarak güçlü bir şekilde ilişkilidir. Son yıllarda ürünlerin tasarımı, üretimi ve uygulama noktalarıyla artan önemli bir polimer gereksinimi ortaya çıkmıştır. Geçen yüzyılda bu mühendislik malzemeleri ailesinin büyümesinde, plastikler liderdir, ardından elyaflar ve elastomerler gelmektedir.

Polivinil asetat bazlı lateksler ilk üretimi 1930' lu yılların Almanya'sında ticari ölçekte üretimi başlamış ve sürekli geliştirilerek bugüne kadar gelmiştir. Polivinil asetatlar çeşitli uygulamalarda endüstride kendine yer bulmuştur. Bu alanların başında boya, kaplama, yapıştırma ve yapı kimyasalları gibi sektörler gelmiştir. Polivinil asetat latekslerinin koloidal özelliklerini geliştirmek için VEOVA, BA, EA, Etilen ve 2Eha ile kopolimerleri geliştirilmiştir.

100 yıllar önce insanlar, doğal reçine veya protein malzemelerin kullanımının inorganik yapışkan malzemelerin dayanıklılığını önemli ölçüde artırabileceğini keşfetmişti. Bu deneyim modern çağda, özellikle çimentonun icadı ve popülaritesi boyunca devam etti. Modern polimer sentetik reçine teknolojisinin sürekli gelişmesiyle, sentetik reçineler 1950'lerde geleneksel yapı malzemelerinin modifikasyonuna uygulanmaya başlandı. Sentetik polimer reçine uygulaması da başlangıçta fabrikada yerinde eklenmiş ve daha sonra doğrudan kuru harca eklenmiştir. Polimer reçinenin yalnızca sulu bir dağılım formunda mevcut olabilmesi, bunun başlıca nedenidir. Durum 1953 yılında değişti. Birkaç doktorun sürekli araştırma ve geliştirmesi altında, merkezi Münih, Almanya'da bulunan Wacker Chemical, laboratuvarında ilk pratik Yeniden Dağıtılabilir Tozu başarılı bir şekilde, püskürtme yöntemiyle kuruttu. Daha sonra 1957'de, dünyanın ilk püskürtmeli kurutma kulesi güney Almanya'daki Burghausen fabrikasında inşa edildi ve 13 milyon Yeniden Dağıtılabilir Tozdan oluşan ilk parti püskürtmeyle kurutuldu. Bu, gelişmekte olan bir endüstri yarattı ve kuru harç ürünlerinin devrim niteliğindeki gelişimine yol açtı [8].

İlk üretilen Yeniden Dağılabilir Toz polimerler, şu anda yaygın olarak kullanılan vinil asetat, etilen, versatik asit esterlerinden oluşan kopolimer tozları değil, sadece vinil asetat homopolimer tozu olmuştur. Sabunlaştırılmış ester veya alkali koşulunda estere bağlı polimer nedeniyle, reaksiyon serbest alkol ve hidroklorik üretir. Suda çözünmeyen durumdan, suda çözünebilir duruma geçiş gibi özelliklerde ani bir değişiklik meydana getirmek için asit, polimerin camsı geçiş sıcaklığını büyük ölçüde artırır ve gerekli esneklik bu sebeple kaybolur. Ancak, kaybolan bu esnekliği yeni teknoloji olarak 1960 yılında vinil asetat ve etilen kopolimer tozları başarıyla üretilmiştir. Akabinde vinil asetat,

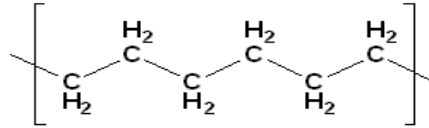
etilen, versatik asit ester, butil akrilat ve 2Eha monomerleriyle oluşturulan kopolimer ile daha esnek, suya dirençli, yüksek mukavemet ve yapışkan toz polimerler elde edilmiştir [2].

2.2 Polimerler

Polimerler; özellikleri bakımından kimyasal yapılarına, bileşiklerin kaynağına, polimer zincirinin şekline, ısıl davranışlarına, teknolojik kullanımına, polimer zincirinin yapısına göre, tekrarlayan birimin bileşimine, polimerleşme yöntemlerine, mekanik özelliklere ve monomer çeşitlerine göre sınıflandırılabilirler [3].

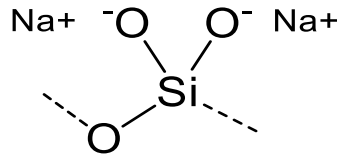
2.2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler kimyasal yapılarına göre 'organik ve inorganik polimerler' olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Genel olarak ana zincirde karbon içermeyen ve karbon atomuna bağlı olmayan polimerlere inorganik polimerler denir. Organik polimerlere göre genellikle daha yüksek mekanik dayanımlara sahiptirler. Organik polimerler ise organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Polietilen, doğalkauçuk, poliesterler, poliamidler, polisakkaritler (selüloz, nişasta, pamuk) ve protein (biyopolimerler, yün) bunlar içinde çok bilinenlerdir [3].



Şekil 1. 1 Polietilen

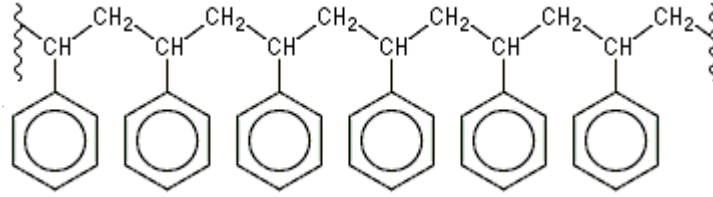
İnorganik polimerlere boratlar (B_xO_y n-), silikatlar (Si_xO_y n-), ve silikonlar örnek olarak verilebilir.



Şekil 1. 2 Sodyum silikat

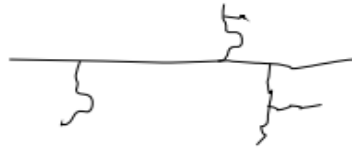
Polimer zincirinin fiziksel ve kimyasal yapısına göre doğrusal (lineer), dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak üçe ayrılırlar. Karbon atomlarının birbirine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz zincirler içeren polimerlere doğrusal (lineer) polimerler denir. Poli(vinil klorür) (PVC), polistiren (PS), polietilen (PE), poli(metil metakrilat), poli(akrilonitril) (PAN), naylon ve florokarbonlar gibi polimerler lineer

polimerlere örnek olarak verilmektedir. Ayrıca dallanmış ve çapraz bağlı polimerlere göre çözünmeleri daha kolaydır ve belirli çözücülerde çözünürler.



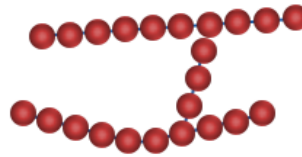
Şekil 1. 3 Polistiren

Dallanmış polimerlerde uzun ana polimer zinciri üzerinde basit kimyasal yapılara sahip dallanmalar bulunmaktadır. Kristallenme oranlarının düşüklüğü, farklı çözeltiler viskoziteleri veya farklı ışık saçılması gibi özelliklerinden dolayı lineer polimerlerden ayrılırlar. Dallanma fazla ise polimerler bazı çözücülerde çözünmeden şişebilirler.



Şekil 1. 4 Dallanmış bir polimer yapısı

Çapraz bağlı polimerlerde ise, polimer zinciri üzerindeki dallar birden fazla zincire bağlanırlar. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler, sadece çözücüyü yapısına alarak şişerler. Çapraz bağlanma oranı arttıkça şişme oranı azalmaktadır. Çapraz bağlanma oranı çok yüksek ise polimer şişmeyen bir katı halini alır.



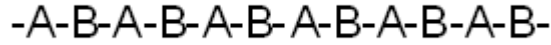
Şekil 1. 5 Çapraz bağlı bir polimer yapısı

Polimerler, tek çeşit monomerden oluşabildiği gibi birden fazla monomerin birleşmesiyle meydana gelebilmektedir. Tek cins monomerden oluşan polimerlere homopolimer denir. Polimer zinciri üzerinde birden fazla çeşit monomer bulunuyorsa kopolimer adı verilir. Kopolimerin yapısında, monomerlerin sıralanmasına göre farklılıklar bulunmaktadır.

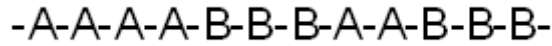
Kopolimerlerde, monomerlerin diziliş sırasına göre farklı isimler almışlardır; seçenekli, blok, rastgele (random) ve aşı (graft).



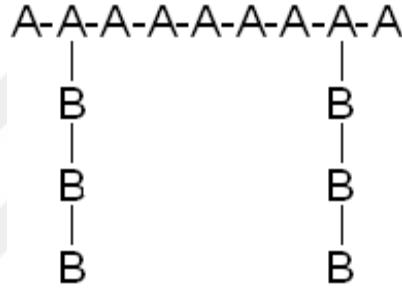
Şekil 1. 6 Rastgele kopolimer dizilişine örnek gösterimi



Şekil 1. 7 Ardışık kopolimer dizilişine örnek gösterimi



Şekil 1. 8 Blok kopolimer dizilişine örnek gösterimi



Şekil 1. 9 Aşı kopolimeri dizilişine örnek gösterim

2.3 Polimerizasyon Teknikleri

Polimerizasyon tepkimeleri bilindiği gibi ekzotermiktir. Bir polimerizasyon işleminde ortaya çıkan ısı hemen ortamdan uzaklaştırılmaz ise polimerin mekanik ve kimyasal özellikleri önemli oranda etkilenmektedir. Özellikle, polimerin sanayi ölçeğindeki üretimlerinde bu önemli problemlere neden olmaktadır. Sanayi ölçekte üretim proseslerinde ve de özellikle zincir katılma polimerizasyon tepkimelerinde bu durum önem arz etmektedir. Zincir katılma polimerizasyonunda çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıktığı için ortam viskozitesi hızla artmaktadır. Polimerlerin ısı iletkenlikleri de düşük olduğundan ısı aktarımı zorlaşmaktadır. Bu ısı aktarım probleminden dolayı sıcaklık kontrolü de zorlaşmaktadır. Polimerlerin üretimindeki bu sorunlar nedeni ile sanayi boyutunda polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler geliştirilmiştir. Polimerizasyonda, her polimerin tepkime mekanizması farklı olduğundan prosesinin de farklı olması gerekebilir. Her polimerin polimerizasyonunda başlama sıcaklığı, tepkime hızı, viskozite artışı, vb. gibi parametreler dikkate alınarak

üretim için uygun prosesin seçilmesi gerekmektedir. Tüm bunlar dikkate alınarak geliştirilen dört proses vardır [10].

Kütle ve çözelti polimerizasyonun diğer adı 'homojen sistem polimerizasyonu' olarak bilinmektedir. Polimerizasyonda tüm bileşenler aynı fazda olduğundan dolayı bu isim verilmiştir. Kütle polimerizasyonu oldukça ucuz ve basit bir yöntemdir. Polimerizasyonda monomer, uygun bir sıcaklık ve uygun bir başlatıcı ile belirli bir basınç altında doğrudan polimerleştirilir. Çözelti polimerizasyonunda, polimerizasyona uğrayan monomer, reaksiyonlara katılmayan (inert) bir çözücü içinde polimerleştirilirse blok polimerizasyonun bir çok sakıncaları önlenmiş olur. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir.

Emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonun diğer adı 'heterojen sistem polimerizasyonu' olarak bilinmektedir. Süspansiyon polimerizasyonunda girdiler ve polimer, çözücü olmayan bir ortamda (çoğunlukla su) dağıtılır, monomeri küçük damlacıklar halinde dağıtmak ve dağılan küçük katı polimer taneciklerini asılı olarak tutmak için kuvvetle çalkalanır. Polimer taneciklerinin küresel yapısı nedeniyle süspansiyon polimerizasyonuna "boncuk" veya "inci" polimerizasyonu da denir. Emülsiyon polimerizasyonunda, çoğunlukla su olan bir dağıtıcı ortam bulunur. Monomer damlacıkları ve polimer tanecikleri, süspansiyon polimerizasyonunda olduğundan çok daha küçüktür; bir emülsiyon yapıcı ile "lateks" adı verilen kararlı bir ortam oluşturulur. Emülsiyon polimerizasyonu oldukça komplekstir ve polimer taneciklerinin başlatılmasında çeşitli mekanizmalar ileri sürülür. Normal olarak, emülsiyon polimerizasyonunun viskozitesi oldukça düşüktür ve akışkan ortam açığa çıkan ısıyı reaktörün soğutma yüzeylerine transfer eder. Bu yöntemle boyalar, kağıt kaplamalar, halı altları ve çeşitli yapıştırıcılar gibi doğrudan uygulanabilen ticari karışımlar üretilir [2].

Tablo 1.1 Polimerizasyon teknikleri

Metod	Avantaj	Dezavantaj
Kütle	Ucuz olduğu için ekonomik ve üretim sonrası ayırma, saflaştırma gerektirmez	Reaksiyon ısını yüksek molekül ağırlığı ve yüksek viskozite nedeniyle kontrol etmek zor
Çözelti	Çözücü veya seyreltici etkisi ile viskozitenin düşük olması böylece sıcaklık kontrolü kolay olması	Çözücü varlığından tepkime hızı yavaşlar, çözücünün ürünlerden ayrılması için yapılan işlemler maliyetli
Süspansiyon	Isı aktarımı kolay, sıcaklık kontrolü kolay ve kütle&çözelti polimerizasyonuna göre daha emniyetli	Ortamdaki diğer maddelerden kaynaklı polimer kirlenmesi, uzaklaştırma & kurutma gibi yan işlemlerden dolayı maliyetli
Emülsiyon	Isı aktarımı kolay, yüksek molekül zincirine ulaşım, polimerizasyon hızı yüksek, düşük viskozite, organik çözücü kullanılmaz	Polimerin tanecik boyutunu kontrol altında tutmak zordur, katı polimer için yıkama ve kurutma yapılması

2.4 Polimerizasyon Reaksiyonları

Polimerler sentez edilme yöntemlerine uygun olarak da sınıflandırılırlar. Bunlar Carothers'e göre ikiye ayrılır; zincir (katılma) polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonudur [11].

2.4.1 Zincir Katılma Polimerizasyonu

Katılma (Zincir) Polimerizasyonu: Yapısında vinil grubu bulunduran, aktive edilebilir çifte bağ bulunduran monomer moleküllerinin aktif merkezlere hızlı bir şekilde katılmasıyla zincirin büyümesi şeklinde oluşmaktadır. Büyüyen monomer molekül zincirleri, yüksek mol kütleli polimer molekülünün hemen oluşmasını sağlar. Bu

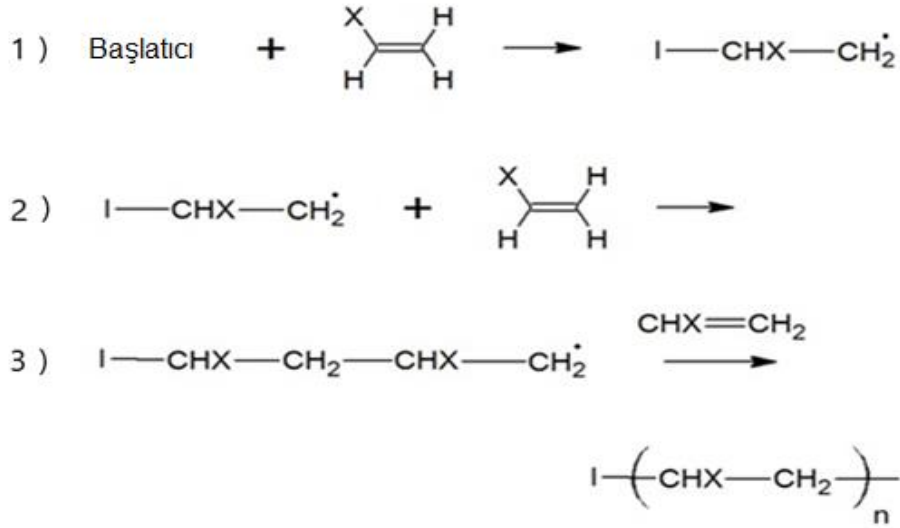
kompleks işlemler bütününe katılma (zincir) polimerizasyon reaksiyonu adı verilir. Reaksiyon boyunca ortamda yüksek mol kütleli polimer zincirleri ve çok az miktarda da monomer molekülleri bulunur. Polimerin kimyasal yapısı monomer ya da monomerler ile aynıdır. Polimerizasyonun başlama şekline yani polimerizasyondan sorumlu türlerin (aktif merkezlerin/zincir taşıyıcıların) yapılarına bağlı olarak (radikal veya iyon) iki şekilde olabilir.

Serbest radikal katılma polimerizasyonu

İyonik polimerizasyon: Anyonik veya katyonik polimerizasyon

2.4.1.1 Serbest Radikal Zincir Katılma Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu (SRP), vinil polimerleri elde etmek için en önemli sentez yollarından biridir. Serbest radikallerin vinile ve diğer doymamış monomerlere karşı nispeten spesifik olmayan yapısı, SRP'yi çok yönlü polimerizasyon yöntemlerinden biri yapar. Örneğin, tüm polimerlerin ve sentetik kauçukların yüzde 40 ila 45'i bir serbest radikal polimerizasyon işlemiyle üretilir [6],[7]. Bu, diğer birçok büyük hacimli polimer ve elastomerin yanı sıra polistiren, poli(metil metakrilat), polivinil asetat, polivinil klorür, polibütadien, polikloropren ve polietileni içerir [12]. Polimerizasyon, başlatıcı adı verilen bir molekülle başlar. Çok yaygın iki başlatıcı, benzoil peroksit (BPO) ve 2,2'-azo-bis izobütirilnitrildir (AIBN). Her iki molekülde oldukça alışılmadık bir şekilde parçalanma eğilimindedir; yani bağdaki kopan elektron çifti ayrılacaktır. Eşleşmemiş elektronlara sahip iki parçaya serbest radikal başlatıcılar denir. Serbest radikaller üretildikten sonra bir monomerle reaksiyona girerek zincir büyümesi polimerizasyonunu başlatabilecek yeni bir radikal oluşturur:



Şekil 1. 10 Serbest Radikalik Polimerizasyona örnek gösterim

C: X, örneğin; C₆H₅, Cl, Br, OCOCH₃, COOR ya da H olabilir. Mekanizma ayrıca vinilidin klorür ve metil metakrilat gibi çift sübstitüe monomerleri de içerir. Vinil polimerizasyonunun ortak bir özelliği, büyüme zincirinin aktif merkezinin, büyümesi boyunca tek bir polimer molekülü tarafından tutulmasıdır. Bu nedenle, kısmen polimerize edilmiş karışım, yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerden ve neredeyse hiç ara moleküler ağırlık zinciri içermeyen değişmemiş monomerlerden oluşur. Aslında, polimerizasyonun erken safhasında, hatta bir yüzde dönüşümünün ilk fraksiyonunda oluşan polimerler, moleküler ağırlık bakımından, prosesin ileri safhasında oluşanlarla karşılaştırılabilir. Çoğu vinil monomer, katalizörlere ve foto-aktivasyona kolayca duyarlıdır. Kontrolsüz veya istenmeyen polimerizasyonu önlemek için genellikle monomere inhibitörler eklenir. Bu bileşikler son derece etkilidir ve 10⁻⁴ molarda veya altında çok düşük konsantrasyonlarda bile polimerizasyonu önleyebilir [12].

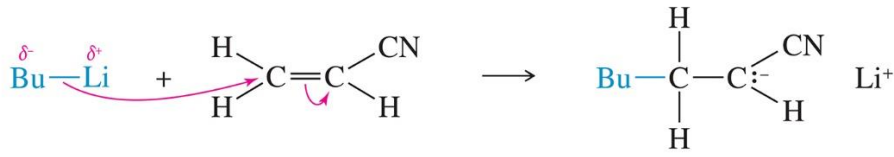
2.4.1.2 İyonik Zincir Katılma Polimerizasyonu

Radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden gerçekleştirilmesi sonucu oluşur. İyonik katılma polimerizasyonunda zincir büyümesini, aktif merkezdeki anyon ya da katyon sağlayabilir. İyonik polimerizasyon, radikal polimerizasyona göre çok daha hızlı ve spesifiktir. İyonik polimerizasyon hızını kontrol edebilmek ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılmasını sağlamak için sıfırın altındaki derecelerde çalışılır. Örnek vermek gerekirse polivinil asetatın serbest radikalik polimerizasyonunda bir kaç saniyede zincir büyüme yarı ömrü gerçekleşirken, -100°C de gerçekleşen AlCl₃

ve BF₃ katalizörleri kullanılarak yürütülen izobütülen katyonik polimerizasyonunda aynı süre saniyenin milyonda biri civarındadır [13].

Katyonik polimerizasyon da, zincir büyümesinden katyon merkezi üzerinden ilerler. Anyonik polimerizasyon da ise zincirler anyonik merkezler sorumludur. n- bütül lityum genellikle anyonik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılmaktadır [10].

Başlatıcı basamak: Başlatıcı monomere katılarak monomere reaktif anion haline getirir.

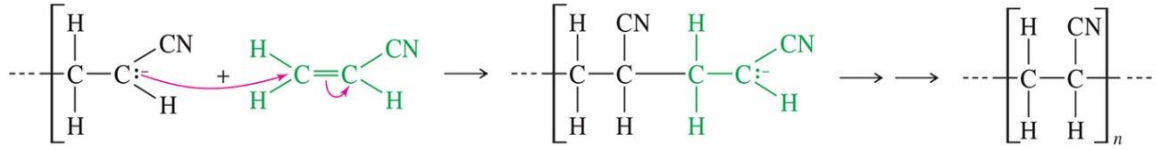


Butillityum

akrilonitril

kısmi kararlı anion

Yayılma basamağı: Reaktif anion nötre monomere eklenir ve yeni anion monomere oluşturma işlemi zincirleme devam eder.



Büyüyen zincir

akrilonitril

uzamaya devam eden zincir

polimer

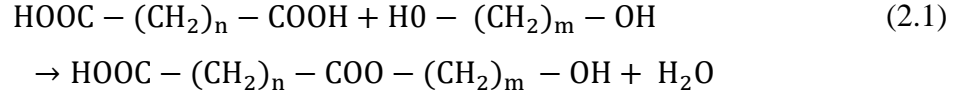
Şekil 1. 11 Anyonik katılma polimerizasyonu [10]

- Çifte bağlı monomerlerde C=O veya NO₂ gibi elektron çekici gruplar olmalıdır.
- Reaksiyon Organolityum veya Grignard gibi reaktiflerle başlatılır.

2.4.2 Kondenzasyon Basamaklı Polimerizasyonu

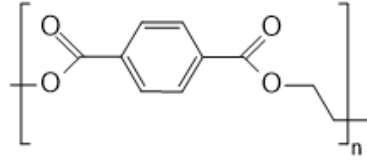
Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu, monomerlerin ve / veya oligomerlerin su veya metanol gibi bir yan ürün olarak daha küçük moleküller salarken daha büyük yapısal birimler oluşturmak için birbirleriyle reaksiyona girdiği bir aşamalı büyüme polimerizasyon şeklidir. İyi bilinen bir kondenzasyon reaksiyonu örneği; karboksilik asitlerin alkol ile esterleştirmeleridir. Her iki parça da iki işlevli ise, yoğunlaştırma ürünü doğrusal bir polimerdir ve parçalardan en az biri üç veya dört işlevli ise, elde edilen polimer çapraz bağlı bir polimerdir (yani üç boyutlu bir ağ). Sadece bir reaktif gruba sahip monomerlerin eklenmesi, büyüyen bir zinciri sonlandıracak ve sonuç olarak (ortalama) moleküler ağırlığı düşürecektir. Bu nedenle, ortalama moleküler ağırlık ve çapraz bağ

yoğunluğu, yoğunlaşma polimerizasyonunda yer alan her bir monomerin işlevselliğine ve karışımdaki konsantrasyonuna bağlı olacaktır. Klasik bir aşamalı büyüme yoğunlaşması, eşitlik 2.1' de gösterilen bir dibazik asit ile bir glikol arasındaki reaksiyondur:



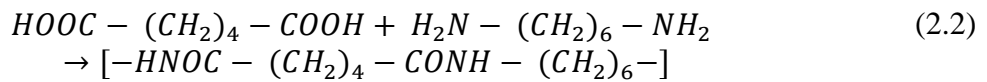
Elde edilen polimere polyester denir. Reaksiyonu tersine çevirmek için ester bağlarıyla su reaktif olduğundan, reaksiyon sisteminden sürekli olarak çıkarılır.

En yaygın termoplastik polyesterlerden biri, genellikle PET veya PETE olarak kısaltılan poli (etilen tereftalat) 'dır. Kimyasal yapısı Şekil 1.12' de verilmiştir.

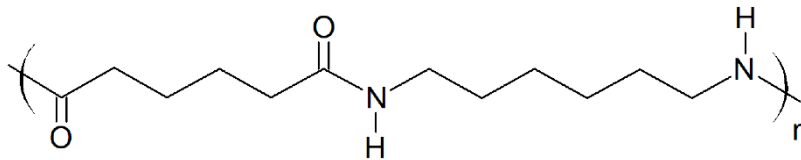


Şekil 1. 12 Poli(etilen tereftalat)

Diğer önemli yoğunlaşma reaksiyonları ester değişimi, eterifikasyon ve amidizasyondur. Örneğin, eşitlik 2.2' de verildiği gibi doğrusal poliamidler, diamidlerin dikarboksilik asitlerle reaksiyona sokulmasıyla üretilebilir,



Bu örnekte ürün, en yaygın termoplastik poliamidlerden biri olan Naylon 6-6 olarak da bilinen poli(heksametilen adipamid)' dir. Kimyasal yapısı Şekil 1.13' de gösterilmiştir.



Şekil 1. 13 Poli (heksametilen adipamid)

Hem Naylon 6-6 hem de PETE' nin bir katalizöre ihtiyaçı yoktur çünkü asit monomerleri reaksiyonu katalize eder. Ancak sülfürük asit gibi güçlü asitler reaksiyonu daha da hızlandırır. Diasitler yerine diasil klorürler de kullanılabilir. Yan ürün HCl ester bağlarıyla reaktif olmadığından, genellikle ters tepkimenin olmaması avantajına sahiptirler [14].



3.1 Emülsiyon Polimerizasyonu Temel Bigisi

Emülsiyon polimerizasyonu ilk olarak II. Dünya Savaşı sırasında 1,3-bütadien ve stirenden sentetik kauçuk üretmek için kullanılmıştır. Bu Amerika Birleşik Devletleri'nde sentetik kauçuk sanayisinin başlangıcıydı. Emülsiyon polimerizasyonunda ki gelişmeler II. Dünya Savaşı sırasında ve sonrasında farklı monomerlerin farklı oranlarda kullanılmasıyla homopolimer veya kopolimer latekslerin birçok çeşidinin üretilmesi sağlandı [9].

Emülsiyon polimerizasyonunda, ilk aşamada birbirine karışmayan iki sıvının, yüzey aktif ajanı yardımıyla bir araya gelmesi sağlanır. Emülsiyon polimerizasyonunda birbirine karışmayan sıvılar monomer ve sudur. Su, yüzey aktif ajan ile birleşir ve yüzey gerilimi düşürülerek monomer ile karışması sağlanır. Bu sayede birbirine karışan su, monomer ve yüzey aktif ajana emülsiyon adı verilir. Polimerizasyonda, emülsiyon ortamı, genellikle su faz olarak kullanılır, bu ortama disperisyon fazı da denir. Monomerin bu ortamda dağıtılmasını, aynı zamanda polimerizasyon sonunda oluşacak polimerin kararlılığını da sağlayacak olan yüzey aktif ajan (emülgatör) yanı sıra suda çözünebilen ya da kısmen monomer fazında çözünen başlatıcılar kullanılır. Tüm paydaşların kullanımı ile polimerizasyon sonunda çökmeyen, kararlı yapıda kolloidal tanecikler elde edilir. Bu kolloidal taneciklere genellikle 'lateks' adı verilir [3].

Emülsiyon polimerinde genellikle 50 nm den 5 mikrona kadar farklı boyutlarda lateksler elde edilir. Çözeltideki emülgatörlerin emülsiyon yapıcı ve polimer kararlılığını sağlama görevlerinden ziyade başka kritik görevleri daha vardır. Emülgatör moleküllerinin büyük bir kısmı, misel adı verilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak için bir araya gelir. Bu toplanma bir denge üzerine kuruludur. Kritik bir miktar altında kalan emülgatörler toplanamaz böylece miseller oluşamaz. Buna kritik misel konsantrasyonu denir. Emülgatör miktarı monomere göre arttırılırsa daha küçük boyutlarda ama çok daha fazla sayıda misel tanecikleri oluşacaktır. [10]

Emülsiyon polimerizasyonu, diğer polimerizasyon tekniklerine göre avantajları daha fazladır. Endüstride yaygın kullanılan boya yüzey kaplama yapıştırıcı izolasyon malzemesi ve kauçuk vb. bir çok uygulama saflaştırma yıkama gibi maliyetli olmaktan çıkarak avantaj sağlıyor. Ayrıca emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon misellerin içerisinde devam ettiği için yüksek polimerizasyon hızına çıkarak, yüksek molekül ağırlığına sahip polimer üretimi yapılabilir. Misel taneciklerinin içerisinde devam eden polimerizasyonun, molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesinde kolaylıkla takip edilebilir. Diğer proses tekniklerinde polimerizasyon derecesiyle polimerizasyon hızı ters orantılıdır. Molekül ağırlığındaki büyük artışlar, başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesi, reaksiyon sıcaklığı yada zincir transfer ajanı kullanılarak polimerizasyon hızındaki azalmayla gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon hızı düşürülmeden, polimerin molekül ağırlığının artırılmasını sağlayan tek prostestir [15].

3.1.1 Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri

Emülsiyon polimerizasyon reaksiyonu gerçekleşebilmesi için monomer, dispersiyon ortamı, yüzey aktif ajan ve başlatıcıdan oluşan dört ana bileşen gereklidir [2].

3.1.1.1 Monomer

Monomerler bir polimer zincirini oluşturan en küçük birimlerdir. Serbest radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler karbon–karbon çift bağı (C = C) içermek zorundadırlar. Bu malzemeler en geniş sınıflandırması ile vinil grupları olarak adlandırılırlar. Vinil gruplarının radikalik katılması ile polimerler elde edilir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan monomerleri üç ana başlık altında inceleyebiliriz;

- Viniller
- Vinil asetat ve bunun esterleri
- Akriklik asit ve bunun esterleri

Camsı geçiş sıcaklığı (Tg), emülsiyon polimerlerinde oldukça önemli bir başlıktır. Maddenin camsı özelliklerini kaybedip viskoz özellikler kazanmaya başladığı sıcaklık sınırıdır. Erime sıcaklığından her zaman daha düşüktür.

Polimerlerin performans özellikleri kullanılan monomerlere göre belirlenir. Monomer seçiminde öncelikle son ürün Tg değeri dikkate alınarak seçim yapılır. Tek monomer kullanımında homopolimer, çoklu monomer kullanımında kopolimer Tg değerleri

dikkate alınarak teorik hesap yapılır. Bu arada monomerlerin homopolimer ve kopolimer Tg'leri farklıdır [2].

Tablo 2.1 Monomerlerin camsı geçiş sıcaklık ve sudaki çözünürlükleri

Monomer	Homopolimer Tg	Kopolimer Tg	Su içerisinde çözünürlükleri g/100ml, 20°C
Etilen	-80°C	-125°C	1,1
2-EHA	-57°C	-65°C	0,01
BA	-50°C	-45°C	0,16
EA	-24°C	-17°C	1,5
Vac	30°C	33°C	2,5
Sty	100°C	83°C	0,03
MMA	105°C	83°C	1,5
ACN	-	95°C	70
AA	106°C	110°C	100

Teorik Tg hesaplama;

A, B, C monomerlerinden oluşan bir sistem düşünelim

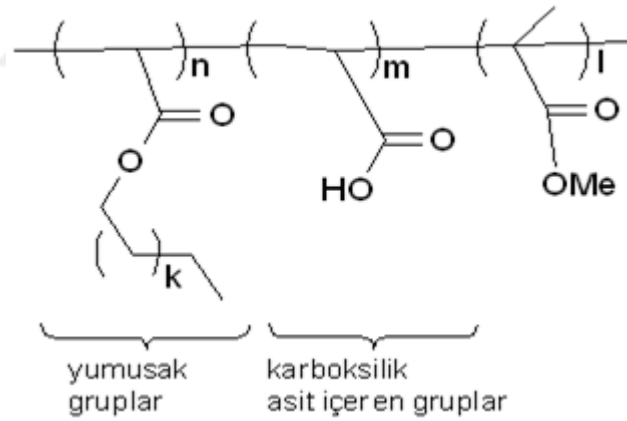
$X_1 = \text{B monomerinin miktarı} / \text{Toplam monomer miktar}$

$X_2 = \text{C monomerinin miktarı} / \text{Toplam monomer miktar}$

Teorik Tg = $T_g A + (T_g B - T_g A) * X_1 + (T_g C - T_g A) * X_2$

Polimerden birden fazla özelliğin bir arada olması beklendiğinden genel olarak çoklu monomerlerin kombinasyonları ile çalışılır. Ana monomerler polimer zincirinin temelini oluştururlar %5'den daha az oranda, ana polimer zincirine ek özellik kazandırmak için kullanılan malzemeler fonksiyonel monomerler olarak adlandırılırlar.

Monomer seçimi yapılırken ana polimer zinciri ve fonksiyonel kısımlar ayrı ayrı değerlendirilmelidir. Ana polimer zinciri; iki farklı monomer çeşidine göre sınıflandırılır. İlki, yumuşak monomerler; düşük Tg değerine sahip monomerlerdir. Karboksilik asitlerin esterleri 2-EHA, Butil Akrilat, Etil Akrilat bu gruba girmektedir. Bu monomerlerin tercih edilme nedenleri arasında maliyet, hidrofobluk, hidrofilitik, esneklik ve yapışkanlık gibi seçenekler bulunmaktadır. Diğeri ise, sert monomerler; Yüksek Tg değerine sahip monomerlerdir. Stiren, Vinil asetat, Metil metakrilat, Akrilonitril monomerleri bu guruba girmektedir. Yüksek maliyetten düşük maliyete ACN> MMA> STY> VAC sıralanabildiği gibi, monomerler sudaki çözünürlüklerine göre de sıralanabilmektedir. Sudaki çözünürlüğü en az olandan STY> MMA> VAC> ACN daha fazla olana şeklinde sıralanabilmektedir. Yine bu sert monomerlerinde sert tuşe, mukavemet, yapışkan olması istenmeyen yüzey gibi tercih edilme nedenleri bulunmaktadır [2].



Şekil 1. 14 Polimer zincirinde monomer tercihlerine göre grupların gösterimi

3.1.1.2 Disperisyon Ortamı (taşıyıcı faz)

Polimerizasyonun gerçekleştiği fazdır. Reaksiyon ortamında malzemelerin transferini sağladığından taşıyıcı faz olarak isimlendirilirler. Uygulama alanı ve istenen son ürün özelliğine göre belirlenir. Emülsiyon polimerleşmesinde taşıyıcı faz olarak genellikle su tercih edilir. Reaksiyon ortamının su seçilmesi için avantaj sağlayan nedenler vardır. Bunlar;

- Ucuzdur
- Zararlı uçucu bileşik içermez
- Düşük viskozitelidir
- Yüksek ısı transferi sağlar
- Kolayca ortamdan uzaklaştırılabilir
- Çevre dostudur

Kaynak sularında çok değerlikli metal iyonları bulunur. Bu metal iyonların polimerizasyonu oldukça kuvvetli derecede geciktirme ve önleme etkisi bulunur. Aşırı miktardaki metal iyonları misel oluşumunu etkileyeceği gibi, polimer tanecikleri üzerinde stabilizatör görevi gören yüzey aktif madde moleküllerinin adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkileyebilir. Tüm bunları topladığımızda emülsiyon polimerlerinin reaksiyonunda deiyonize suyun kullanımı tavsiye edilmektedir [16].

3.1.1.3 Yüzey Aktif Ajanı (Emülgatör)

İki sıvı arasında ya da bir sıvı ve bir katı arasında yüzey gerilimini düşüren malzemelere yüzey aktif ajanı denildiği gibi, emülsiyon polimerizasyonunda surfaktanlar ve emülgatörler olarak da adlandırılırlar. Surfaktanlar su moleküllerinin arasına girerek fiziksel bağları koparırlar, bu sayede yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey aktif malzemeler enerjileri sabitlenmemiş yapılardır. İki farklı maddenin birbirine temas ettiği ara yüzeyde birikerek, bu ara yüzeyin özelliklerini değiştirir. Birbirini sevmeyen iki faz arasındaki anlaşmazlığı yok eden bir ara bulucu gibi davranırlar. Bu sayede polimerleşme reaksiyonu için monomer ile su, kararlı emülsiyonlar oluşturmuş olurlar.

Yüzey aktif ajanlar amfilik grup içerisindedir, yani tek bir molekülde hidrofobik ve hidrofobik olmak üzere iki kısımdan oluşurlar.

- Kuyruk kısmı: hidrofobik (suyu sevmeyen) kısmıdır, genellikle hidrokarbon (alkil) zinciridir ve yüksüzdürler.
- Baş kısmı: hidrofilik (suyu seven) kısmıdır, $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-(OCH_2-CH_2)_n^-$ SO_3^- ve $-OPO_3^-$ gibi polar yapıda nötr veya yüklü gruplardır.



Şekil 1. 15 Surfaktanın yapısı

Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonunda ki görevlerinden bir diğeri, polimerizasyonun yürüyeceği miselleri oluşturmaktır. Emülgatörler sulu ortamda, ancak belli bir konsantrasyonun üzerinde bulduklarında misel oluştururlar. Bu konsantrasyona “kritik misel konsantrasyonu” (CMC) ‘Critical Micelle Concentration’ denir. Kritik misel konsantrasyonunu sağlayan yapılar miselleri oluşturur. Misellerin oluşumu maddeler halinde aşağıda belirtilmiştir;

- Düşük konsantrasyonda yüzey aktif maddeler suyun içinde serbest dolaşırlar.
- Çoğu yüzey aktif malzeme hava su interfazında bulunmayı tercih ederler.
- Konsantrasyon arttıkça yüzey aktif maddeler su hava fazını tamamen doldurur.
- Belli bir konsantrasyonun üzerinde, serbest dolaşan yüzey aktif maddeler düzenli yapılar halinde miselleri oluşturmaya başlar.
- Bu yapılar yüzey aktif maddenin suyu seven kısmının suya bakması ve suyu sevmeyen kısmının ise içe bakmasıyla oluşan yuvarlak yapılardır.
- Oluşan bu yuvarlak yapılar, emülsiyon polimerizasyonunun zincir oluşma büyüme ve sonlanma basamaklarının yani reaksiyonun yürüyeceği kısım olarak tanımlanmaktadır.

Misellerin yapısı ve şekli; sıcaklık, konsantrasyon, surfaktanın cinsi, elektrolitler, diğer suda çözünebilir organik bileşikler gibi parametrelere bağlıdır.

Surfaktanların emülsiyon polimerizasyonundaki görevleri şu şekildedir;

- Monomerleri su içerisinde stabil bir şekilde emülsiyeye ederler. Reaksiyon ilerledikçe oluşan oligomer ve polimerlerin etrafını sararak birbirlerine yapışmalarını ve koagüle olmalarını önlerler.
- Karıştırmaya karşı direnci artırır, dispersiyonun mekanik stabilitesini yükseltirler.
- Son üründe polimerlerin su içerisinde homojen ve stabil bir şekilde yayılmalarına yardımcı olurlar.
- Dispersiyonun partikül boyutunda ve viskozitesinin belirlenmesinde önemli rolleri vardır.
- Son üründe yüzey ıslatmaya yardımcı olurlar.
- Polimer filminin hidrofil veya hidrofobik olmasında belirleyici önemli bir parametredir.

Bir surfaktanın ne kadar hidrofilik ne kadar hidrofobik olduğu HLB değeri ile tanımlanır. HLB: (Hydrophilic Lipophilic Balance). Her yüzey aktif ajanın kendine ait bir HLB değeri vardır. HLB değeri yüzey aktif maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak değişir;

Düşük HLB: Hidrofobik

Yüksek HLB: Hidrofilik

olarak tanımlanır.

HLB değeri	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
Kullanım			Yağ emülgatöründe su					Su emülgatöründe yağ													
							Islatma ajanları					deterjanlar									
																çözücüler					



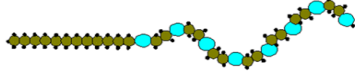

Şekil 1. 16 HLB değerine göre surfaktanların kullanım alanları

Surfaktanlar taşıdıkları iyonik yüklere göre dört ana gruba ayrılırlar;

- Anyonik yüzey aktif malzemeler; molekülün hidrofil kısmı negatif yüklü gruplardır. Polimerleşmede stabiliteyi elektriksel yükleri ile sağlarlar. Bu kuvvetli bir enerjidir, bu nedenle stabiliteye en fazla desteği veren surfaktan tipleridir. Anyonik surfaktanlar daha kolay ve daha küçük miseller oluşturabildiklerinden partikül boyutu belirlemede daha fazla görev alırlar. Ayrıca iyonik olmaları nedeni mekanik stabilitenin de sağlanmasında büyük görev üstlenirler.
- İyonik olmayan (Noniyonik) yüzey aktif malzemeler; molekülleri herhangi bir iyonik yük içermezler. Köpük oluşturma, ıslatma, emülsiyeye etme, mekanik stabiliteyi iyileştirme amaçları ile kullanılırlar. Yük içermediklerinden her türlü malzeme ve yüzey aktif malzeme ile uyumludurlar. Polimerizasyonda stabiliteyi hacimli grupları sayesinde sağlarlar. Bu sterik etki zayıf bir kuvvet oluşturur, bu nedenle çoğunlukla anyonik surfaktanların yanında ikincil malzemeler olarak

kullanılırlar. Noniyonik surfaktanların partkül boyutuna anyoniklere kıyasla büyük etkileri yoktur. Elektrolitlere ve donmaya karşı dirençlidirler. Sıcaklık değişimlerine karşı dirençli olduklarından freeze-thaw dayanımında önemli görevleri vardır. Shear (sürtünme kuvveti) dayanımına karşıda dispesiyonu koruyabilmektedir. Nonyonik surfaktanlar etoksile grupları sayesinde su molekülleri ile hidrojen bağı yapabildiklerinden dolayı suda çözünebilmektedirler. Fakat sıcaklık yükseldikçe bu fiziksel bağın kuvveti azalır ve noniyonik sürfaktanların sudaki çözünürlükleri azalır. Etoksi sayısı arttıkça bulanma noktası yükselir. Bulanma noktası (Cloud Point): Misel oluşturan noniyonik sürfaktanların çözünürlüklerinin bittiği en düşük sıcaklıktır. Bu sıcaklığın üstünde sürfaktanların çözünürlüğü miselleşme için yeterli değildir.

- Katyonik yüzey aktif malzemeler; molekülün hidrofik kısmı pozitif yüklü gruplardır. Yumuşatıcı, lubrikant, biyosit, ıslatıcı olarak kullanılırlar. Ağırıklı olarak kişisel bakım ürünlerinde tercih edilirler. Poliamid gibi pozitif yüklü sistemlerin reaksiyonlarında kullanılabilirler.
- Amfoterik yüzey aktif malzemeler (zwitter iyonik): molekülün hidrofik kısmı hem pozitif hem negatif yüklü gruplardır. Ortamın pH değerine göre farklı özellik gösterirler. Kişisel bakım ürünlerinde, sıvı sabun ve şampuanlarda, temizleyici losyonlarda ve genel temizlik malzemelerinde kullanılırlar. Katyonik yüzey aktif ajanlar korozif etkiye sahip olduğundan kozmetik sektöründe katyoniklere alternatif olarak tercih edilirler. Biyosit, köpük yapıcı, lubrikant olarak kullanılırlar.

Katyonik Surfaktanlar	
Anyonik Surfaktanlar	
Nanyonik Surfaktanlar	
Amfoterik Surfaktanlar	

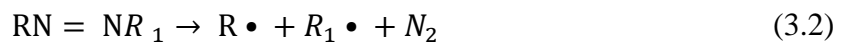
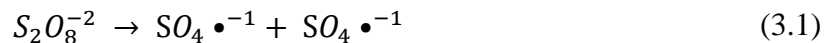
Şekil 1. 17 Değişik tipteki emülgatörlerin şematik gösterilmesi

Emülsiyon polimerizasyonunda surfaktan seçimi;

- Reaktör ve ekipmanlara kirlenme ve jelimsi oluşumlara neden olmamalıdır. Karıştırmadan kaynaklı mekanik etkilere dayanıklı olmalıdır.
- Polimerizasyonda kullanılacak olan monomerleri stabil bir şekilde emülsiyeye etmelidir.
- Polimerizasyon esnasında istenmeyen yüksek viskozitelere neden olmamalıdır, bu durum reaksiyondaki ısı transferini engeller.
- Son üründen istenilen parçacık boyutuna göre cinsi ve miktarı belirlenmelidir.
- Ürünün film dayanımı, parlaklığını ve su dayanımını bozmamalıdır.
- Anyonik yüzey aktif malzemelerin daha yaygın bir kullanımı vardır.
- Hem maliyet hem de surfaktanların polimer performansındaki negatif etkileri dikkate alınarak en düşük oranda kullanılmalıdır. Düşük CMC değerine sahip yüzey aktif malzemeler tercih edilir.
- Genellikle tekli değil karışım halinde yüzey aktif malzeme paketleri daha etkin çalışmaktadır.

3.1.1.4 Başlatıcılar ve Başlatıcı Sistemler (Termal ve Redoks Başlatıcılar)

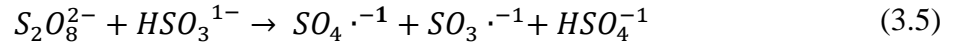
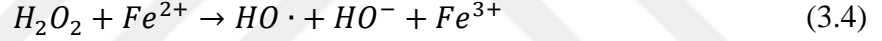
Emülsiyon polimerizasyonu neredeyse tamamen radikal mekanizmanın ardından gerçekleşir. Başlatıcı'nın işlevi, serbest radikalleri üretmektir, bu da polimer moleküllerinin yayılmasına yol açar. Serbest radikaller genel olarak iki ana yolla üretilir: (i) termal ayrışma, (ii) redoks reaksiyonları. Ek olarak, serbest radikal başlatıcılar, suda veya yağda çözünür olabilir. En yaygın olarak kullanılan emülsiyon polimerizasyonunda, suda çözünür başlatıcılar persülfatlardır (peroksodisülfatlar). Örneğin, potasyum-persülfat, sodyum-persülfat ve amonyum-persülfat. Persülfat iyonu, polimerizasyonu başlatabilen iki sülfat radikal anyonu vermek üzere sulu fazda termal olarak ayrışır. Hidrojen peroksit ve diğer peroksitler, termal ayrışma tipi başlatıcılardır ve hem sulu hem de yavaş polimer fazlarında çözünürler. Bunların yanı sıra, benzoil peroksit ve azobisisobütironitril (AIBN) gibi yağda çözünür bileşikler, emülsiyon polimerizasyonlarında termal başlatıcılar olarak kullanılabilir.



Diğer başlatma sistemi redoks başlatıcılardan oluşur. Persülfat-bisülfid sistemi gibi nispeten düşük sıcaklıklarda bir oksidasyon-indirgeme reaksiyonu yoluyla serbest radikaller üretir. Redoks başlatıcılar tek bir bileşik değildir, birçok bileşiğin redoks reaksiyonu ile birincil radikali meydana getirdiği bir sistemdir.

Redoks başlatıcıların termal başlatıcılara göre en büyük avantajı polimerizasyonu çok daha düşük sıcaklıklarda başlatabilmeleridir. Bu bileşikler birbirlerinden ayrı saklanmaları koşulu ile oda sıcaklığında reaktif değildirler. Bir araya geldiklerinde oda sıcaklığında bozunmaya başlarlar ve birincil radikalleri oluşturabilirler. Oda sıcaklığında başlaması gereken emülsiyon polimerizasyonlarında bu tip başlatıcı sistemleri tercih edilir. Demir (II) içermeyen hidroperoksit redoks başlatıcı sistemleride düşük sıcaklıkta yapılan emülsiyon polimerizasyonları için çok kullanılan sistemlerdir. Özellikle polimerin demir kontaminasyonunun daha az olması nedeni ile çoğu zaman daha fazla tercih edilmektedirler. Demir içeren sistemler kirli görünüme, renk değiştirmeye ve oksidatif degradasyona meyillidir.

En çok bilinen redoks başlatıcı sistemleri; eşitlik 3.4' de verildiği gibi demir(II)-peroksitlerin kombinasyonlarıdır.



Tablo 3.1 Polimerizasyonunda kullanılan termal ve redoks başlatıcıların farkları

Termal Başlatıcılar	Redoks Başlatıcılar
Isı yolu ile radikal oluşur	Birden fazla kimyasalın birleşmesi ile radikal oluşur
Reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşebilir	Reaksiyon oda sıcaklığında da gerçekleşebilir
Reaksiyon yavaş gerçekleşir	Reaksiyon çok hızlı gerçekleşir
Daha kısa ve dallanmış polimer zinciri elde edilir	Daha uzun ve düz polimer zinciri elde edilir

3.1.2 Emülsiyon Polimerizasyonu Diğer Bileşenleri

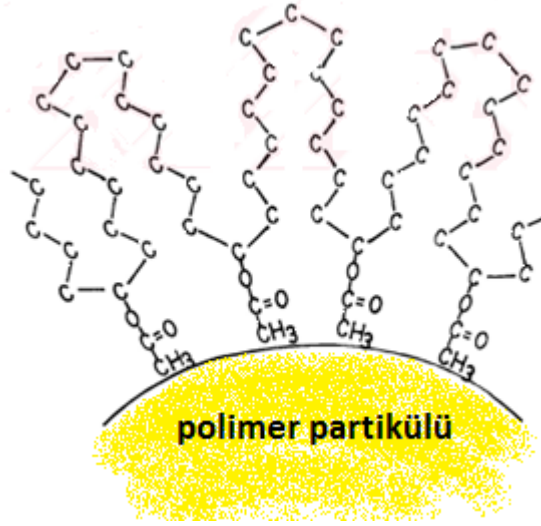
Emülgatörler, büyüyen partiküllere koloidal stabilite kazandırır ve partikül çekirdeklenmesi için alanlar sağlar. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörlerden biri olan koruyucu kolloidler endüstriyel pazarda yaygın olan sektörlere ve istenilen özelliklere göre kullanılmaktadır. Bunlar partiküllerin pıhtılaşmasını engeller. Koloidal stabilite, elektrostatik stabilizasyon, sterik stabilizasyon veya her ikisi ile sağlanır [17].

3.1.2.1 Koruyucu Kolloidler

Emülsiyon polimerizasyonunda koruyucu kolloidler genellikle emülsiyon partiküllerinin stabilizasyonu için kullanılır. İlk zamanlarda organik kökenli koruyucu kolloidlerden kazein ve jelatin gibi doğal yüksek molekül ağırlıklı bileşikler kullanılırdı. Günümüze gelindiğinde ise polivinil alkol ve türevleri, poliakrilik asit, maleik anhidrit kopolimerleri, metil selüloz ve hidrosimetilselüloz gibi sentetik ya da yarı sentetik polimerler koruyucu kolloid olarak kullanılmaktadır. Tüm bu hammaddelerin ortak özelliği monomer-su arasındaki yüzey gerilimini düşüren amfipatik karaktere sahip olmalarıdır [18].

Emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak sentezlenen polivinil asetatlarda en yaygın kullanılan koruyucu kolloidler, kısmi hidrolize edilmiş polivinil alkollerdir. Kısmi hidrolizlenmiş PVOH' ün yapısında bulunan -OH blokları sulu faza doğru hareket ederken asetat blokları ise polimer dispersiyonunun yüzeyine adsorblanır [19]. Asetat bloklarının miktarı ne kadar fazla ise PVOH okadar rahat hareket eder. Emülsiyon polimerizasyonu hızı ise asetat bloklarının miktarı azaldıkça, yavaşlamaktadır [20].

Polivinil alkoller emülsiyon polimerizasyonunda tek başına ya da diğer emülgatörler ile karışım halinde kullanılabilirler. Yapısındaki yüzey aktif madde özelliğinden dolayı emülsiyon oluşumuna da yardımcı olabilirler fakat genellikle tercih edilme yöntemleri polimer taneciklerinin bir araya gelmesini engellemek içindir. PVOH' lar anyonik yüzey aktif maddeler gibi polimer tanecikleri içine girmez yalnız yüzeyde kalır ve polimer taneciklerini sarar. Yüksek molekül ağırlığına sahip PVOH' lar uzun zincirleri sayesinde polimer taneciklerinin bir araya gelmesini (koagülasyon) engellemektedir. Suda çözünen bu polimerler emülsiyon taneciklerini kaplar ve su molekülleri ile sarar ya da çözer. Koruyucu kolloidler, polimer taneciklerin bir araya gelmelerini engellemesinin yanında mekanik ve termodinamik dayanıklılık oluşturma özellikleri vardır [21].



Şekil 1. 18 Kısmi hidrolize edilmiş bir PVOH' ün polimer partikülüne adsorpsiyonu

Koruyucu kolloidler genellikle 1-10 mikron ortalama partikül çaplı emülsiyonları oluştururlar [20].

PVOH emülsiyon polimerizasyonunda klasik yöntemlerden (anyonik/nanyonik emülgatörler ile stabilize etme) uzaklaşarak tek başına stabilizatör olarak kullanılmak istendiğinde, monomeri emülsiyonlaştırma ve reaksiyon sırasında oluşan polimer partiküllerini stabilize etme görevini yerine getirmektedir. PVOH' ler nanyonik karakterde olduğu için yapısındaki elektrolitler sayesinde çok iyi kararlılık sağlamaktadır [22].

Kısmi hidrolize edilmiş PVOH' ün içerdiği asetil grubunun artması ve molekül ağırlığının artmasıyla dallanan polimer miktarı artar [20]. Bu tür proseslerde; kısmi hidrolize PVOH varlığında son lateksin viskozitesinin artacağı ve yüksek viskozite nedeniyle çok küçük partiküllü latekslerin elde edilmesinde zorluklar yaşanabileceğine dikkat edilmelidir. Kısmi hidrolize edilmiş koruyucu kolloidler tarafından stabilize edilen Vac polimerin tane boyutu, koruyucu kolloidler hidrofilik yapısı nedeniyle geniş bir aralıktadır [23].

3.1.3 Emülsiyon Polimerizasyonu Mekanizması ve Kinetiği

Emülsiyon polimerizasyonunda polimerleşme, emülgatörlerin bulunması kaydıyla homojen fazda serbest radikalik reaksiyonlara göre gerçekleşir. Emülsiyon polimerizasyonlarında çok çeşitli başlatıcı sistemler kullanılmakta olup, genellikle bütün sistemler aktif bir serbest radikal serbest bırakılması prensibine dayanır. Aktif serbest radikaller iki yolla üretilir;

1. Başlatıcının Termal olarak parçalanması

Birçok organik ve inorganik bileşik ısıtıldığında yarı-ömürlü parçalanma geçirerek serbest radikaller üretir. En sık kullanılanlar ise potasyum persülfat ve amonyum persülfattır.

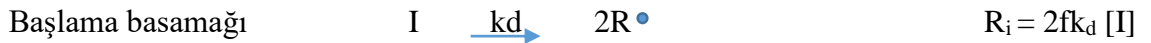
2. Kimyasal Etkileşme- Redoks Başlatıcılar

Polimerizasyonu başlatmak için serbest radikaller üretmek amacıyla iki veya daha fazla maddenin bir araya gelerek oluşturduğu indirgeyici ve yükseltgeyici içeren sistemlerdir.

Ticari olarak kullanılan emülsiyon polimerlerinde redoks sistemlerin kullanılması yaygındır. Bunlardan en sık kullanılanları ise $H_2O_2-Fe^{+2}$ sistemi, klor-bisülfid sistemi ve hidroperoksit-poliamin sistemleridir.

Bu polimerizasyonda, ilk kez 1932 yılında Haber ve Weiss tarafından H_2O_2 ' in sulu çözeltisinde demir iyonu ile olan reaksiyonda elektron transferi yoluyla serbest radikalın oluşumu yöntemine dayanılarak aktif merkezler oluşturulmuştur. Aktif merkezlerin çoğalmasıyla büyük moleküller oluşur ve moleküllerin kararlılığının sağlanmasına bağlı olarak gerçekleşen aktif merkezlerin sonlanmasıyla polimerizasyon tamamlanır [24].

Bu polimerizasyon mekanizmasına ait hız eşitlikleri ve zincir reaksiyonları aşağıdaki gibi verilmiştir.



Sonlanma Basamağı



$$R_t = k_t [M^\bullet]^2$$



Polimerizasyonun toplam hızı aşağıdaki eşitlik 3.1.3 de verildiği gibi ifade edilir;

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right) [M] \quad (3.1.3)$$

Emülsiyon polimerizasyonunun kinetiğinde önemli parametrelerinden biri monomer yapısıdır. Monomerin sudaki çözünürlüğü, tanecik yapışması, stabilizasyon sağlayan emülgatörlerin adsorpsiyonu ve tanecik içindeki monomerin denge konsantrasyonu çok önemli polimerizasyon parametreleridir. Bunlar polar veya hidrofobik monomerlerin polimerizasyonu sırasında çok önemli farklılıklara neden olan parametrelerdir. Monomerin polar veya hidrofobik oluşu, tanecik oluşum mekanizmasında, proses kinetiğinde ve oluşan lateks sisteminin koloidal davranışında önemli değişikliklere yol açan farklılıklardır [25].

Emülsiyon polimerizasyonu üretim tekniklerinde en nitelikli çalışma Harkins teorisidir. Harkinsin bu teorisini hidrofobik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu üzerinde geliştirmiştir [26]. Smith ve Ewart ise ilk nitel teoriyi ele alarak bu polimerizasyon için ilk nicel teoriyi hidrofobik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonları adına geliştirmişlerdir. Smith ve Ewart tarafından geliştirilen bu teoride polimer partiküllerinin sayısını ve polimerizasyon hızını belirleyen denklemler elde edilmiştir [27]. Bu teorilere göre polimerizasyon basamakları aşağıda Şekil 1.19 'ta gösterilmiştir.

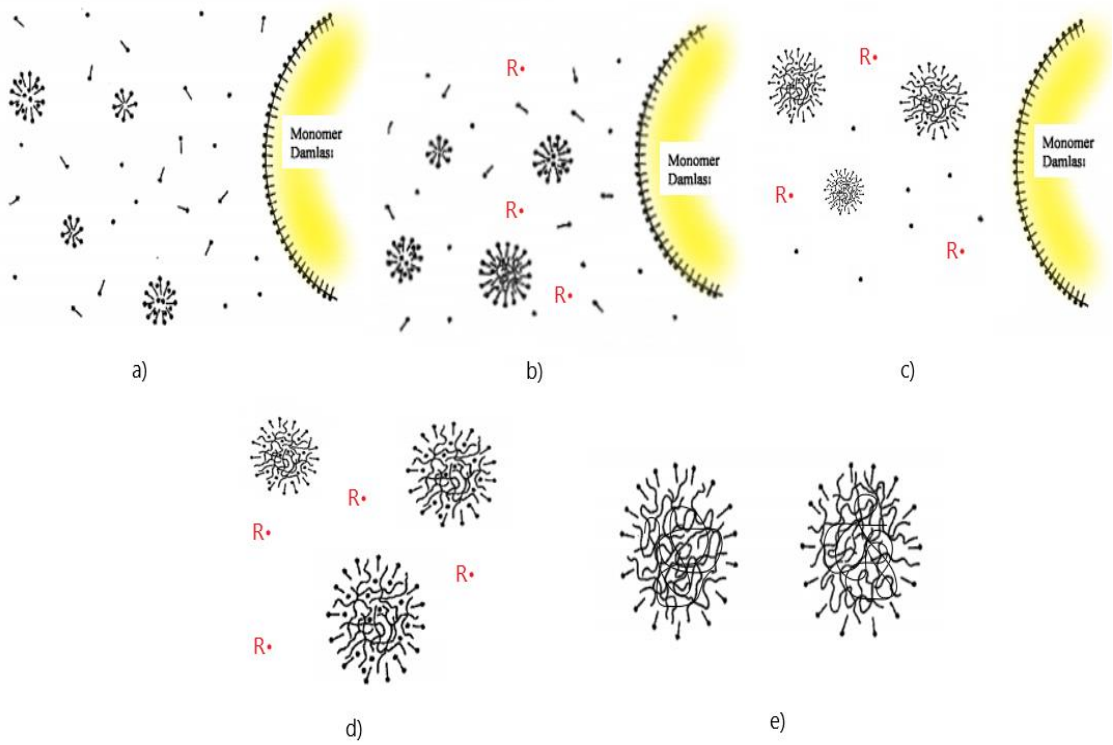
Emülsiyon polimerizasyon sisteminin en önemli bileşenlerinden olan monomerin sudaki çözünürlüğü önemsenmeyecek kadar düşüktür. Sistemin içerisindeki emülgatörler monomeri su içinde çözünür hale getirerek daha fazla monomer molekülünün su fazı içinde çözünmüş halde bulunmasını sağlamaktadır. Emülgatörün bu etkisine misel adı verilmektedir. Bu misel taneciği 50-100 emülsiyon yapıcı madde (emülgatör) molekülünden oluşmaktadır. Misellerin oluşumu ve şekillerinin korunabilmesi için çözelti içindeki emülgatör konsantrasyonunun belli bir değere ulaşması gerekmektedir. Bu değere kritik misel konsantrasyonu (CMC) adı verilmektedir. Yaklaşık olarak 40-50 Å° çapında küresel yapıdaki bir miseli oluşturan emülgatörler, hidrokarbon kuyrukları miselin içine iyonik uçları ise suya doğru yönelmiş olarak düzenlenmektedir. Miselin bu geniş hidrofobik kısmı organik monomer moleküllerini çekme eğilimi göstermektedir. Bunun sonucunda hidrofobik monomer emülgatör tarafından sulu faz içinde çözünür hale getirilmektedir. Polimerizasyon süresince karıştırma işlemi gerçekleştirilerek hidrofobik monomerin sulu ortamdaki küçük damlalar içine girmesini sağlamaktadır. Bu ortamdaki emülgatörlerin hidrofilik kısımları sulu fazda kalırken, hidrofobik kısımları bu monomer damlaları içine absorplanmaktadır. Bu damlalar yaklaşık 1 mikron çapta büyüklüğe sahiptir. Damlalar içinde ki monomer miktarı ve emülgatörler tarafından suda çözünür hale getirilmiş monomer miktarlarının yanında, hidrofobik monomerin bir miktarı su

içinde belli bir çözünürlüğe sahiptir. Kinetik mekanizması dikkate alındığında bu çözünürlük ihmal edilmektedir. Polimerizasyonun başlama basamağı öncesi sulu faz içinde dağılmış büyük monomer damlacıkları, su fazı ve sulu ortamda çözünür hale gelmiş monomerleri içeren misellerden oluşturulmuş bir emülsiyon sistemi halindedir (Şekil 1.19.a).

Emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon su fazında gerçekleşir. Monomer yada organik fazda polimerizasyon gerçekleşmez. Polimerizasyon başlaması için ortama uygun olan uygun başlatıcılar ilave edilmelidir. Bu başlatıcılar hem ısı etkisiyle hem de indirgen-yükseltgen maddelerin bir araya gelmesi suretiyle serbest radikallere parçalanabilir. Sulu fazda meydana gelen bu radikaller miseller içerisine difüzlenebilir. Miseller organik monomer molekülleri ile uygun başlatıcıdan üretilen serbest radikallerin buluşma yeridir. Emülsiyon sisteminde polimerizasyon radikallerin misel içindeki monomer molekülleri ile dimer ve trimer yapısında yeni radikaller meydana getirmek üzere reaksiyona girmesiyle ilerler, bunun sonucunda polimer misel içerisinde oluşur (Şekil 1.19.b).

Polimerizasyonda bir diğer basamak olan ilerleme basamağında, başlangıçtaki miseller sulu fazdan ve monomer damlalarından katılan monomer ilavesiyle büyürler. Polimerizasyonun %1 ile %4 civarına ulaştığında misel içerisindeki polimer tanecikleri başlangıçta oluşan orjinaller misellere oranla çok daha büyük bir boyuta ulaşır. Miseller küçük gruplu emülgatör ve monomer moleküllelerinden, büyük gruplu polimer moleküllelerinden oluşan taneciklere dönüşür. Emülgatör moleküllelerinin polimer taneciklerinin yüzeylerine adsorplanmasıyla çözeltideki emülgatör konsantrasyonu kısa zamanda kritik misel konsantrasyonunun (CMC) altına düşer ve bu konsantrasyonun altında aktifleşmemiş miseller kararsız hale geçerek sulu fazda dağılırlar (polimerizasyon %10 ile %20 arası gerçekleştiğinde), polimerizasyonun geri kalan kısmı oluşan polimer taneciklerinin içinde gerçekleşir (Şekil 1.19.c). Polimerizasyon ortamındaki tüm miseller kaybolmaya başladığında sistemdeki tüm emülgatörler polimer tanecikleri tarafından adsorplanır. Tam bu noktada sulu fazın yüzey gerilimi artar çünkü emülgatör olmadan su yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Bu esnada, şayet karıştırma işlemi durdurulacak olursa monomer damlalarının kararlılığı korunamaz. Monomer damlalarından difüzyon yolu ile sulu faza geçen hidrofobik monomer molekülleri polimer taneciklerini sürekli olarak beslediğinden lateks taneciklerinin içindeki monomerlerin konsantrasyonu değişmez. Polimerizasyonun devamında lateks taneciklerinin sayıları ve polimerizasyonun hızı sabit

kalır. Karıştırma işleminin de etkisiyle monomer damlalarının sulu faza difüzyonu ve sürekli olarak reaksiyon ortamına geçişiyle polimer lateks tanecikleri büyümeye devam ederken, monomer damlaları küçülür. Polimerizasyonda en az %50 dönüşüm gerçekleştiğinde artık yeni polimer tanecikleri oluşmaz çünkü monomer damlaları tükenmiştir. Ayrıca polimer taneciklerinin sayısı sabitlenir (yaklaşık 10^5 tanecik/mL). monomer damlalarının tümü artık polimer taneciklerinin içine girmiştir ve bu polimer taneciklerinin içinde polimerizasyon devam eder (Şekil 1.19.d). Reaksiyon ortamında monomerler tükendikçe reaksiyon hızı da düşer. Sonlanma reaksiyonları ile polimer tanecikleri içindeki zincire katılmalar sona erer. Polimerizasyon tamamlandığında yani %100 dönüşüm gerçekleştiğinde artık monomerlerin tümü zincire katılmış kabul edilir. Stabilizasyonu emülgatör tarafından sağlanmış, yaklaşık çapı 1 ile 4 mikron arasında küçük polimer taneciklerinin dispersiyonu biçimindeki bir polimer emülsiyonu sistemi elde edilmiş olur (Şekil 1.19.e).



Şekil 1. 19 Emülsiyon polimerizasyonu mekanizma basamakları

3.1.4 Emülsiyon Polimerizasyon Prosesleri

Prosesler, genellikle laboratuvarında reaksiyon mekanizmasını incelemek, yeni lateks ürünleri ve proses tekniklerini geliştirmek, reaktör ölçeğini büyütmek veya kinetik veriler elde etmek için kullanılır.

3.1.4.1 Kesikli Reaksiyon

Tüm bileşenler reaksiyonun başlangıcında bir reaktöre yerleştirilir. Sistem karıştırılır ve reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılır. Başlatıcı eklenir eklenmez polimerizasyon başlar. Daha sonra, reaksiyon sistemi, gerektiğinde ısıtma veya soğutma yoluyla ve çıkarılan numuneler monomerin polimere istenen dönüşümü gösterene kadar karıştırılarak o sıcaklıkta tutulur. Bu gibi durumlarda yapılabilecek tek önemli değişiklik, reaksiyon sıcaklığı, reaktör tasarımı ve karıştırma tipi ve hızıdır. Çoğu ticari lateks, istenmeyen özelliklerinden dolayı bu işlemle üretilmez. Bu sürecin önemli dezavantajı, polimer zincirindeki sınırlı kontrolüdür. Diğer bir dezavantaj ise reaksiyon sırasındaki aşırı ısı transferinden ötürü kontrolsüz polimerizasyon işlemleridir [28].

3.1.4.2 Yarı Sürekli Reaksiyon

Yarı sürekli polimerizasyonda, partiküller iki şekilde çekirdeklenir: monomerin küçük bir kısmı başlangıçta yüklenir. Bir polimer lateksi elde etmek için belli kısımlar halinde polimerize edilir veya sürekli monomer ilavesi yapılır. Aynı zamanda polimerizasyon başlatılır. İkinci durumda, çekirdeklenme ile parçacık büyümesi aynı anda ilerler ve sadece parçacık büyümesi gerçekleşir. Her iki durumda da, çekirdeklenmiş partikül sayısı her polimerizasyonda değişiklik gösterebilir. Bu varyasyon, partikül sayısı ve stoikiyometrik partikül büyümesinin sıkı kontrolünü sağlayan bir tohum (seed) lateksinin eklenmesi ile önlenemez. Monomer tek başına eklenebildiği gibi emülsiyon halinde de eklenebilir. Bu farklı ekleme modları farklı sonuçlar verir: saf monomerin eklenmesi genellikle reaksiyonda erken çekirdeklenmiş parçacıkların büyümesiyle sonuçlanırken, monomerin emülsiyona eklenmesi, polimerizasyon boyunca sürekli çekirdeklenme sağlayabilir. Monomer ekleme hızı, polimerizasyon dönüşüm oranını, kopolimer kompozisyon dağılımını, partikül morfolojisini, koagülasyon oluşumunu en aza indirmek ve pratik uygulama için gerekli lateks özelliklerinin elde edilmesine katkı sağlar. Yarı sürekli polimerizasyon, kontrollü polimer tanecikleri oluşması için tercih edilen işlemdir ve birçok endüstriyel lateks hazırlamak için kullanılır [29].

3.1.4.3 Sürekli Reaksiyon

Sürekli emülsiyon polimerizasyonunda, ortam polimerizasyon sıcaklığına kadar ısıtılır ısıtılmaz polimerizasyon başlar ve partikül çekirdeklenmesi partikül büyümesi ile eşzamanlı olarak gerçekleşir. Çekirdeklenmiş parçacıkların sayısı (ve dolayısıyla polimerizasyon ve dönüşüm oranı), ortam koşullarına göre döngüsel olarak değişir. Bu

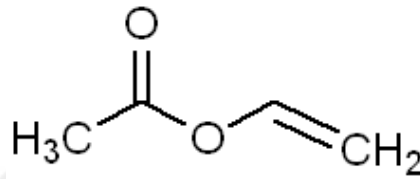
varyasyon, sisteme gerekli sayıda partikülü sağlamak için bir tohum lateksinin sürekli eklenmesi veya sürekli olarak yerinde bir tohum lateksinin oluşturulduğu sistemlerde mümkündür. Oluşan bu lateksler kısmen yada tamamen dönüşümünü tamamlamış polimerin başka bir kısımdan sürekli olarak alındığı proseslerdir. İşlem ekonomiktir ve sabit kalitede lateksler verir. Ayrıca sürekli reaksiyonlarda lateksin polimerik ve koloidal özelliklerini değiştirmek zordur [30].



VİNİL ASETAT'IN 2ETİLHEKZİL AKRİLAT İLE EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU

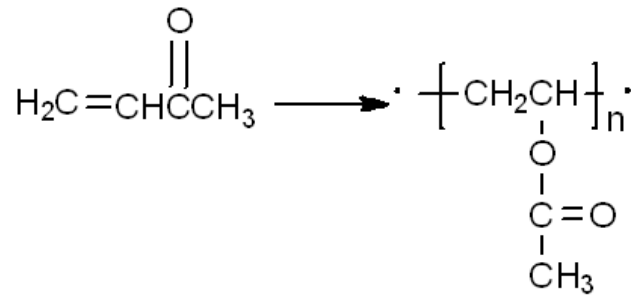
4.1 Vinil Asetat Monomeri Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Vinil asetat monomeri, renksiz bir sıvıdır. Molekül ağırlığı 86,09 g/mol olan organik, keskin kokuya ve yanıcı özelliğe sahip bir monomerdır. Endüstride sıkça kullanılan ekonomik olarak önemli bir kimyasaldır. Moleküler yapısı;



Şekil 1. 20 Vinil Asetat monomeri kimyasal yapısı

şeklindedir. Düşük maliyetli olması ve etilen veya akrilat gibi diğer monomerlerin birçoğu ile kopolimerleşme reaksiyon kinetiği yüksek olması sebebiyle tercih edilmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile vinil asetatın poli(vinil asetat) polimeri elde edilmektedir. Poli(vinil asetat), amorf yapıda ve termoplastik bir polimerdir. Polivinil asetat ve vinil asetat bazlı kopolimerler yapıştırıcı, boya ve kağıt kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır [3].



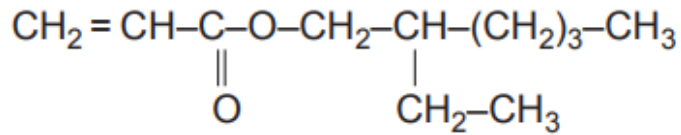
Şekil 1. 21 Vac'ın serbest radikalik polimerizasyonu gösterimi

Tablo 4.1 Vinil asetat monomerinin kimyasal özellikleri

Özellik	Enc.Polym.Sci / 1971
Yoğunluk	0,9338 g/cm ³
Erime noktası	-93°C
Kaynama noktası	72.7°C
Buhar basıncı	92 mmHg
Refratif indeksi	1.3952
Suda çözünürlüğü	2.0-2.4 g/L (20°C)
Polimerizasyon ısısı	21.3 kcal/mol
Yüzey gerilimi	25.5 dyn/cm (20°C)
Camsı geçiş sıcaklığı (Tg)	33°C (homopolimer,0°C)

4.2 2-Etilheksil Akrilat Monomeri Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal formülü, C₁₁H₂₀O₂ olan 2-Etilheksil akrilat, tatlı bir kokuya sahip, renksiz bir sıvı akrilattır. Molekül yapısı;



Şekil 1. 22 2-Etilheksil akrilat kimyasal yapısı

şeklinde. 2Eha monomeri homopolimer ve kopolimer üretmek için kullanılabilir. 2Eha monomeri ile kopolimerizasyona girebilen monomerler metakrilik asit, akrilik asit, vinil asetat, doymamış poliesterler ve butil akrilatlardır. 2Eha, organik ve inorganik bileşiklerle katılma reaksiyonu vermektedir [2].

2-EHA, polimer üretimi için bir yapı taşı ve kimyasal sentez için sıkça kullanılan bir hammadde. 2-EHA içeren polimerler mükemmel esnekliğe, mükemmel UV direncine ve yüksek su direncine sahiptir. MMA, Stiren, Vinil Asetat ve diğer "sert" monomerleri

içeren polimerlerin Tg'sini düşürmek için de yaygın olarak kullanılır. Güçlü oksitleyicilerle birleştiğinde şiddetli reaksiyonlar gerçekleşebilir 82 ° C'nin (180 ° F) üzerindeki sıcaklıklarda havada patlayıcı karışımlar oluşturabilir. Ayrıca kimyasal, fiziksel ve toksikolojik özellikler, yapısına etki edecek maddelerle veya emülgatörlerle büyük ölçüde değiştirilebilir [29].

Polimerizasyonda kullanılan monomerler ticari olarak saflaştırılmadan kullanılır. Monomerler eğer güneş ışığına maruz kalmadan saklanabilirse 1 yıla yakın kullanım ömrü bulunmaktadır. Bu süre zarfında monomerin, güneş ışığıyla reaksiyon yapmaması için içerisine belirli miktarda inhibitörler ilave edilir. Bu sebeple 2Eha da polimerizasyonda kullanılacağı zaman içerisinde bulunan inhibitörün varlığında reaksiyonlar gerçekleşir.

Tablo 5.1 2-Etilheksil akrilat monomerinin kimyasal özellikleri

Özellik	BASF
Renk (ASTM D 1209) -	maks. 10
Standart Stabilizasyon (ASTM D 3125)	15 +/- 5ppm MEHQ
Polimerizasyon Isısı:	~ 332 kJ
Molar Kütle	184.3
Su İçeriği (ASTM E 203) -	maks. % 0,05

4.3 Vac-2Eha Kopolimerizasyonu

Pvac lateksleri ikinci bir monomer ile birleştirilerek, farklı özellikler kazanmalarını sağlayan kopolimerler oluşur. Bu reaksiyona kopolimerizasyon adı verilir. Endüstride yaygın olarak kullanılan, boya, kaplama, yapıştırıcı ve izolasyon vb. kopolimerlerden biri de (Vac-ko-2Eha) lateksidir. Bunca farklı sektöre hitap eden kopolimerlerin kütle ve reolojik özellikleri son derece önemlidir [2].

Vac-ko-2EHA kopolimerini 1986'da Donescu, Gosa ve Languri çalışmışlar, VAc'nin 2-etilheksil maleat (hacimce 80:20) ile yarı sürekli emülsiyon kopolimerizasyonunu araştırmış ve sonuçlarını, VAc'nin 2-etilheksil akrilat ile yarı sürekli emülsiyon kopolimerizasyonu üzerine yaptıkları önceki çalışmalarla karşılaştırmışlardır.

Koruyucu kolloid olarak hidroksietil selüloz (HEC), emülgatör olarak 6 mol etoksile nonil fenolün sodyum sülfosüksinatı ve zincir transfer maddesi olarak n-butanol kullanılmıştır. Komonomer ekleme oranı yüksek; neredeyse "su basmış koşullarda" idi. Kopolimer miktarının gelişimi, zamanla neredeyse doğrusaldı ve bu sonuç, VAc-2- etilheksil akrilat kopolimerizasyonuna benzer görülmekteydi. Yeni partiküllerin topaklanması ve çekirdeklenmesi nedeniyle reaksiyon boyunca partikül sayısı, dönüşüm ve lateks yüzey gerilimindeki salınımlar meydana gelmiştir. Araştırmacılar, HEC'in zincirini başlatıcının varlığında ayırdığını ve böylece oluşan yeni parçacıkları sürekli olarak stabilize ettiğini öne sürdü [2].

Donescu 1994 ve 1998 arasında yaptığı 5 ayrı makalede VAc-ko-2EHA kopolimerinin farklı değişkenlere karşı etkilerini kaleme almıştır [2]. Üçüncü makalede, VAc'nin 2- etilheksil akrilat ile mikroemülsiyon kopolimerizasyonu, n-propanol yardımcı yüzey aktif madde, 25 mol etoksile nonil fenol emülgatör veya bu emülgatörün maleik monoesterinin mevcudiyetinde gerçekleştirildi. Dördüncü makalede, VAc'nin emülsiyon homopolimerizasyonu ve VAc'nin bis (2-etilheksil) maleat ile maleik-modifiye ve modifiye edilmemiş silika varlığında kopolimerizasyonu incelenmiştir [2]. Beşinci makalede, VAc'nin akrilik asit ile mikroemülsiyon kopolimerizasyonu, 25 mol etoksile nonil fenol emülgatörün maleik monoesterinin varlığında araştırılmıştır. Kondüktometrik ve refraktometrik araştırmalar, bazı sulu / organik, iki sürekli ve organik / sulu mikroemülsiyonların varlığını göstermiştir [2].

VAc / 2-Eha monomerlerinin karışımlarından mikroemülsiyon elde etme olasılığı ile ilgili çalışma Donescu ve arkadaşları tarafından 1990'lı yıllarda araştırması yapıldı. Mikroemülsiyon elde etme ihtimali daha hidrofobik monomerin konsantrasyonu düştüğünde arttığını göstermiştir [2].

Huo, Hamielec ve McGregor, 2-etilheksil akrilat-VAc-akrilik asit terpolimerlerine akrilik asit katılmasının etkisini inceledi. Sodyum klorür ilavesi, pH kalınlaşma yanıt eğrisini etkili bir şekilde azaltmıştır [2].

Üretilen kopolimer filmlerin Tg değerleri, özel uygulamalar için özel olarak üretilebilir. Daha sonra kopolimerlerin Tg değerlerini deneysel olarak kontrol etmek gerekir. Tg değerleri ile kopolimer bileşimi arasında ilişki kurmak için çeşitli denklemler mevcuttur. Örneğin; VAc homolimerinin Tg'si + 29 ° C, poli-2- etilheksil akrilat homopolimerinin

Tg'si ise -89°C olarak ölçülmüştür. Bu monomerler ile kopolimerizasyon yapıldığında ise kopolimerlik Tg'leri değişmektedir.

Bir kopolimerin Tg'si, kabaca oluşturduğu homopolimerlerin ağırlık fraksiyonları ve Tg değerleri ile orantılıdır. Bir kopolimer filmin Tg'si, kopolimer bileşimi dağılımından ve ortalama kopolimer bileşiminden oldukça etkilenir.

Lateksteki vinil asetat ve akrilatların (özellikle n-butil ve 2-etilheksil akrilat) kopolimerleri, iç ve dış boyalar için mükemmeldir ve her iki homopolimerden de üstündür. Daha yumuşak akrilik monomerlerin kopolimerizasyonu, kopolimere dayanıklılık kazandırır, ancak bu monomerlerin yüksek konsantrasyonları nihai kopolimer filmlerin yapışkanlığını arttırır [9].

Donescu, Gosa ve Languri, 1989'da polivinil alkol stabilizatörü varlığında VAc'nin yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonunu inceledi [31]. Hidrojen peroksit ve bir demir sülfat redoks başlatıcı sistemi kullanıldı. Düşük monomer ekleme oranlarında, monomer girişi polimerizasyon oranını kontrol ederken, yüksek monomer ekleme oranlarında emülsiyon polimerizasyon sistemi taşınır, polimerizasyon hızı artık ekleme oranı ve reaksiyona girmemiş miktar tarafından belirlenmez. monomer zamanla artar. Orta bir besleme hızında, polimerizasyon hızı monomer ekleme hızı tarafından kontrol edilir ve polimerizasyon hızı, eklenen monomer ile orantılı hale gelir. Besleme hızı arttıkça partikül çapları artar ve çözünmeyen polimer miktarı azalır. Bu, monomer besleme hızı arttığında, monomer / partikül ve monomer / aktif reaksiyon merkezlerinin oranlarının da arttığı anlamına gelir. Monomer besleme hızındaki artış, aynı zamanda, düşük aşılama ve çapraz bağlanma derecesini gösteren, nihai polimerin benzende çözünür fraksiyonunun da artmasına neden olur [2].

Akrilatlar, özellikle metil ve etil seriler toksik kimyasallardır ve uygun önlemler alınarak kullanılmalıdır. Butil ve 2-etilheksil akrilatlar fizyolojik etkileri açısından çok benzerdir, ancak biraz daha az toksiktir. Ağızdan yutma, soluma buharları ve sıvı ve buhar ile cilt ve göz temasından kaçınılmalıdır. Ağızdan yutma, endüstriyel kullanımda olası olmayan bir tehlike iken kimyasal madde, kazara yutmayı önlemek için özen gösterilmelidir.

Farklı molekül ağırlığına sahip PVOH' ların emülsiyon polimerizasyonuna etkileri maddeler halinde aşağıda belirtilmiştir,

- Yüksek molekül ağırlığına sahip PVOH ile düşük molekül ağırlığına sahip PVOH ayrı ayrı konstrasyonları ve miktarları eşit tutularak reaksiyona girdiğinde; yüksek

molekül ağırlığına sahip PVOH' lü lateksin ortalama tanecik boyutu diğerinden daima daha büyük olarak bulunur [32].

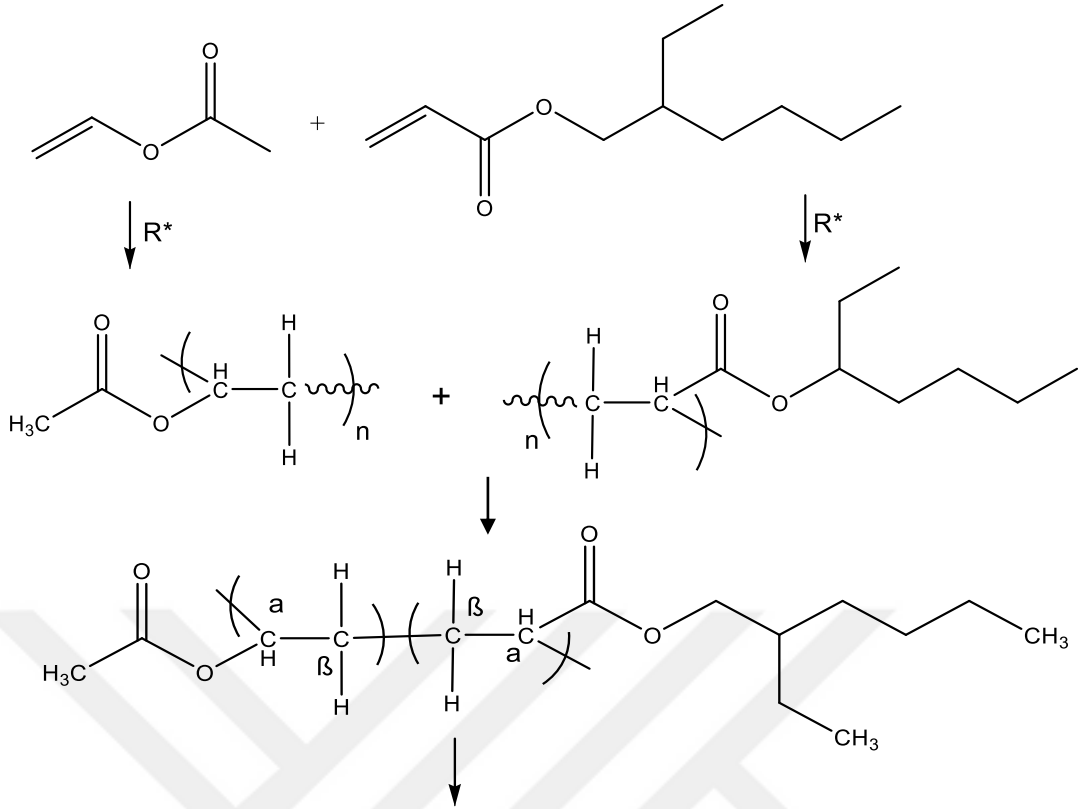
- Emülsiyon polimerizasyonu başlangıcında, polimerizasyon hızı yüksek molekül ağırlıklı PVOH'ün artarken, düşük molekül ağırlıklı PVOH' ün azalmaktadır. Çekirdeklenmenin olduğu reaksiyonun ilk anlarında, polimerizasyon hızının düşük molekül ağırlıklı PVOH konsantrasyonunun (-0,36) kuvvetiyle doğru orantılı olduğu saptanmıştır. ($R_p \propto [PVOH]^{-0.36}$) çünkü, düşük molekül ağırlığına sahip PVOH, kolloidal taneciklerin oluşmasında olduğu gibi polimerizasyon da geciktirici bir görev alır [32].

PVOH varlığındaki Vac emülsiyon polimerizasyonunda, ne kadar PVOH molaritesi artarsa, o derece reaksiyon hızı azalmaktadır [33].

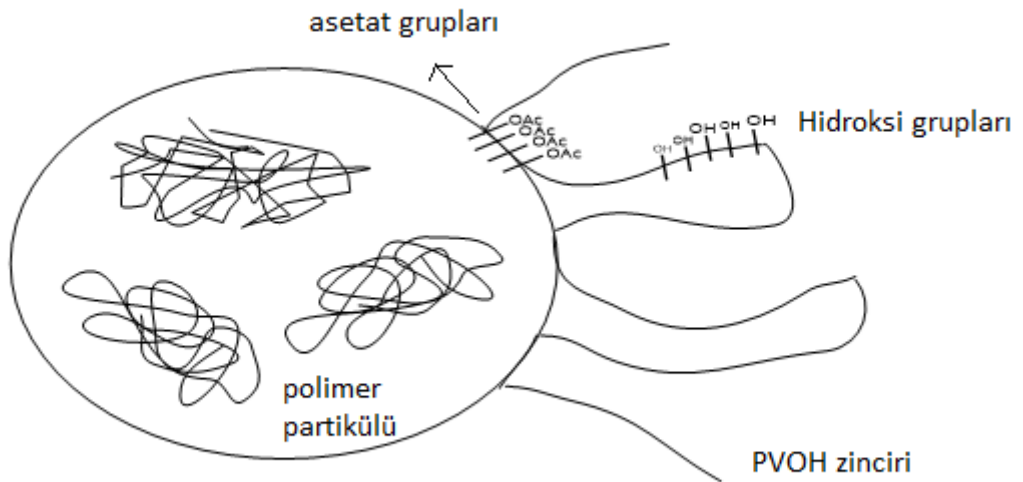
Motoyama, Yamamoto ve Okamura ise PVOH varlığındaki Vac emülsiyon polimerizasyonunda, tamamı hidrolize edilmiş PVOH ile elde edilen reaksiyon hızının, kısmi hidrolize edilmiş PVOH reaksiyon hızından daha düşük olduğu belirtilmiştir [26].

PVOH varlığındaki emülsiyon polimerizasyonunda, monomer konsantrasyonunun etkisi konusunda iki farklı görüş vardır. Moritz et al. tarafından hazırlanan araştırmaya göre; polimerizasyon devam ederken kolloidal taneciklerin sayısının başlangıçtaki monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğu bulunmuştur [32].

Buna karşın diğer bir araştırmada ise, Vac emülsiyon polimerizasyonunda reaksiyon hızı bazı PVOH molariteleriyle artmaktadır. PVOH'daki değişim monomer konsantrasyonuna bağlı olarak bu etkiyle önemli miktarda graft kopolimeri oluşur [29]. Aşağıdaki Şekil 1.23' de Vac ve 2Eha monomerlerinin serbest radikalik reaksiyonu sonucu oluşan Vac-ko-2Eha kopolimerinin mekanizması gösterilmiştir. Oluşan kopolimerin polimer partikülü içerisindeki görünüşü ve PVOH' ün asetat blokları tarafından absorplanması gösterilmiştir (Şekil 1.24).



Şekil 1. 23 Vac ve 2Eha monomerlerinin SRP' da elde edilme mekanizması



Şekil 1. 24 Kopolimerin PVOH ile graft mekanizması görünümü

5.1 Yeniden Dağılılabılır Toz Polimer

Yeniden dağılılabılır polimer tozları, vinil asetat, vinil versatat, etilen, akrilat ve stiren gibi monomerler içeren çok çeşitli polimer/kopolimerin, yüksek sıcaklık ve basınça püskürtülerek kurutulmasıyla üretilir. Üretilen bu organik polimerler serbest akışlı tozlardır. Yeniden dağılılabılır polimer tozu iki aşamada üretilir. İlk aşamada; çeşitli monomerleri emülsiyon polimerizasyon tekniği kullanarak sıvı polimer veya kopolimerler sentezlenmektedir. İkinci aşamada ise sıvı polimer dispersiyonu, toz partikülüne dönüştürmek için sprey kurutma teknolojisi ile cihazda bazı modifikasyonlar ayarlanır. Bu teknolojide serbest akışkan halinde toplanan toza, ilave inorganik maddeler ekleyerek topraklanması engellenir. Yeniden dağılılabılır polimer tozu, kuru torbalı çimento esaslı harç sistemlerinin yapışma mukavemetlerini, çekme mukavemetlerini, esnekliğini ve yüzey sertliği gibi bir çok yaygın kullanım alanında faaliyet göstermektedir. Yeniden dağılılabılır toz polimerlerin performans gösterdiği uygulamalar: ısı yalıtım sistemleri, seramik yapıştırıcıları, tesviye şapları, kendiliğinden yayılan zemin bileşenleri, kaba sıvalar, tamir harçları, su yalıtım malzemeleri ve sızdırmazlık harçlarıdır. Yeniden dağılılabılır polimere inşaat endüstrisindeki talep gün geçtikçe artmaktadır. Bu uygulamalarda daha iyi su tutma ve işlenebilirlik, harcın güçlü mukavemet gelişimi, daha yüksek eğilme/basma mukavemeti, esnekliği, güçlü darbe ve aşınma direnci gibi faydaları nedeniyle ürüne olan talep sürekli olarak artmaktadır.

PVOH varlığındaki PVAc bazlı emülsiyon polimerleri 1950'li yıllardan beri sprey kurutma teknolojisiyle üretimler yapılmaktadır. Hitap ettiği endüstriyel alanlar göz önüne alındığında yapışma, su tutma ve esneklik gibi önemli özelliklerin sahip olduğu, hem ekonomik olarak hem de polimerizasyon hızındaki avantajları nedeniyle Vac monomeri ilk sırada gelmektedir. Yıllar boyunca yeni ihtiyaçlar olduğunda kopolimerizasyon teknolojisi kullanılarak etilen, Veova, BA, Sty ve 2-Eha gibi monomerler ile kopolimerleşme reaksiyonları yapılarak son ürün lateksinin özellikleri arttırılmıştır.

5.2 Toz Üretim Teknikleri

Püskürtme yöntemiyle kurutma işleminde kullanılan tipik malzemeler arasında polisakkaritler, polimer dispersiyonları, akasya zamkı, hidrofobik olarak modifiye edilmiş nişasta, süt suyu proteinleri, soya proteinleri ve sodyum kazeinat gibi karboksimetilselüloz örnekleri verilebilir.

Tozun geometrik şekli üretim yöntemine bağlı olarak küreselden, karmaşık şekle kadar çok farklı olabilmektedir. Tozun yüzey durumu da üretim yöntemine göre değişiklik göstermektedir. Malzemelerin çoğu, özelliklerine uygun bir teknik kullanılarak toz haline getirilebilir.

Sprey kurutma prensibi birkaç aşamadan oluşur:

- 1: Kurutulacak çözelti veya emülsiyonun hazırlanması.
- 2: Sıvı malzemenin kurutucu bölmedeki atomizer ayarı
- 3: Kurutucu gazların / havanın sıcaklık ve hızının ayarlanması/düzenlenmesi
- 4: Kurutulmuş ürünün çıkarılması ve geri kazanılması

Bu toz partiküller serbest akışlıdır. Oksidasyondan, buharlaşmadan veya polimerizasyondan korunur ve uzun depolama süreleri boyunca stabildir.

Püskürtülerek kurutulmuş kapsüllerdeki nem içeriği çok düşüktür (genellikle % 3-5 arası).

Birkaç toz üretim tekniği bulunmaktadır. Endüstride yaygın olarak yeniden dağılılabir toz polimerler için döner başlıklı atomizer ve noozle atomizer püskürtme teknikleri kullanılmaktadır.

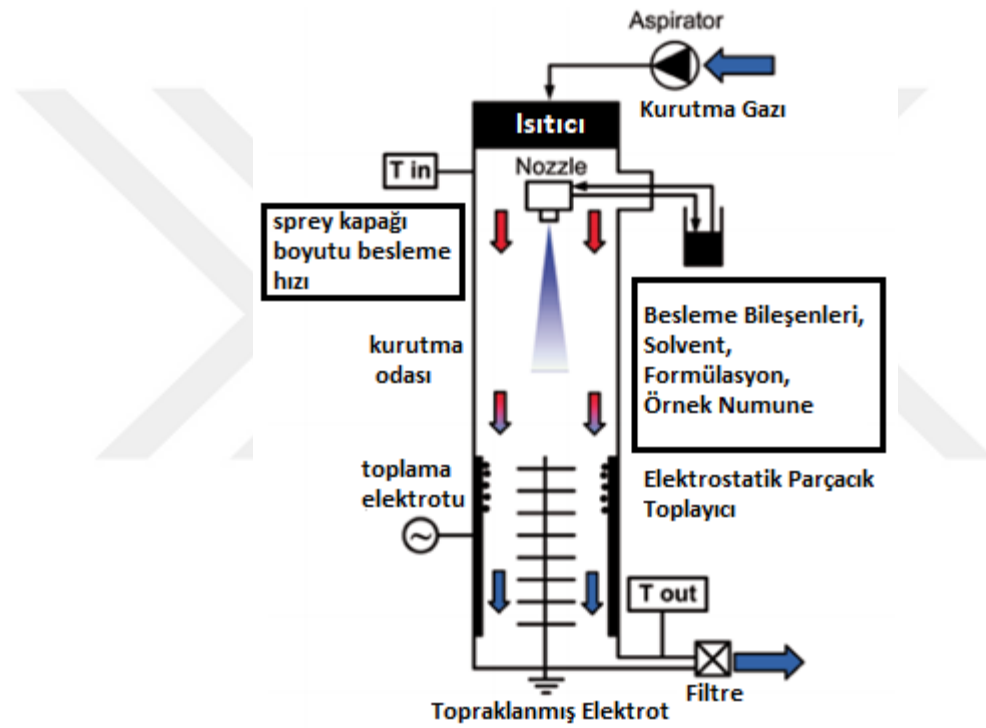
5.2.1 Noozle Atomizer

Polimer dispersiyonunun suyunun uçurulması yönteminde kullanılan tekniklerden biri olan Noozle Atomizer, özellikle laboratuvar çalışmalarında yer almaktadır.

Kurutulacak dispersiyon hortum yardımıyla noozle atomizer başlığına beslenir. Noozle atomizer başlığına gönderilen kuru hava 140°C ye kadar çıkarılır ve yüksek basınç altında dispersiyonu sudan uzaklaştırarak tozlaştırma işlemi yapılması prensibine dayanır. Noozle atomizer başlığından püsküren tozun toplanma kabına gidene kadar cam haznelerin içerisindeki ortam sıcaklığının ortalama 75°C olması gerekmektedir. Tozlaşmış partiküller silindirik cam haznenin etrafında dolaşarak hava sirkülasyonu

filtreleme bölgesine doğru ilerlemektedir. Büyük partiküller filtreden dönerken, uygun boyuttaki partiküller toplanma kabında birikir.

Tozlaştırma esnasında polimer partikülleri birleşerek büyümektedir. Toplanma kabına alınan polimerler kendi halinde kaldığında kısa süre içerisinde topaklanma, diğer adıyla kekleşme meydana gelmektedir. Kekleşme önleyici dolgular polimer partiküllerinin etrafını sararak daha fazla büyümesini, kekleşmiş parçacıklara dönüşmesini engeller, toz partikül boyutunun istenilen düzeyde ayarlanmasını sağlar. Bu sebepten kekleşme önüne geçmek için noozle atomizer tekniğinde dolgu ilavesi elle ve kurutma bitiminde manuel olarak yapılmaktadır.

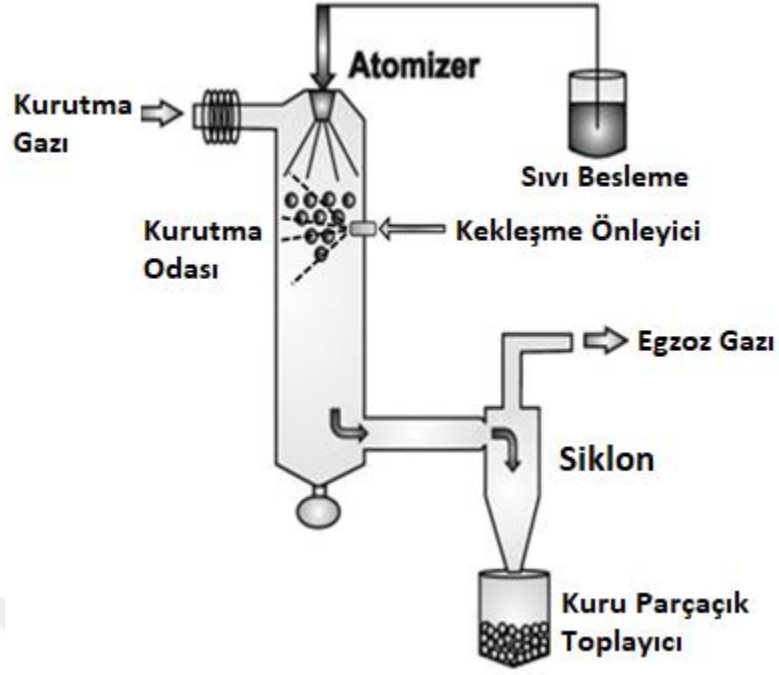


Şekil 1. 25 Noozle Atomizer başlıklı üretim şeması

5.2.2 Döner Başlıklı Atomizer

Polimer dispersiyonlarında suyun uçurularak toz partiküle dönüştürülmesi yöntemlerinden bir diğeri de atomizer başlık kullanılarak yapılan işlemlerdir.

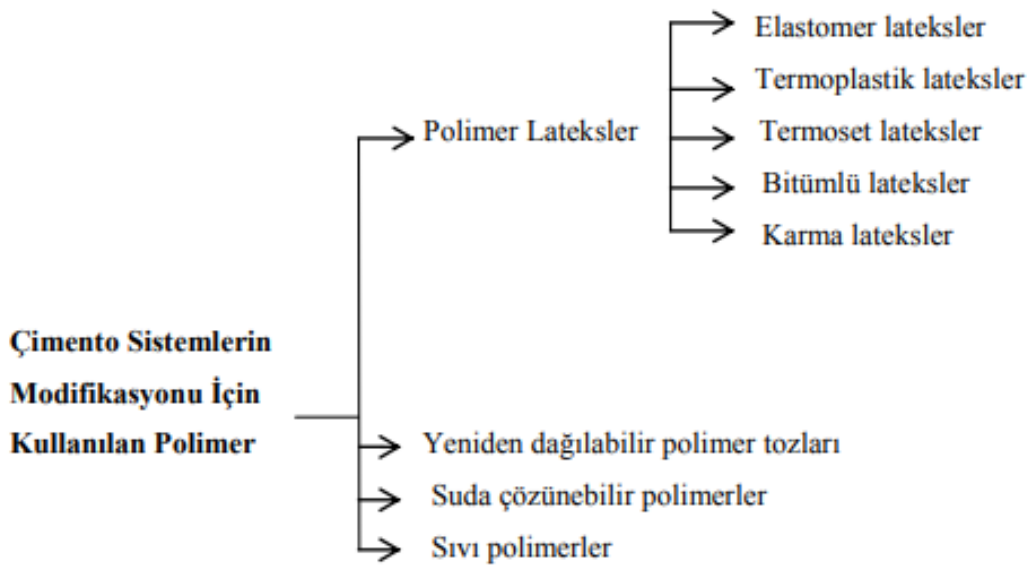
Teknik olarak noozle başlıklı atomizer yönteme benzerdir. İki belirgin fark vardır. Birincisi; püskürtme yerine dönerek saçılma yapmaktadır. İkincisi ise bu yöntemde, kekleşme önleyici ajanlar toz partikül saçılma anında eş zamanlı olarak verilmektedir.



Şekil 1. 26 Döner başlıklı atomizer üretim şeması

6.1 Çimento Sistemleri

Hidrolik çimentoların kökeni, Antik Yunanistan ve Roma dönemlerine uzanır. Çimento terimi Latince caementum kelimesinden türemiştir. Bu da Roma harçlarında kullanılan; taş yongaları anlamına gelir (bağlayıcı malzemenin kendisi değil). Kireç ve volkanik kül gibi sert bir kütle oluşturmak için su varlığında yavaş yavaş reaksiyona giren malzemeler kullanılırdı. Bu, 2000 yıldan daha uzun bir süre önceki Roma harçlarının ve daha sonra Batı Avrupa'daki inşaat çalışmalarının çimentolama malzemesini oluşturdu. Çimento esaslı sistemlerde kullanılan polimerler farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Örneğin kullanım şekillerine göre toz formda, emülsiyon veya lif halinde polimerler farklı amaçlar için kullanılabilir. Çimento dünyası için kullanılan polimerleri kimyasal özelliklerine göre de sınıflandırmak mümkündür. Ancak polimer kökenli katkıların üretimleri genellikle kopolimer ve son yıllarda terpolimer şeklinde olduğundan birkaç monomerin bir arada bulunduğu kimyasalların varlığı sözü edilen sınıflandırmayı güçleştirmektedir. Literatür den alınan bilgiye göre Ohama (1997, 1998), çimento esaslı malzemelerde kullanılan polimer kökenli kimyasalları kullanım şekli ve polimerin işlevine göre dört grupta toplamıştır (Şekil 1.27):



Şekil 1. 27 Polimerlerin kullanım şekillerine göre şematik gösterimi [23]

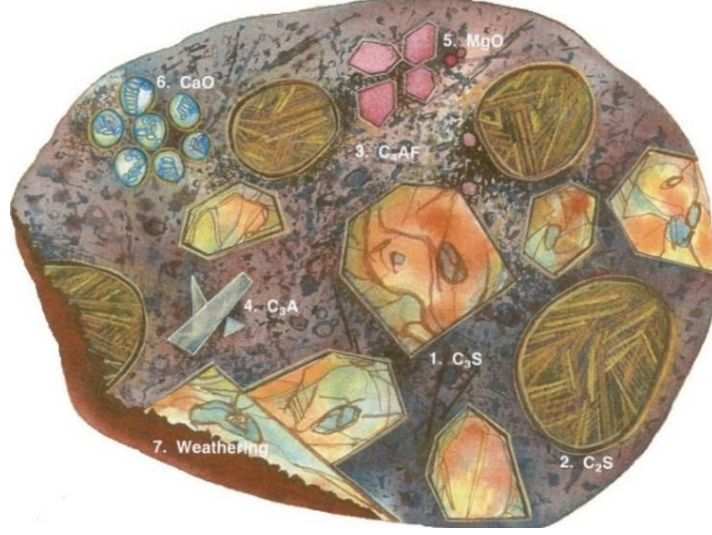
6.1.1 Portland Çimentosu

Portland çimentosu bir hidrolik kirecin halefidir. 1800'lü yıllar civarında İngiltere ve Fransa'da meydana gelen bir sonraki gelişme, killi kireçtaşı yumrularının yakılmasıyla elde edilen bir malzemeydi. Kısa bir süre sonra Amerika Birleşik Devletleri'nde "çimento kaya" adı verilen doğal olarak oluşan bir maddenin yakılmasıyla benzer bir malzeme elde edildi. Bu malzemeler, doğal çimento olarak bilinen, portland çimentosuyla müttefik olan ancak daha hafif yanmış ve kontrollü bileşime sahip olmayan bir sınıfa aitti.

Portland çimentosu esas olarak kireç bileşiklerinden oluşur (kalsiyum oksit, CaO). Bunun yanında karıştırılmış silika (silikon dioksit, SiO₂) ve alümin (alüminyum oksit, Al₂O₃) diğer bileşiklerdir. Kireç, kalkerli (kireç içeren) bir hammaddeden elde edilir ve diğer oksitler killi bir malzemedен elde edilir. Silika kumu, demir oksit (Fe₂O₃) ve hidratlı alüminyum, Al(OH)₃ içeren boksit gibi ek hammaddeler, istenen bileşimi elde etmek için daha küçük miktarlarda kullanılabilir.

Portland çimentosu dört ana bileşenden oluşur: trikalsiyum silikat (3CaO · SiO₂), dikalsiyum silikat (2CaO · SiO₂), trikalsiyum alüminat (3CaO · Al₂O₃) ve birtetra-kalsiyum aluminoferrit (4CaO · Al₂O₃ Fe₂O₃). Normal atom sembollerinden farklı olan kısaltılmış bir gösterimde, bu bileşikler C₃S, C₂S, C₃A ve C₄AF olarak belirtilir; kalsiyum oksit (kireç) için C, Silika için S, alümina için A ve demir oksit için F. Alkaliler ve az miktarda diğer elementlerle birlikte küçük miktarlarda birleşmemiş kireç ve magnezya da mevcuttur.

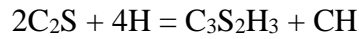
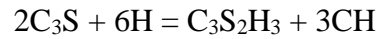
Portland çimentosu, bir kalker ve kil karışımının veya benzer yığın bileşimi ve yeterli reaktiviteye sahip diğer malzemelerin nihayetinde yaklaşık 1450 °C' lik bir sıcaklığa ısıtılmasıyla yapılır [39].



Şekil 1. 28 Çimento klinker partikülünün şematik gösterimi [39]

6.1.2 Hidratasyon

Beton bileşenleri karıştırıldıktan birkaç saat sonra plastik özeliği kaybolmuş katı bir yapı oluştururlar. Buna neden olan ve çimento ile suyun tepkimesi sonucu oluşan kimyasal reaksiyona 'hidratasyon' denir. En önemli hidrolik bileşenler olan kalsiyum silikatları, Cl^2 , S ve C^3 ile karıştırılır. Kalsiyum silikatları oluşturmak için kalsiyum silikat hidrat ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$) ve kalsiyum hidroksit ($Ca[OH]_2$), su molekülleri ile reaksiyona girer. Bu bileşiklere C – S – H (ortalama formül $C_3S_2H_3$ ile temsil edilir) ve CH kısaltmaları adı verilir. Hidratasyon reaksiyonu kabaca aşağıdaki reaksiyonlarla temsil edilebilir:



Hidratasyonun ilk aşamasında ana bileşikler çözülür ve kimyasal bağlarının çözülmesiyle önemli miktarda ısı üretir. Daha sonra tam olarak anlaşılamayan nedenlerle hidrastayon durur. Bu durgun veya hareketsiz dönem, betonun yerleştirilmesinde son derece önemlidir.

Hareketsiz dönemin ardından (birkaç saat sürebilir), CH ve C – S – H üretildikçe çimento sertleşmeye başlar. Hidrastayon ilerledikçe su ve çimento sürekli tüketilir. Neyse ki, C – S – H ve CH ürünleri, orijinal çimento ve su ile hemen hemen aynı hacmi kaplar; hacim yaklaşık olarak korunur ve büzülme yönetilebilir.

Yukarıdaki formüllerin C-S-H' yi spesifik bir stokiyometri olarak ele almasına rağmen, $C_3S_2H_3$ formülüyle, bu hiçbir şekilde muntazam kompozisyonun düzenli bir yapısını oluşturmamaktadır. C – S – H aslında oldukça değişken bir stokiyometriye sahip amorf bir jeldir. Örneğin C' nin S' ye oranı, karışım tasarımına ve kütleme koşullarına bağlı olarak 1: 1 ila 2: 1 arasında değişebilir.

6.1.3 Çimento Esaslı Seramik Yapıştırıcısı

Uzun ömürlü bir kurulum sağlamak için doğru seramik yapıştırıcısını seçmek çok önemlidir. Seramik yapıştırıcıları, karoları bir yüzeye veya alt tabakaya yapıştırmak için kullanılır. Yüzeyler, alt tabakalar, karolar, alanlar ve hatta döşeme koşulları aynı özellikleri paylaşmaz ve dolayısıyla farklı yapıştırıcı gereksinimleri vardır. Güçlü ve dayanıklı bir yapıya sağlamak için seramik yapıştırıcısı olmadan bu performansı sağlamak oldukça zordur. Seramik yapıştırıcıları mozaik, mermer, pişmiş toprak, doğal taş, arduvaz, taş ocağı, granit, porselen ve karolar gibi çok çeşitli malzemelerle kullanılabilir. Bu malzemeler, alçı levha, lifli çimento, beton, tuğla, su yalıtım membranları, şap ve mevcut seramikler dahil olmak üzere bir dizi farklı alt tabakaya kolayca yapıştırılabilir. İç-dış mekan uygulamaları, ticari-ev duvarları ve zeminleri için her işe uygun bir seramik yapıştırıcısı vardır. Kaliteli çimento esaslı seramik yapıştırıcısı, çok amaçlı seramik yapıştırıcısı ve birinci sınıf yapıştırıcı ürünlerden oluşan bir çok formülasyon mevcuttur.

6.1.3.1 Seramik Yapıştırıcı Çeşitleri

Seramik yapıştırıcıları, iç ve dış mekanlarda fayans, granit veya seramik gibi malzemeleri çeşitli yüzeylere yapıştırmak için kullanılan harçların genel ismidir. Kullanılan yüzey ve yapıştırılan seramiğin boyutuna bağlı olarak farklı özelliklerde tercih edilebilen seramik yapıştırıcıları ve özellikleri mevcuttur.

Çimentolu esaslı yapıştırıcılar, TS EN 12004 Standartlarına göre tip C sınıfı olarak gösterirler. Satın aldığımız yapıştırıcı ambalajında C ile başlayan bir kod görüyorsanız, o ürün çimento esaslı demektir. Bu ürünler Hidrolik bağlayıcı (su ile sertleşen bağlayıcı madde) maddeler, agrega ve organik katkıların karışımıdır. Kullanılmadan hemen önce su veya sıvı bir katkı maddesi ile karıştırılırlar.

Kullanım Alanları: İç ve dış mekanlar, yatay ve düşey yüzeylerde büyük ebatlı duvar seramiği, granit, mermer, tüm doğal taşlar gibi malzemelerin yapıştırılması için kullanılabilir. En çok tercih edilen yapıştırıcı tipidir.

Selüloz eter: Çevre dostu, ilk kaynağı ağaç veya pamuk selülozü olan, suda çözünebilen, molekülleri arasında % 30-65 oranında kristal formda hidrojen bağı bulunan doğal polimerdir. Üretim proseslerine göre MC (metil selüloz), HPMC (hidroksipropil metil selüloz), HEMC (hidroksi etil metil selüloz), HEC (hidroksi etil selüloz) gibi değişik modifikasyonlarda özel selüloz eterler üretilmektedir. Eterifikasyon diye adlandırılan kimyasal prosesten sonra, selüloz hidroksil gruplarının metil ve/ veya hidroksipropil grupları ile yer değiştirmesi sonucu suda çözünen noniyonik selüloz etere dönüşmesinden oluşan kimyasal üründür. Kıvamlaştırma ajanı, su tutma yardımcısı, bağlayıcı, dispersiyon yardımcısı, yağlayıcı, kolloid veya dengeleyici gibi birçok tipik özellikleri olan selüloz eter bir yapı kimyasalları katkısıdır [38].

Agrega: Çeşitli büyüklükteki tanelerden oluşan malzemeye agrega denir. En çok bilinen ve bulunan agrega türleri kum ve çakıldır. Agregayı oluşturan tanelerin bir bağlayıcı yani çimento ile birleştirilmesi sonucu beton elde edilir.

Agreganın esas olarak çimento ile kimyasal bir reaksiyona girmediği bilinir. Agregaya ile çimento hamuru arasındaki bağlantı kimyasal olmayıp fiziksel ve mekanik esasa dayanır. Bu bağ dayanımı ile bilinen çoğu kez aderans olarak adlandırılan bir özelliktir. Genel olarak betonu kısa veya uzun süreli performansında bu aderansın etkisi büyüktür. Ancak agreganın fiziksel, ısı, bazen de kimyasal özelliklerinin betonun genel olarak performansında özellikle de hacim stabilitesinde ve betonun durabilitesinde önemli bir işlevi vardır. Öte yandan agreganın betonun maliyetinde de önemli bir etkisi söz konusudur.

DENEYSEL ÇALIŞMA VE KARAKTERİZASYON

7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Vinil Asetat (VAc): Ticari saflıkta olup ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edildi. Monomer herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

2 Etilhekzil Akrilat (2-Eha): Ticari saflıkta olup ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edildi. Monomer herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Polivinil Alkol (PVOH): Koruyucu kolloid olarak, kısmi hidrolize edilmiş polivinil alkoller kullanıldı. Bu PVOH' ler %87-89 hidroliz derecesine sahiptir. Ticari saflıkta olup ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.' den temin edildi. 4 farklı molekül ağırlıklı ve viskoziteli kısmi hidrolize edilmiş PVOH 4/88, PVOH 13/88, PVOH 18/88, PVOH 28/88 kullanıldı. PVOH' ler deneylerde kullanılmak üzere ağırlıkça % 14 konsantrasyonda hazırlandı. Toz partiküllerde bulunan PVOH' ler, suda tamamen çözünmesi için 85-90°C de en az 1 saat sürekli karıştırıldı ve soğutulduğunda stok çözelti olarak kullanıldı.

Hidrojen Peroksit (H₂O₂): ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilen (H₂O₂) (% 50 saflıkta), deneylerde başlatıcı olarak herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

Sodyum Sulfoksilat (SSF): ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilen SSF % 99,5 saflıkta, deneylerde başlatıcı olarak herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

Amonyum demir II sülfat [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂]: ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilen (% 99,5 saflıkta), deneylerde başlatıcı olarak herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

Sodyum Bikarbonat (NaHCO₃): ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilen NaHCO₃ (% 99,5 saflıkta) deneylerde polimerizasyon ortamının pH'ını ayarlamak için (pH= 4-5) tampon olarak, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Köpük Kesici: ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilen ticari ürün, köpük kesici olarak kullanıldı.

Portland Çimento: ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilen ticari ürün Cem I 42.5 R sınıfında kullanıldı.

Kum: ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilen ticari ürün olarak 50-55 boyutunda silis kum kullanıldı.

Selüloz: ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilen ticari ürün selüloz eter kullanıldı.

Kalsiyum karbonat: ORGANİK KİMYA San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilen ticari ürün 20 mikron boyutunda kullanıldı.

7.2 Kullanılan Cihazlar

Termostat ve Sirkülatörlü Su Banyosu: Reaksiyon ortamının ısıtılması için Julabo Mc marka termostatlı su banyosu kullanıldı.

Hassas Teraz: Tüm tartımlar 0.1 mg hassasiyete sahip RADWAG marka dijital göstergeli terazide yapıldı.

Etüv: Katı madde tayinlerinde lateksin suyunun buharlaştırılması için 20- 150 °C ± 5°C aralığında çalışan İLDAM marka etüv kullanıldı.

Brookfield Viskozimetresi: Latekslerin orijinal viskoziteleri, LVT Brookfield viskozimetresi kullanılarak 3 nolu spindle ile 25°C'de 60 rpm hızla ölçüldü.

Mekanik Karıştırıcı: Reaksiyon ortamının karıştırılmasında HEI-TORQUE 100 marka bir mekanik karıştırıcı kullanıldı.

Zeta-Sizer: Latekslerin tane boyutları ve tane boyut dağılımları Nano S Zen 1600 Particle Size Analyzer ile belirlendi.

Du Nouy Tensiyometresi: Latekslerin yüzey gerilimleri Krüss marka K-20 model Nouy Tensiyometresinde halka koparıma metodu kullanılarak platin halka ile 25°C'de belirlendi.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): Latekslerin Camısı Geçiş Sıcaklığı (Tg°C) Mettler Toledo marka DCS 821e marka cihaz kullanılarak analiz edilmiştir.

Perkin Elmer Spektrofotometre (FT-IR): Sentezlenen kopolimerlerin FT-IR spektrumları Perkin-Elmer 1600 spektrometresinde kloroform çözücüsü yardımıyla 400-4000 cm^{-1} bölgesinde alındı.

Ubbelohde viskozimetresi: Elde edilen latekslerin molekül ağırlıkları viskozite ortalamalarının hesaplanmasında 25°C de deiyonize su için 10,2 s akış süreli viskozitemetre kullanılmıştır.

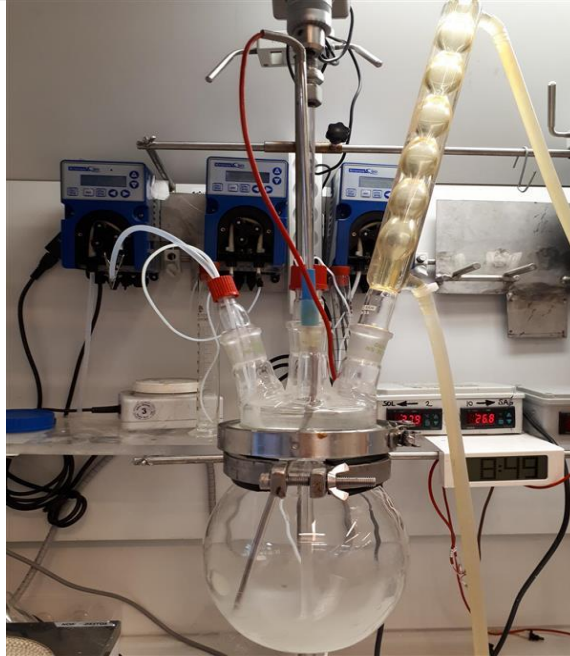
Buchi B-290: Yüksek sıcaklıkta (140°C) suyun uçurularak püskürtülmesi yöntemine dayanan Nozzle atomizer başlıklı sprey kurutucu cihaz kullanıldı.

Zwick: TS EN 12004 standartına uygun olarak yapılan seramik yapıştırıcı testlerini veri olarak almak için kullanıldı.

7.3 Deney Düzenegi

7.3.1 Latekslerin Sentezi

Reaksiyonunu gerçekleştirmek için cam malzeme olarak dört girişli kapak ve 2 L balon reaktör kullanıldı. Reaktör kapağından giriş yapılacak malzemeler; mekanik karıştırıcı, termometre, geri soğutucu ve monomer & başlatıcı besleme hortumları.



Şekil 1. 29 Deney düzenegi

Tablo 6.1 Deney malzemeleri

Malzemeler	Ağırlıkça %
Vac	47,5
2-EHA	2,5
PVOH (4/88), (13/88), (18/88), (28/88)	2,5
H ₂ O ₂	0,25
[(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂]	0,001
SSF	0,25
NaHCO ₃	0,50
Köpük Kesici	0,1
DIS	48,8
Toplam	100

Kolloid bazlı polimeri elde etmek için gerçekleştirilen polimerizasyon işlemi aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Polimerizasyon öncesi termostat 71-72°C ye ayarlanarak reaktör içindeki deiyonize suyun sıcaklığının reaksiyon set sıcaklığına ulaşması sağlandı. Reaktör içerisindeki suyun hedef sıcaklığa ulaşması için geçen süre yaklaşık 45 dakikadır.
- Stok çözelti olarak hazırlanan PVOH, 65°C ye ulaşan reaktöre ilave edildi. Amonyum demir (II) sülfat [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂] çözeltisi aynı sıcaklıkta reaktöre ilave edildi.
- Toplam monomer kütesinin %10 u 1 dakika içinde 65°C de reaktöre ilave edildi. 5 dakika beklenecek monomer ve PVOH' ün dispers olması beklendi.
- Başlatıcıların (H₂O₂ ve SSF) toplam kütesinin %5' i 65°C de reaktöre eklendi. Başlatıcıların ilavesinin hemen ardından su banyosundaki ısıya ihtiyaç duymadan

kendiliğinden yaklaşık 5°C lik bir artış sağlandı. Reaktördeki karışım rengi beyazdan-opal maviye dönüşüm sağlandı. Bu renk dönüşümünün görülmesi reaksiyon gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

- Vac / 2-Eha karışımının geri kalan miktarı ortalama 3 saat daha yarı-sürekli polimerizasyon yöntemiyle reaktöre beslendi.
- Başlatıcıların (H₂O₂&SSF) geri kalan miktarları ise 3.5 saat monomerler ile paralel olacak şekilde başlayarak yarı-sürekli polimerizasyon prosesiyle reaktöre beslendi.
- Reaksiyon boyunca lateksin viskozite artışının olduğu kısımlarda sürekli takip edilerek homojen bir karışım olması için mekanik karıştırıcı hızı 200 rpm ile başlanarak 400 rpm e kadar arttırıldı.
- Vac / 2-Eha karışımı ve başlatıcıların beslemesi bittikten sonra ise sıcaklık 75-76 C° ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika daha beklendi.
- Elde edilen lateks 35°C ye kadar soğuk su banyosu ile soğutuldu.
- Elde edilen süt görünümlü lateksin reaksiyon bitiminde şeffaf plastik şişeye boşaltıldı ve dış etkenlerden etkilenmesinin önüne geçildi.

7.3.2 Sıvı Lateksin Toz Polimere Dönüştürülmesi

Sıvı lateksin toz polimere dönüştürülmesi için uygulanan proses aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

Sıvı lateksin tozlaştırılması aşamasında Buchi B-290 cihazı kullanıldı.

- Buchi B-290 cihazı çalıştırılır ve hava aspiratör vanası açılır.
- Inlet 140°C'ye ayarlanır, noozle atomizer başlığın bu sıcaklığa ulaşması beklenir.
- Inlet 140°C ve outlet 75°C ye ulaştığında, sıvı polimer dispersiyonu kurutulmaya hazır hale gelmiştir.
- Besleme hortumlarından noozle atomizer başlığa doğru çekilen polimer dispersiyonları, yüksek sıcaklık ve basınçla birlikte cam hazneye toz olarak püskürtülür.
- Cam haznede biriken toz polimerler, kavanoza alınır ve kekleşme önleyici ajan ilave edilerek işlem tamamlanmaktadır.



Şekil 1. 30 Sıvı polimeri toz partiküle dönüştürmeye yarayan Buchi B-290 cihaz

7.3.3 Çimento Esaslı Seramik Yapıştırıcısı Formülasyonu Hazırlanması, Uygulanması ve Testleri

Uygun yapıştırıcının seçilmesi optimum sonuç elde etmek için son derece önemlidir. Yüzeyin kalitesi, seramik türü ve boyutu, kullanım koşullarına bağlı olarak seramik yapıştırıcıya karar verilir. Bununla birlikte seramik yapıştırıcılarının tüm teknik standart parametrelerini karşılamaları gereklidir.

Çimento esaslı seramik yapıştırıcısı testleri TS-EN-12004 standartına göre uygulanmıştır. Bu standard;

- duvar, taban ve tavanların iç ve dış kısımlarına karoların döşenmesinde kullanılan seramik karo yapıştırıcılarını,
- ürünler, çalışma yöntemleri, uygulama özellikleri gibi seramik karo yapıştırıcıları ile ilgili terimler ve tariflerini,
- seramik karo yapıştırıcılarının (çimentolu, dispersiyon ve reaksiyon reçine yapıştırıcılar) performans özelliklerine ilişkin değerleri kapsar.

Tablo 7.1 Çimento harç formülasyonu

No	İçerik	Miktar (g)
1	CEM I 42.5 R Portland Çimento	35
2	0-100 µ Kalsiyum Karbonat (CaCO ₃)	5
3	300-600 µ Kum	54,5
4	Seluloz	0,5
5	Toz Polimer	5
	Toplam	100
6	Su	24

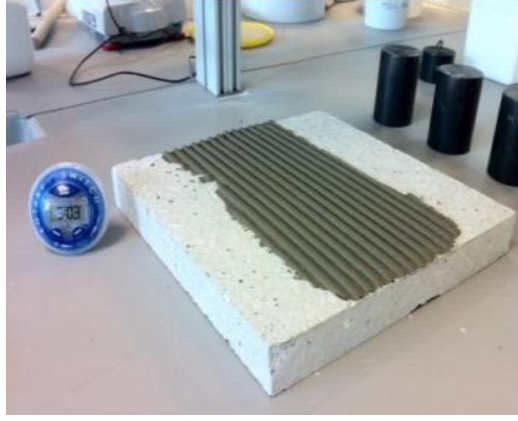
7.3.3.1 Formülasyonda Kullanılan Araç ve Gereçler

- 20x20 cm boyutlarında yüzeyi pürüzsüz, su emme özelliği düşük taş
- Metal karıştırma kabı
- Spatül
- 5x5 cm boyutlarında sırsız seramik
- 2 kg'lık ağırlık
- Kronometre
- 6 mm'lik tarak
- 5x5 cm boyutlarında ortası delik demir plaka
- Vida
- Üniwersal test cihazı; Zwick

7.3.3.2 Harç Numunesi Hazırlama

Formülasyon için Tablo 7.1'den yardım alınarak yeterli miktarda (100g) harç hazırlanır,

1. Harcı spatül yardımıyla, karşılıklı iki kenarında boşluk kalacak şekilde taş üzerine uygulanır,
2. Harç 6 mm'lik tarak ile beton yüzeye uygulanır (Şekil 1.31),



Şekil 1. 31 Harcın betona taraklanması gösterimi

3. Taraklama sonrasında 5 dakika beklenir,
4. 5x5 boyutundaki seramikleri her harç numunesi için en az 3 tane olacak ve seramiklerin arasında en az 2'şer cm boşluk kalacak şekilde harcın üzerine yerleştirilir,
5. Her seramiğin üzerine 2'şer kiloluk ağırlıkları yerleştirerek 30 sn beklenir (Şekil 1.32),



Şekil 1. 32 Harç betona taraklandıktan sonra seramiklerin ağırlıklarla sabit tutulması

Bu aşamada numuneler iki farklı teste gideceği (ıslak ve sıcak şartlandırma sonrası) için farklı iklimlendirmeler yapılmaktadır.

6. Sıcak şartlandırmada sonrası için numune ilk 14 gün oda koşullarında ($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklık, $\%50 \pm 5$ nem) sonraki 14 gün ise 70°C 'lik etüvde bekletilir (Şekil 1.33),



Şekil 1. 33 Sıcak şartlandırma için seramiklerin etüvdeki gösterimi

7. Islak şartlandırma sonrası için numuneyi ilk 7 gün oda koşullarında ($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklık, $\%50 \pm 5$ nem) sonraki 21 gün ise su dolu havuzun içerisinde bekletilir (Şekil 1.34),



Şekil 1. 34 Islak şartlandırma için seramiklerin su havuzundaki gösterimi

8. 28 günün sonunda numuneleri ayrı ayrı hem etüvden hem de havuzdan çıkartıp seramiklerin üzerine uygun bir yapıştırıcı ile demir plakalar yapıştırılır,
9. Yapıştırıcı kuruduktan sonra seramikler zwick cihazına yerleştirilir (Şekil 1.35),



Şekil 1. 35 Seramiklerin cihaza yerleştirilmesi ve test aşaması

10. Zwick cihazına uygun çene takılır ve gerekli testler yapılarak sonuçlar kaydedilir.

7.4 Latekslerin Karakterizasyonu

Sentezlenen lateksin koloidal özelliklerinin belirlenerek oluşturulacak toz polimerin seramik yapıştırıcılarda yapılan uygulamalarda vereceği performansın belirlenmesi için çalışmalar yapıldı.

7.4.1 Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi

Katı madde miktarlarının belirlenmesi için öncelikle latekslerin deneysel katı madde miktarlarının belirlenmesi işlemi gerçekleştirildi. Bunun için alüminyum folyodan yapılmış ve darası belirli küçük kaplar içerisine 12 adet elde edilmiş latekslerden ayrı ayrı yaklaşık 1 gr olacak şekilde ilave edildi. (m_1). Daha sonra bu kaplar etüvde $100\pm 5^\circ\text{C}$ de yaklaşık 2 saat bekletildi ve polimer içindeki suyun tamamının buharlaştırılması sağlandı. Kaplar desikatöre alınıp oda sıcaklığına geldikten sonra tekrar kabın ağırlığı çıkartılarak polimerlerin tartımı alındı (m_2) ve Eşitlik 7.1 kullanılarak katı madde miktarı deneysel olarak hesaplandı.

m_1 =Başlangıçta tartılan lateksin kütlesi (g), m_2 =Kurutulduktan sonra lateksin kütlesi(g)

$$\% \text{ Katı madde (KM)} = 100 \cdot (m_2/m_1) \quad (7.1)$$

Tüm monomer ve başlatıcı miktarları sabit tutularak;

- 4/88 PVOH ile yapılan polimerizasyonda deneysel katı madde %47,7-48,0
- 13/88 PVOH ile yapılan polimerizasyonda deneysel katı madde %47,7-48,3
- 18/88 PVOH ile yapılan polimerizasyonda deneysel katı madde %47,5-47,9

- 28/88 PVOH ile yapılan polimerizasyonda deneysel katı madde %47,7-48,2 arasında hesaplandı.

Polimerizasyonda sonucu elde edilen latekslerde, Eşitlik 7.2' den yararlanılarak hesaplanan Vac-ko₂Eha akrilat kopolimerinin teorik katı madde miktarı %48,25'dir. Yapılan deneylerde, her bir PVOH türünden üçer adet kopolimer sentezlenmiştir. Elde edilen latekslerin deneysel katı madde miktarları, Tablo 8.1' de verilmiştir.

Tablo 8.1 Latekslerin deneysel % katı madde miktarı

Lateks No	Farklı Moleküler Ağırlığa sahip PVOH türleri	Deneysel katı madde miktarı %
1	4/88	48,10
2		47,8
3		47,7
4	13/88	48,3
5		48,0
6		47,7
7	18/88	47,5
8		47,75
9		47,95
10	28/88	48
11		47,75
12		48,25

7.4.2 Latekslerin Dönüşümünün Hesaplanması

Latekslere ait olan dönüşümün belirlenebilmesi için önce teorik katı madde miktarı Eşitlik 7.2' den yararlanılarak;

$$\begin{aligned} \text{Teorik Katı Madde Miktarı (TKM)} = & \\ \text{Monomer \% si} + \text{PVOH miktarı} \times \%0,14 + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ miktarı} \times \%50 + & \quad (7.2) \\ (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \text{ \% si} + \text{SSF \% si} + \text{NaHCO}_3 \text{ \% si} & \end{aligned}$$

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\text{KM}/\text{TKM}) \times 100 \quad (7.3)$$

Kullanılan % bileşimlere göre TKM = % 48,25 olarak hesaplandı.

Eşitlik 7.3 kullanılarak elde edilen latekslerin % dönüşümleri;

- 4/88 PVOH kullanılarak yapılan polimerizasyonda % 99,1
- 13/88 PVOH kullanılarak yapılan polimerizasyonda % 99,4
- 18/88 PVOH kullanılarak yapılan polimerizasyonda % 99,0
- 24/88 PVOH kullanılarak yapılan polimerizasyonda % 99,1

Ayrıca polimerizasyona katılmayan monomerlerin (serbest monomer) ppm cinsinden ölçümleri yapıldı. Gaz kromatografi cihazı kullanılarak yapılan ölçümlerde;

- 4/88 PVOH kullanılan polimerizasyonda 125 ppm Vac - 3ppm 2Eha
- 13/88 PVOH kullanılan polimerizasyonda 65 ppm Vac – 0 ppm 2Eha
- 18/88 PVOH kullanılan polimerizasyonda 220 ppm Vac – 11 ppm 2Eha
- 24/88 PVOH kullanılan polimerizasyonda 160 ppm Vac – 2 ppm 2Eha

bulunmuştur.

7.4.3 Latekslerin Brookfield Viskozitelerinin Belirlenmesi

Latekslerin viskoziteleri LVT Brookfield viskozimetresi ile 25°C' de 3 numaralı spindle ile 60 rpm de ölçüldü. Farklı moleküler ağırlığa sahip PVOH' ler içeren latekslerin elde edilen sonuçları Tablo 9.1' de verildi.

Tablo 9.1 Latekslerin Brookfield viskoziteleri (cp)

Lateks No	Farklı Moleküler Ağırlığa sahip PVOH	Brookfield Viskozitesi (cp)
1	4/88	160
2		120
3		130
4	13/88	150
5		120
6		165
7	18/88	330
8		320
9		345
10	24/88	360
11		345
12		400

7.4.4 Lateksin Molekül Ağırlığının İntrensik Viskozite ile Belirlenmesi

Polimerlerin linear, graft ve iç içe geçmiş ağ yapılı fraksiyonları ekstraksiyon yöntemiyle ayrılma işlemi yapılmadan direkt olarak Tetrahidrofur (THF) çözültüsüyle %0,5 konsantrasyonda çözültüler hazırlandı. Polimerlerin molekül ağırlıkları ortalamalarının hesaplanması için; Mark-Houwink eşitliği ve 25 °C'de THF çözücüsü için $K=6,85 \times 10^{-5}$ (dl/g) ve $a=0,75$ değerleri kullanıldı [2]. 25±0,1 °C'deki sabit sıcaklık banyosunda bulunan Ubbelohde viskozimetresi ile değişik konsantrasyonlarda seyreltilen kopolimer çözültülerinin akış süreleri bulundu. Her çözültü için akış süreleri en az 3 kez tekrarlandı ve kendini tekrarlayan sonuçlar alındı.

Bulunan akış süreleri yardımıyla çözültülerin spesifik viskoziteleri hesaplanarak spesifik viskozite-konsantrasyon grafikleri çizildi ve çizilen grafiklerden her bir lateksin intrinsik viskozitesi hesaplandı.

7.4.5 Lateksin Camsı Geçiş Sıcaklığının Belirlenmesi (DSC ile)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı ile latekslerin Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg°C) Mettler Toledo marka DCS 821e cihaz kullanılarak analiz edilmiştir. Sıvı lateks cam yüzeyine ince bir tabaka halinde döküldü. 1 gün sonra kuruyan polimer filminden çok küçük bir parça alındı ve cihaza konularak ölçüm alındı. Latekslerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları Tablo 10.1’ de verilmiştir.

Tablo 10.1 Latekslerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Lateks No	Farklı Moleküler Ağırlığa sahip PVOH	Camsı Geçiş Sıcaklıkları (Tg°C)
1	4/88	23,8
2		23,5
3		24,1
4	13/88	23,1
5		23,9
6		23,5
7	18/88	23,3
8		23,3
9		23,2
10	24/88	23,6
11		23,8
12		23,1

7.4.6 Latekslerin partikül boyutlarının Zeta-sizer ile belirlenmesi

Latekslerin tane boyutları ve tane boyut dağılımları Nano S Zen 1600 Particle Size Analyzer ile belirlendi. Ölçümlerin yapılabilmesi için lateksler önce %1 (25°C) suda seyreltildi daha sonra ölçümleri alındı. Latekslerin Partikül Boyutları Tablo 11.1’ de verilmiştir.

Tablo 11.1 Latekslerin Partikül Boyutları

Lateks No	Farklı Moleküler Ağırlığa sahip PVOH	Partikül Boyutları (nm)
1	4/88	900
2		850
3		900
4	13/88	950
5		1000
6		875
7	18/88	1500
8		1600
9		1550
10	24/88	950
11		850
12		950

7.4.7 Lateksin yüzey karakterizasyonlarının belirlenmesi

Latekslerin yüzey gerilimleri Krüss marka K-20 model Nouy Tensiyometresinde halka koparıma metodu kullanılarak platin halka ile 25°C' de belirlendi. Latekslerin Yüzey Gerilimleri Tablo 12.1' de gösterilmiştir.

Tablo 12.1 Latesklerin Yüzey Gerilimleri

Lateks No	Farklı Moleküler Ağırlığa sahip PVOH	Yüzey Gerilimleri (mN/m)
1	4/88	48,2
2		43,4
3		45,2
4	13/88	46,2
5		45
6		47,4
7	18/88	46,5
8		46,75
9		46,25
10	24/88	46,2
11		45,5
12		44,5

7.4.8 Lateksin FT-IR ile karbon-karbon çift bağı takibinin belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin FT-IR spektrumları Perkin-Elmer 1600 spektrofotometresinde kloroform çözücüsü yardımıyla 400-4000 cm^{-1} bölgesinde alındı.

Pvac bazlı emülsiyon polimerizasyonlarında reaksiyonun çift bağ (vinil kök) üzerinden başladığı literatürde belirtilmiştir [2]. Şekil A.1' de Vac, Şekil B.1' de 2Eha monomerlerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil C.1' de Deneme 1 (en düşük molekül ağırlıklı PVOH içeren lateks) ve Deneme 2 (en yüksek molekül ağırlıklı PVOH içeren lateks) kopolimerlerin FT-IR spektrumları verilmiştir.

Vac-ko-2Eha kopolimerinin sentez mekanizması ve bileşiği, Şekil 1.23 gösterilmiştir. 1646.62 cm^{-1} (Şekil A.1) ve 1620.09 cm^{-1} (Şekil B.1) deki C=C bağının olduğu bölgede sinyal alınmıştır. Şekil C.1' deki ise Şekil A.1 ve Şekil B.1' deki C=C titreşimlerinin

olduğu bölgedeki sinyallerin kaybolması, çift bağ üzerinden reaksiyon olduğunu ve kopolimerleşmenin gerçekleştiğini ispatlamaktadır [2].

7.5 Toz Polimerin Çimento Formülasyonundaki Test Sonuçlarının Belirlenmesi

Çimento esaslı seramik yapıştırıcısı için hazırlanan numuneler zwick cihazı yardımıyla teste alınır. Sonuçlar (N/mm^2 cinsinden) cihaza özel bir yazılım programı kullanılarak kaydedilir. Islak ve sıcak şartlandırma sonrası yapışma kuvveti ‘TS EN 12004’ standartına göre test sonuçları Tablo 13.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 13.1 Farklı PVOH’ ün farklı koşullandırmalar altında yapışma kuvveti sonuçları

TS EN 12004	Farklı Molekül Ağırlığına sahip PVOH türleri			
Koşullanma	4/88	13/88	18/88	28/88
Islak (N/mm^2)	1,10	0,77	0,70	0,52
Sıcak (N/mm^2)	2,26	2,16	2,51	2,23

8.1 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Katı Madde Miktarına ve Dönüşüme Etkisi

Polimerizasyonda kullanılan PVOH' lerin herbiri farklı molekül ağırlığında olduğu için zincir uzunlukları da farklıdır. Örneğin; polimerizasyonda kullanılan 28/88 PVOH, 4/88 PVOH'e göre zincir yapısındaki kuyruk ve gözeneklerdeki OH blokları büyük oranda dallanmış ve uzundur. PVOH zincirleri partikül yüzeylerinde, hem fiziksel adsorpsiyon hemde kimyasal graflaşma ve partiküller için sterik engelleyici tabaka gibi davranarak kalırlar. PVOH gibi polimerik stabilizatör kullanılan reaksiyonlarda, polimer molekülleri partikülün yüzeyine (graftlaşma veya fiziksel adsorpsiyon) bağlanır. Sentezlenen lateksler arasında PVOH' ün cinsine bağlı olarak % dönüşümde bariz bir fark gözlemlenmemiştir. Reaksiyonlarda %100 e yakın bir dönüşüm gerçekleşmiştir.

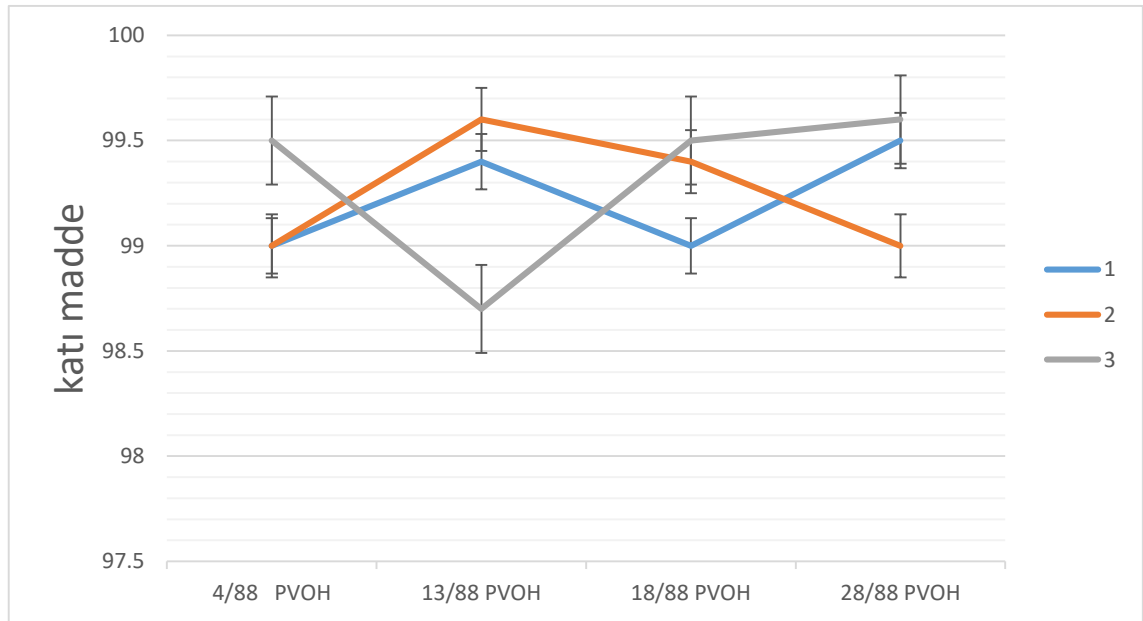
Ticari olarak sık kullanılan Vac ve 2Eha monomerleri depolama şartları ve süresine bağlı olarak farklı miktarlarda ppm cinsinden inhibitör içermektedir. Özellikle Vac monomerinin güneş ışığına maruz kaldığı takdirde homopolimerleşme eğilimi gösterdiği bilinmektedir. Bu sebepten Vac monomeri içinde bulunan 5-20 ppm düzeyinde hidrokinon mevcuttur. İstenildiği takdirde polimerizasyondan önce bu inhibitörler uzaklaştırılabilirler. Bu uzaklaştırma için belli başlı saflaştırma işlemlerine tabi tutulur [2]. Reaksiyon ortamında, inhibitörlerin yanı sıra su ortamındaki çözünmemiş oksijen de polimerizasyonu engelleyicidir. Bu tür emülsiyon polimerizasyonlarında O₂' nin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu uzaklaştırma işlemi genellikle indirgeme ajanlarının kullanılması veya polimerizasyonun inert bir gaz (N₂ gibi) atmosferinde yürütülmesi esasına dayanır. Bu çalışmada azot gazı işletme şartlarına uygun olmadığı için kullanılamamıştır.

Polimerizasyon dönüşüm %' sini etkileyecek husulardan biride reaksiyon sıcaklığıdır. Genellikle reaksiyonda kullanılan başlatıcıların yarılanma ömrüne ulaşılabilen sıcaklık değerleri etkili olabileceği gibi, aynı zamanda polimerizasyonda kullanılan monomerlerin kaynama dereceside dikkate alınmaktadır. Literatürde, genellikle polimerizasyon sıcaklığı 70°C seçilmektedir. Ancak farklı sıcaklıklar da (55-70°C) polimerizasyon

yapılabilmektedir [23]. Emülsiyon polimerlerindeki reaksiyonlar ekzotermiktir. Açığa çıkan ısı bazen fazla bazen de yetersiz kalmaktadır. Bu sebepten reaksiyon sıcaklığını hep aynı derece de tutmak kolay olmamaktadır.

Daniel ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalara göre karıştırma hızının artmasıyla Vac ın emülsiyon polimerizasyon hızında bir artış gözlemlenildi. Çalışmalara göre 400 devir/dakika dan yüksek karıştırma hızlarına çıkıldığında, dönüşüm artar, bunun sonucu olarak difüzyon olayı polimerizasyon hızını indirek olarak etkileyebilir [13].

Koruyucu kolloidal varlığında sentezlenen Vac-ko-2Eha kopolimerlerinin, teorik katı madde miktarı ve elde edilen pratik katı madde miktarlarından hesaplanan %dönüşüm değerlerinin, %99 civarında olduğu görülmektedir. Dağıtıcı faz olan sudaki oksijen miktarının, karıştırma hızının, reaksiyon set sıcaklığının ve monomerlerin saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanılması gibi birden fazla parametrenin dönüşümün %100 gerçekleşmemesine neden olmaktadır.

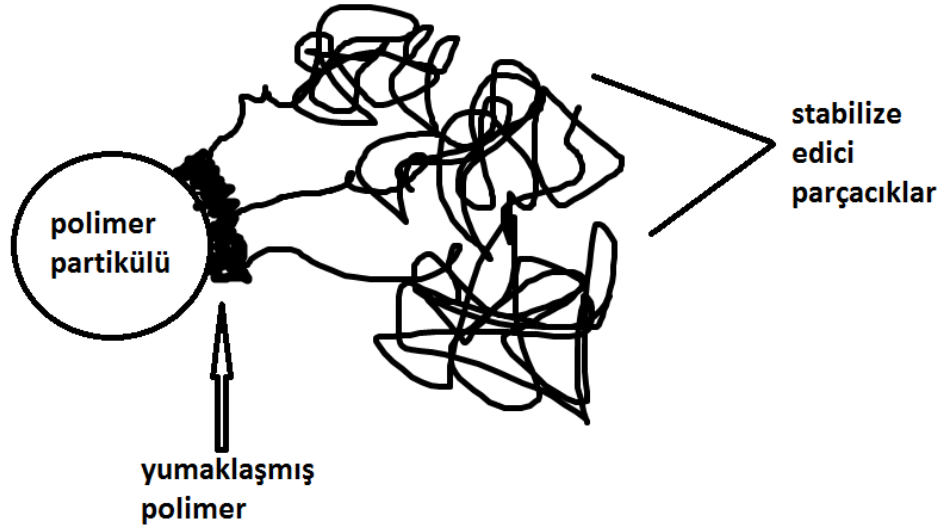


Şekil 1. 36 Farklı PVOH içeren kopolimerlerin katı madde miktarına bağlı değişimleri

8.2 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Partikül Boyutuna Etkisi

Latekslerin kolloidal bakımdan en önemli özellikleri partikül boyutu ve partikül boyu dağılımları olarak kabul edilmektedir. Literatürde emülsiyon polimerleri partikül boyutları 2 nm ile 1 mikron arasındadır. Partikül boyutlarının dağılımları son ürün özelliklerini değiştirdiği bilinmektedir. [35]

Yüzey aktif ajanlar genellikle çökme ve birleşmeye yani stabilizasyona yardımcı olan dağılmış partiküller etrafında adsorplanmış bir yapı oluşturur. Klasikleşmiş bir sistemde iyonik yüzey aktif madde elektriksel çift tabaka etrafındaki partiküllerin itmeleriyle stabil hale getirilir. Amphipathic (bir ucu hidrofilik diğer ucu hidrofobik) stabilizatörler blok yada graft polimerlerdir ki, bunlar PVAc polimerizasyonlarında sıklıkla kullanılır. Bu sistemler için en uygun amphipathic polimer PVOH' dür. Çözünmeyen koloidal partiküllere, çözülmüş stabil parçacıklar bağlanır. İki partikül çarpıştığında, itmeye karşılık olarak stabilize olmuş küçük parçacıklar partikül yüzeyinde hem desorpsiyon hem de stress bölgesinden kaçmaya çalışır [13]. Hidrofobik PVAc blokları primer yumakları oluşturur ve hidrofilik PVOH blokları stabilize olmuş parçaları su fazına gönderir [36] (Şekil 1.37).



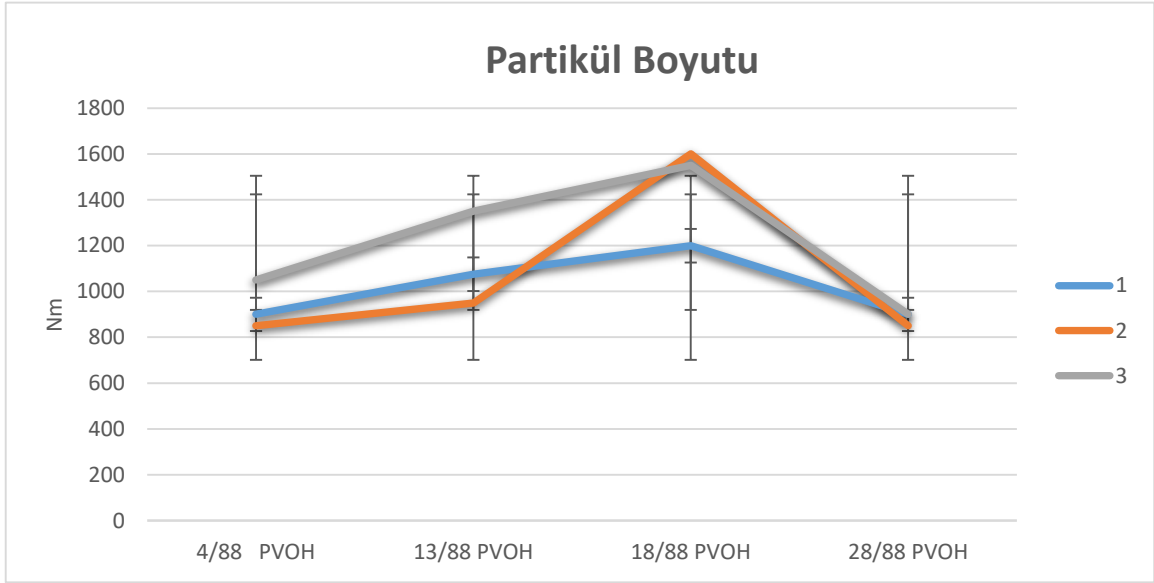
Şekil 1. 37 Partikül ve PVOH arasındaki stabilizasyon gösterimi

PVOH 'ün PVAc yüzeyine adsorpsiyonu sırasında; PVOH blokları kuyruk ve gözenekleri oluşurken, asetat blokları peşisıra zincirlerden oluşur. PVOH' ün bu türü Vac emülsiyon polimerizasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Çünkü stabilizasyonu sağlayan yumaklar ve lateks partiküllerinin hepsi yapısı itibariyle polivinil asetat içerir [36].

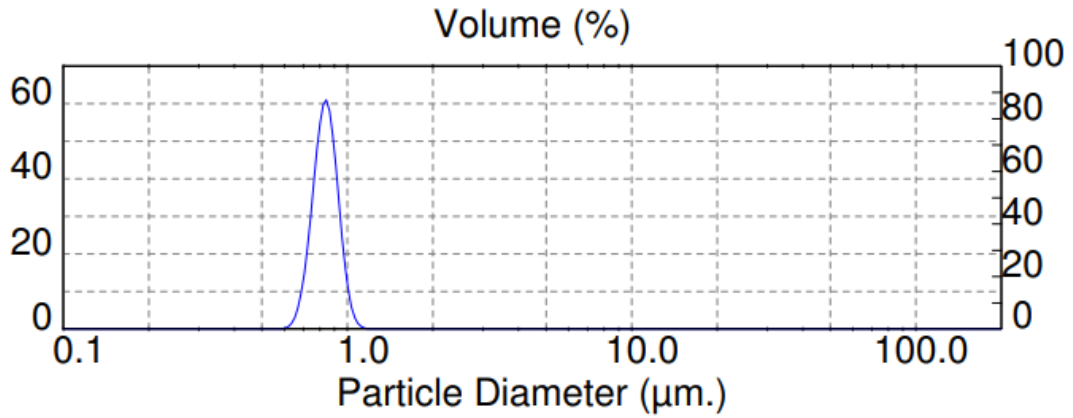
Vac-ko-2Eha kopolimerizasyonunda yarı kesikli emülsiyon prosesi kullanılarak elde edilen latekslerin, farklı molekül ağırlığına sahip PVOH' lar kullanıldığında farklı partikül boyutları elde edilmiştir. Elde edilen latekslerde tanecik boyutlarının kullanılan PVOH türlerine göre farklılık gösterdiği görüldü. Stabilize edici parçacıklar PVOH'ün zincir

uzunluğuna gore farklı hacimsel yapılar da olmaktadır. Bu hacimsel buykluk su fazında polimer partikülünün daha rahat hareket etmesini kısıtlayacaktır.

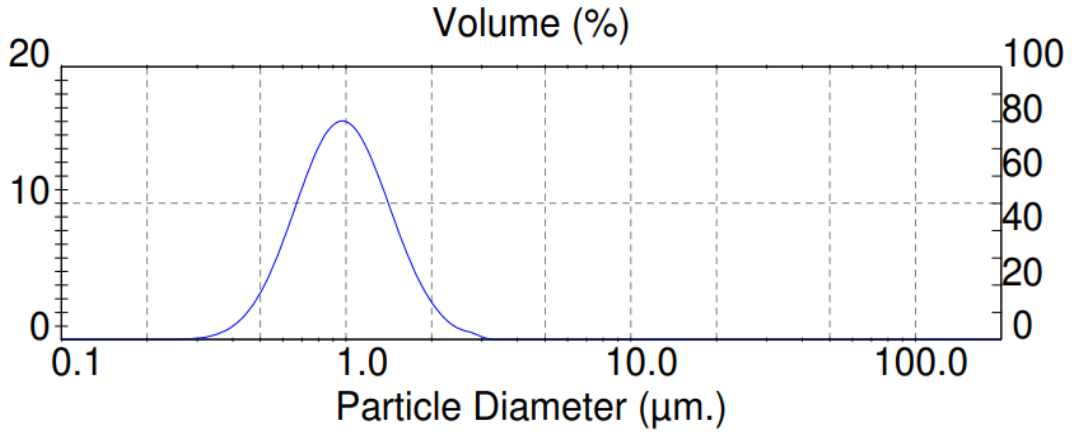
Polimerizasyonda, prosesin sonuna doğru artan polimer içeriği ile viskozite artar, azalır, tekrar artar. Bu durum polimer miktarı zamanla lineer artsa bile sistemde gerçek bir değişimin olduğunu ve yeni partikllerin ekirdekleşmesinden kaynaklanan bir durum olarak bilinmektedir [31]. Bu teoriye gore farklı molekül ağırlığındaki PVOH' lerinde reaksiyonlarda farklı partikül boyutlu tanecikler oluştuğunu desteklemektedir.



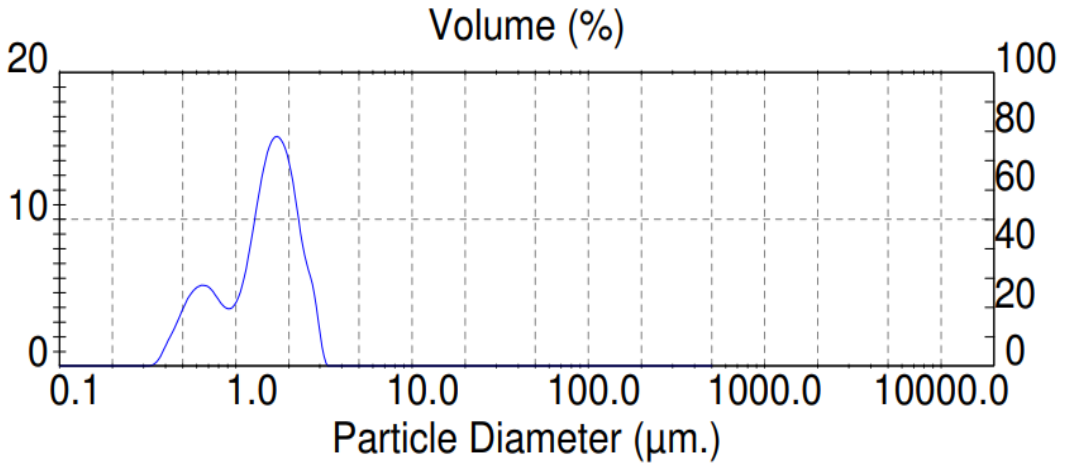
şekil 1. 38 Farklı PVOH içeren kopolimerlerin ortalama partikül boyutlarının gosterimi



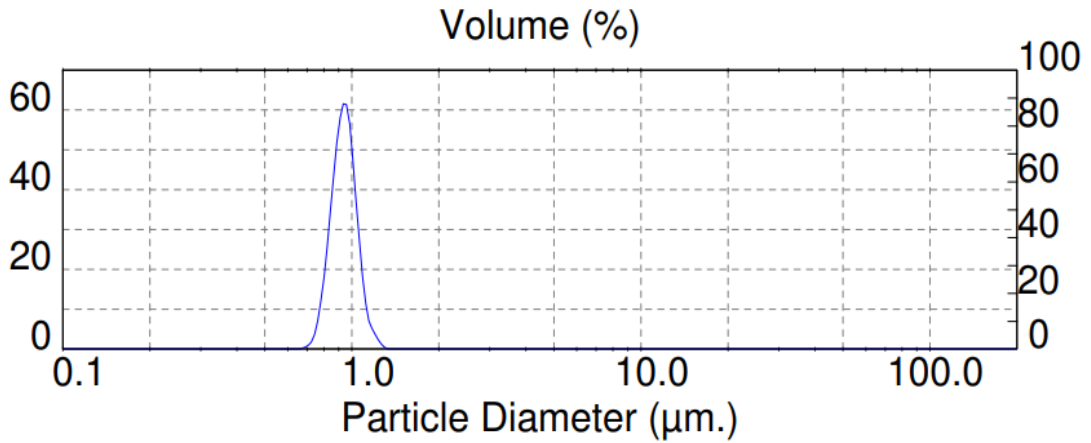
şekil 1. 39 4/88 PVOH' n varlığında sentezlenen kopolimerin partikül boyutu



Şekil 1. 40 13/88 PVOH' ün varlığında sentezlenen kopolimerin partikül boyutu



Şekil 1. 41 18/88 PVOH' ün varlığında sentezlenen kopolimerin partikül boyutu



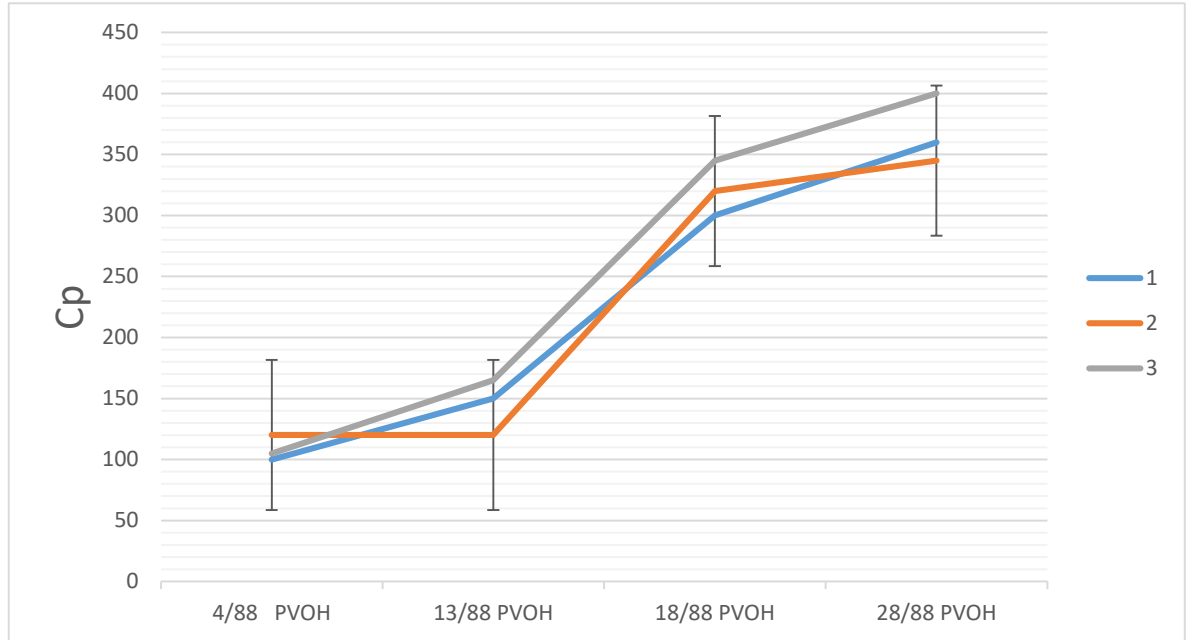
Şekil 1. 42 28/88 PVOH' ün varlığında sentezlenen kopolimerin partikül boyutu

8.3 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Viskoziteye Etkisi

Günümüze kadar süregelen araştırmalar; latekslerin vizkozitelerinin tanecik boyutuyla değiştiğini ve azalan ortalama tanecik boyutunun viskoziteyi arttırdığını ortaya koymuştur. Polimerlerde ortalama tanecik boyutu azaldığında, polimer taneciklerinin toplam yüzey alanı artmaktadır. Bu sebepten latekslerdeki viskozite artışı, toplam yüzey alanındaki bu artıştan kaynaklanmaktadır [37].

Diğer bir çalışmada ise Donescu ve arkadaşları; lateksin son viskozitesinin ortalama tanecik boyutunun artmasıyla arttığını açıklamışlardır. Partikül boyutunun artmasına rağmen viskozitenin de artması, sadece COOH grupları tarafından belirlenen H bağları sebebiyle mevcut partiküllerin etkileşmesi olarak ortaya koymuşlardır. [31]

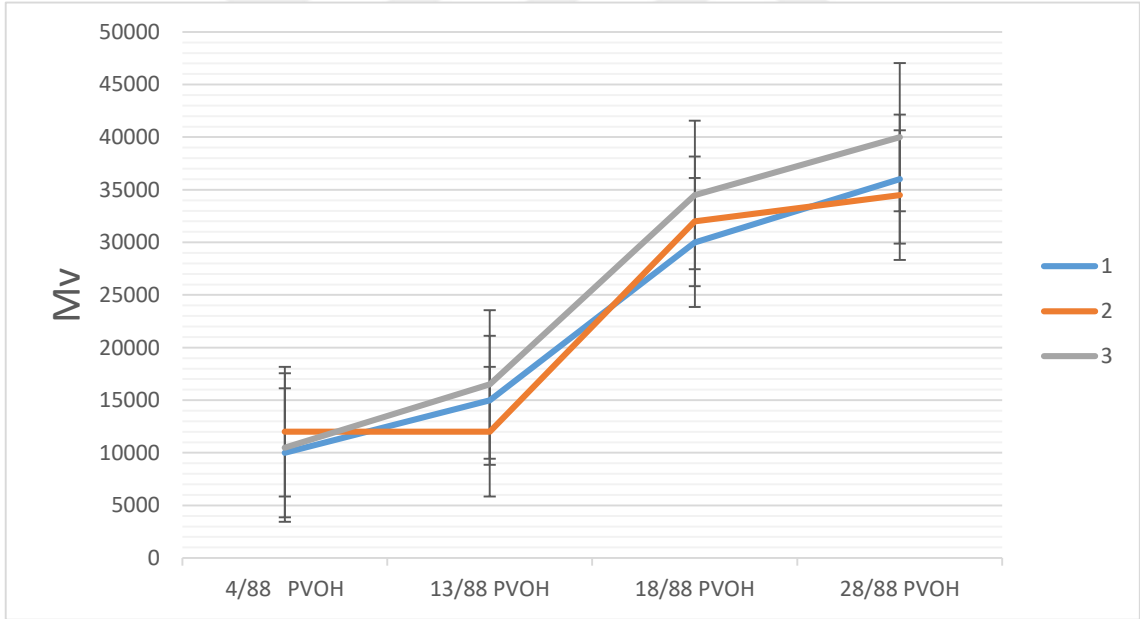
Sentezlenen Vac-ko-2Eha kopolimerinin, Şekil 1.43' de görülen Brookfield viskozite değerlerinin latekslerin partikül boyutu analizleri sonucunda elde edilen değerleri içermektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip PVOH içeren latekslerin viskozite değerleri, düşük molekül ağırlığına sahip PVOH içeren latekslere göre artmaktadır.



Şekil 1. 43 Farklı PVOH içeren kopolimerlerin viskozite değişimi (25°C, 60rpm)

8.4 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Molekül ağırlığına (Mv) Etkisi

Polimerizasyon başlangıcında yüksek molekül ağırlıklı PVOH' ün polimerizasyon hızı artar ve düşük molekül ağırlıklı PVOH' ün polimerizasyon hızı azalır. Çekirdekleşmenin olduğu emülsiyon polimerizasyonu için polimerizasyon hızının düşük molekül ağırlıklı PVOH konsantrasyonunun (-0,36) kuvvetiyle orantılı olduğu bulunmuştur. ($R_p \propto [PVOH]^{-0.36}$). Düşük molekül ağırlıklı PVOH partikül çekirdeklenmesinde olduğu gibi polimerizasyon için sterik engellemeden dolayı geciktirme efekti oluşturur [27]. PVOH türünün polimerizasyon üzerindeki etkisini araştırdığımız bu çalışmada; yüksek molekül ağırlıklı PVOH ile elde edilen partiküllerin son sayısı ile aynı konsantrasyonda/ağırlıkta ancak düşük molekül ağırlıklı PVOH ile elde edilen partiküllerden daha büyüktür. PVOH' lerin uzun hidroksi grupları su fazına yönelirken asetat grupları Pvac partikülüne adsorpsiyon ile graft olmaktadır. Graft yapılarda yüksek molekül ağırlığına sahip PVOH içeren polimerlerin, intrinsik molekül ağırlıklarında yüksek olduğu tespit edilmiştir.

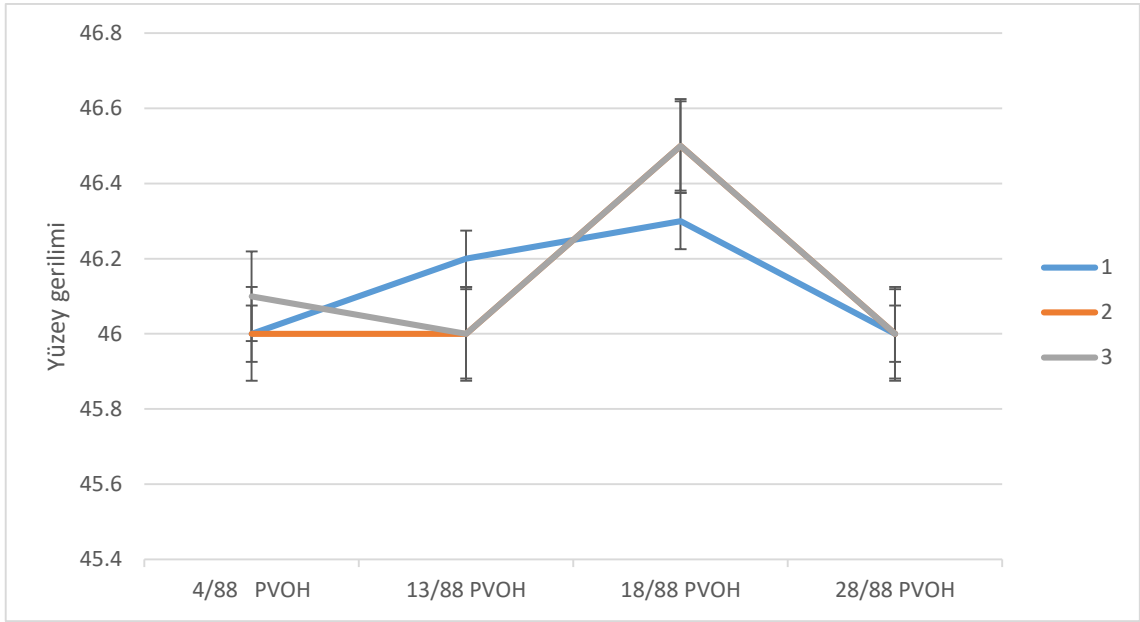


Şekil 1. 44 Farklı PVOH içeren kopolimerlerin molekül ağırlığına (Mv) etkisi

8.5 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Yüzey Özelliklerine Etkisi

Polimer filmlerin yüzey özelliklerini anlamak için yapılan bu çalışmada; farklı molekül ağırlığına sahip PVOH' ler kullanılarak sentezlenen lateksler ile yüzey gerilimi arasında ilişki bulmaya çalışılmış ve Tablo 8.5' te verilen sonuçlar elde edilmiştir. PVOH' lerin

PVAc partiküllerine graft mekanizması Şekil 1.45' te gösterilmiştir. PVOH' lerin PVAc polimer partikülüne asetat bloklarından absorbe olarak hem kimyasal hemde fiziksel bağlanmayı sağlamaktadır. Bu çalışmada kullanılan PVOH' ların farklı zincir uzunlarına sahip yan dallarının partikülün yüzey özellikleri üzerinde etkili olabileceği teorisiyle sentezlenmiştir. Bu çalışmaya göre koruyucu koloidal olarak farklı zincir uzunluklarında PVOH' ler kullanıldığında yüzey gerilimi önemli derecede değişmemiştir. Literatürde Vac emülsiyonlarında emülsiyondaki emülgatör ve monomer oranı değişimiyle yüzey geriliminde ciddi etkiler gözlenmediği bulunmuştur [38].



Şekil 1. 45 Farklı PVOH içeren kopolimerlerin yüzey gerilimine etkisi

8.6 Farklı Molekül Ağırlığına Sahip PVOH İçeren Kopolimerlerin Çimento Performansına Etkileri

Bu çalışmada sentezlenen Vac-ko-2Eha kopolimerleri toz partiküllerine dönüştürüldü. Toz partikülüne dönüştürülmesi endüstride lojistik ve uygulanabilirlik açısından yaygın olarak kullanılmaktadır. Seramik yapıştırıcılar çimento uygulamalarında en önemli başlıklardan biridir ve bunların performanslarının hergeçen gün artırılması market ihtiyaçlarının başında gelmektedir. Endüstride çimento performansına katkı sağlaması amacıyla farklı molekül ağırlığına sahip PVOH içeren kopolimerler sentezlenmiştir. Literatürden alınan bilgilere göre emülsiyon polimerizasyonunda PVOH' ün; polimer partikülünün koloidal kararlılığını arttırdığı bilinmektedir. Farklı molekül ağırlıklı PVOH' lerin çimento performansına etki edebileceği teorisiyle sentezlenen kopolimerlerden;

Sıcak şartlandırma sonrası yapışma kuvveti;

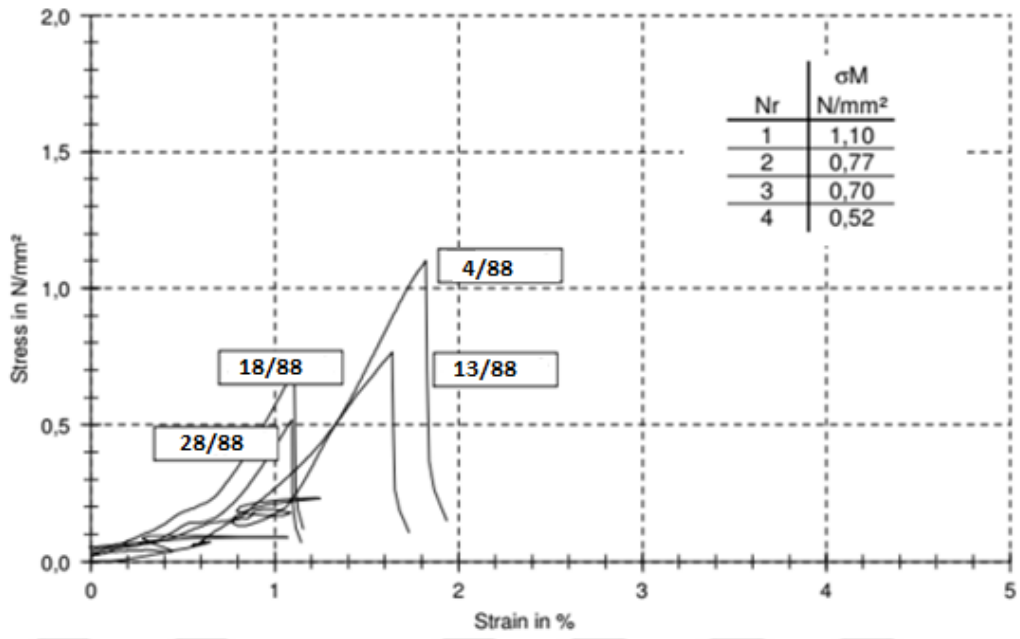
- Çimentoda sıcak yapışma testinde çimentonun kürlenmesine izin vermeden etüve koyup suyun hızlıca uçurulması sağlanmaktadır. Bu sayede erken kürlenme sonuçlarını görebilmekteyiz. Performansa etki eden kısım; çimento içerisinde suyun ne kadar tutulabildiği ve bu sırada ne kadar hidratlaşma yapabildiğidir. Çimentoda asıl suyu tutan formülasyon içerisindeki selülozdur. PVOH ise ikincil etkiye sahiptir. Bu çalışmada PVOH molekül ağırlığının çimento içerisindeki suyun sistemde tutulması üzerine etkisi gözlenmemiştir.

- Zwick cihazı yardımıyla yapılan test sonuçlarında Şekil 1.47' deki grafikte gösterildiği gibi 2 N/mm² üzerinde veriler elde edilmiştir. Zwickte çene yardımıyla seramik beton üzerinden ayrılırken uygulanan kuvvetin tavan noktasındaki izdüşümü yapışma kuvveti olarak değerlendirilmektedir. Düşük molekül ağırlıklı PVOH içeren kopolimerler, yüksek molekül ağırlığı içeren kopolimerlere kıyaslandığında ise sonuçlar (ortalama 2 N/mm²) benzer olarak elde edilmiştir.

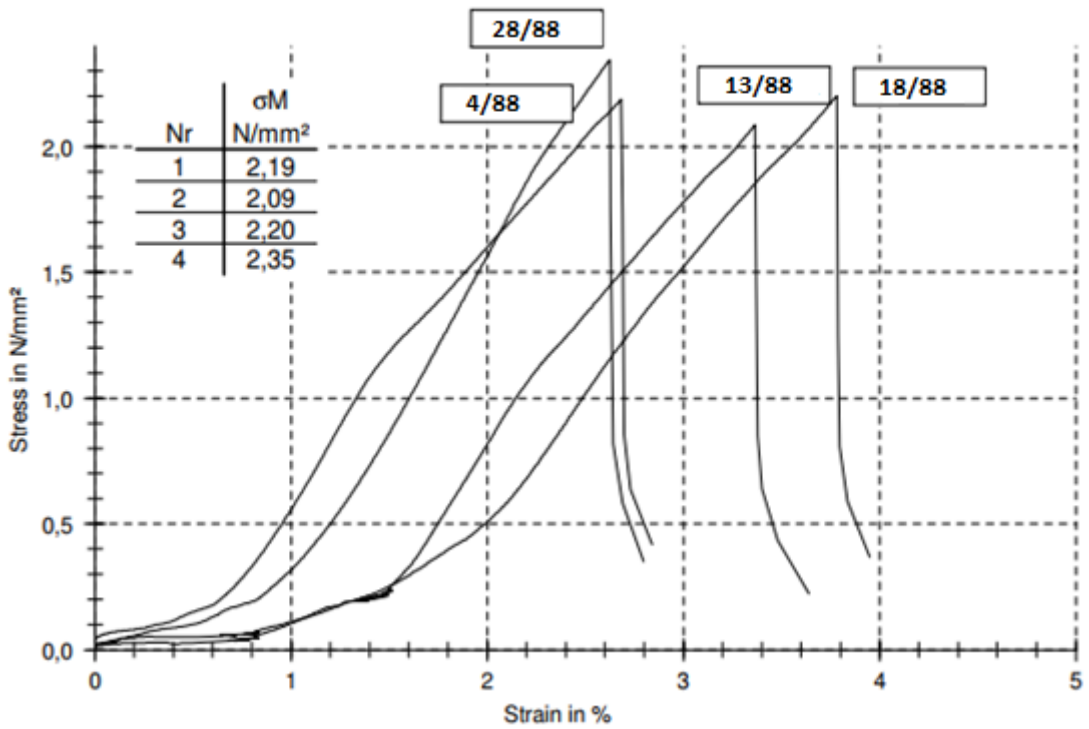
Islak şartlandırma sonrası yapışma kuvveti;

- Islak yapışmada ise sıcak yapışmaya göre kürlenme süresi daha kısadır ve 1 hafta içinde tüm reaksiyonun tamamlanması beklenmektedir. İlaveten 3 hafta suya daldırdığımız çimentonun suyla maruziyetinde polimerin bu suya karşı dirençli olması istenmektedir. Su direncinin sadece polimerden geldiği bu sistemlerde, düşük molekül ağırlıklı PVOH' ün daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Zwick cihazı yardımıyla yapılan test sonuçlarında Şekil 1.46' daki grafikte gösterildiği gibi 0,52 - 1,10 N/mm² arasında farklı veriler elde edilmiştir. Bu grafikten; seramik beton üzerinden ayrılırken uygulanan kuvvetin tavan noktasındaki izdüşümü veri olarak alınmaktadır. TS EN 12004' e göre çimento esaslı seramik yapıştırıcılar için kullanılan C1 sınıfında ulaşılması gereken minimum yapışma kuvveti 0,5 N/mm²' iken, C2 sınıfında 1,0 N/mm²' dir. Bu çalışmada sentezlenen kopolimerlerin tamamı çimento katkısında kullanıldığında C1 sınıfında minimum değer olan 0,5 N/mm²'yi geçmektedir. Çimento dünyası ve marktteki rekabet göz önüne alındığında düşük molekül ağırlıklı PVOH içeren kopolimerin 1,10 N/mm² sonuçlanması başarılı bir çalışma olarak değerlendirilmektedir. Düşük molekül ağırlıklı PVOH içeren kopolimerler, yüksek molekül ağırlığı içeren polimerlere kıyasla daha yüksek yapışma kuvveti vermiştir.



Şekil 1. 46 Islak şartlandırma sonrası yapışma kuvveti grafiği



Şekil 1. 47 Sıcak şartlandırma sonrası yapışma kuvveti grafiği

8.7 Değerlendirme

Endüstriyel önem taşıyan Vac ve 2Eha monomerlerini kullanarak farklı zincir uzunluğuna sahip PVOH' ler varlığında sentezlenen kopolimerler;

1. Farklı moleköl ağırlıklı PVOH içeren kopolimerler ile sentezlenmesine rağmen reaksiyonlarda % 99 ve üzerinde dönüşümler gerçekleşti. Kullanılan tüm PVOH'ların polimerizasyonla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

2. Kopolimerlerin partiköl boyutu analizi sonucunda, PVOH' ün moleküler ağırlığı arttığa, kopolimerlerin partiköl boyutunda arttığı tespit edilmiştir.

3. Sentezlenen kopolimerlerin partiköl boyutu artmasına rağmen viskozite de artmıştır. Bu, COOH (asetat) grupları tarafından belirlenen H bağları sebebiyle mevcut partiköllerin etkileşmesi ile açıklanmıştır [31].

4. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları benzerdir.

5. Farklı moleküler ağırlıklara sahip PVOH içeren kopolimerlerin yüzey geriliminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

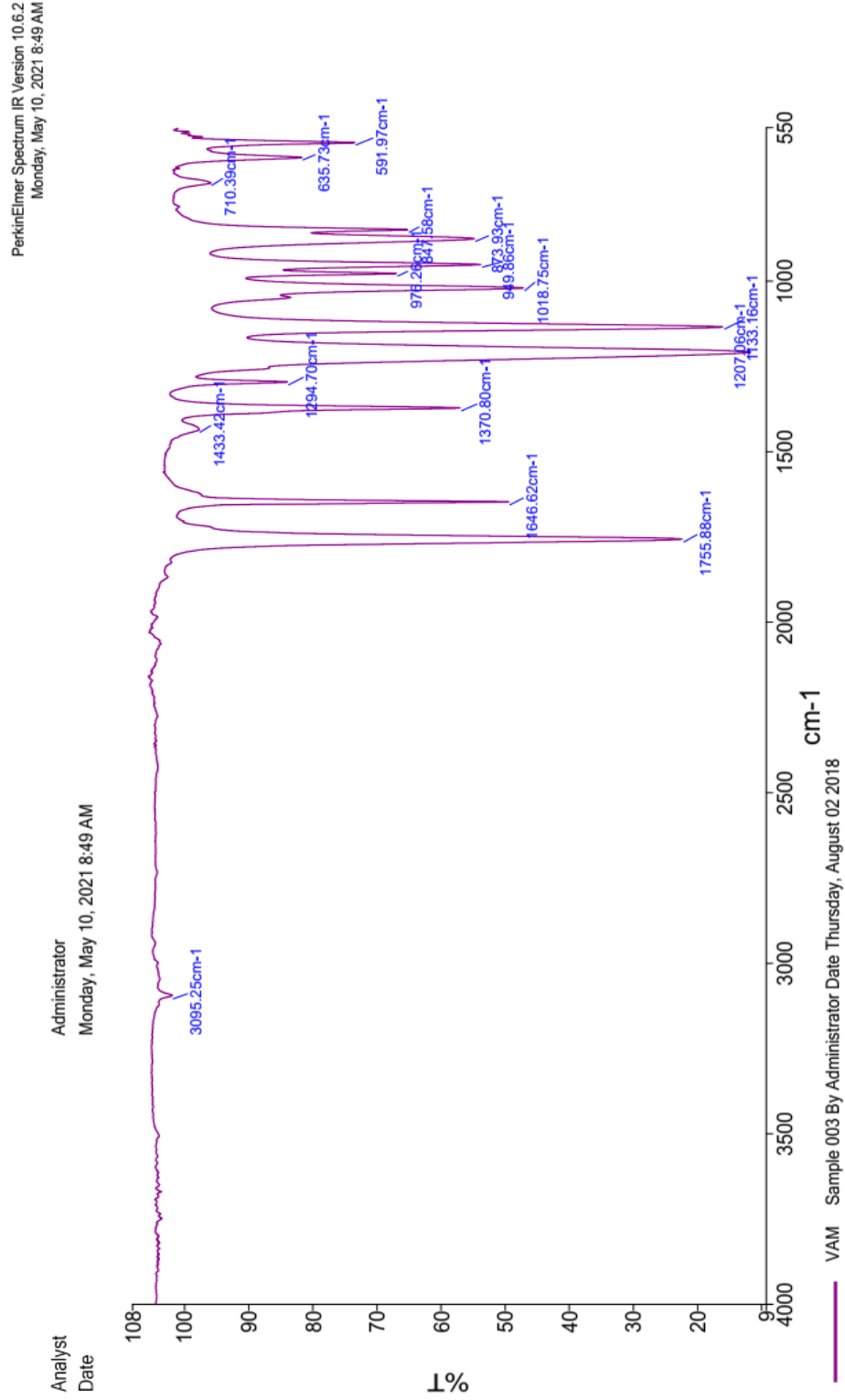
6. Çimento esaslı seramik yapıştırıcılara katkı maddesi olarak toz polimerler kullanıldığında, düşük moleküler ağırlıklı PVOH içeren polimerin, yüksek moleküler ağırlıklı PVOH içeren polimere göre daha ıslak şartlandırma sonrası yüksek yapışma mukavemeti sağladığı tespit edilmiştir.

7. Açıklanan mekanizma ve oluşan graft yapı nedeniyle kopolimerler hiçbir çözücüde tamamen çözünmemiştir. Donescu, D. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda bu yöndedir [31].

- [1] Vijayendran, BR., Bone, T. ve Gajria, C., “Surfactant interactions in poly (vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-butyl acrylate) latexes”, Journal of Applied Polymer Science, 26: 1351–1359, 1981.
- [2] Erbil, H.Y., Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers Chapter 2, First Edition, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [3] Baysal, B., Polimer Kimyası, ODTÜ Basım İşliği, Ankara, 1994.
- [4] Dreher S. et al., US6489381B1, Cement compositions comprising redispersible polymer powders, 1999.
- [5] Sharma, R., "Convenient use of applicators for PTLC" Journal of Chemical Education, 1991
- [6] Paul, L.F., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953
- [7] Braun, D., Kökeni ve Serbest Radikal Polimerizasyon Süreçlerinin Başlangıcının Gelişimi, Int. J. of Poly. Sci. Cilt, 2009.
- [8] Wacker Global, Overview, 15 Mayıs 2021, <https://www.wacker.com/cms/en-us/about-wacker/wackerglobal/overview/wacker-global.html>
- [9] Saçak, M., Polimer Kimyasına Giriş, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1998.
- [10] Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2010.
- [11] Carothers, W.H., Dorough, G.L. ve Van Natta, F.J., The Reversible Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters, J. Am. Chem. Soc, 761-772, 1932.
- [12] Nesvadba, P., Endüstride Radikal Polimerizasyon, Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials, John Wiley & Sons, 2012.
- [13] Saraç, A., Dr. Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, ISBN: 975-461-123-8, 1998.
- [14] Vollmert, B., Polymer Chemistry, 1st Edition, 1973.
- [15] Blackley, D.C., “Emulsion Polymerization Theory and Practice”, John Wiley & Sons, New York-Toronto, 1975.
- [16] Beşergil B., Polimer kimyası, Gazi kitabevi, Ankara, 2008.
- [17] El-Aasser, M.S., Sudol, E. David, Features of Emulsion Polymerization, Chapter 2, 1981.
- [18] Lissant, K.J. (Editor), “Emulsions and Emulsion Technology”, Part 2, Merce Dekker, Inc., New York, 442-515, 1974.
- [19] Ullmann’s Enc.Ind.Chem., A21 , 373-389, 1992.
- [20] Ullmann’s Enc.Ind.Chem., A22, 1-10, 1993.
- [21] Berber H., Sarac, A., Yıldırım H., A comparative study on waterbased coatings prepared in the presence of oligomeric and conventional protective colloids Progress in Organic Coatings, 71:225–233, 2011.

- [22] Biehn, G.F., Ernsberger, M.L., "Polyvinyl Alcohol as an Emulsifying Agent", *Ind.Eng.Chem.*, 1449-1453, 1948.
- [23] Ohama, Y., Polymer-based admixtures, *Cem. Concr. Res.* 20, 189–212, 1998.
- [24] Billmeyer, F.W., *Textbook of Polymer Science*, Interscience Publishers, New York, 1962.
- [25] Elisive, V.I., Ivanchev S.S., Kuchanov S.I ve Lebedev A.V. *Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry*, Plenum Publishing Corporation: New York, 1981.
- [26] Gulbekian, E.V., Reynolds, G.E.J., "Polyvinyl Alcohol in Emulsion Polymerization", *Polyvinyl Alcohol Properties and Applications*, Finch, C.A., John Wiley & Sons, 427-459, 1973.
- [27] *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1996.
- [28] Chern, C.S., *Principles and applications of emulsion polymerization*. Hoboken, N.J.: Wiley. xiii, 252 p., 2008.
- [29] El-Aasser, M.S. and Vanderhoff, J. W., in *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, Eds. Applied Science, London, 1981.
- [30] El-Aasser, M.S., R.M. Fitch, and North Atlantic Treaty Organization. Scientific Affairs Division, *Future directions in polymer colloids. NATO ASI series Series E, Applied sciences*. Dordrecht; 65 Boston: Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division by M. Nijhoff. x, 402 p., 1987.
- [31] Donescu, D.; Fusulan L. Goşa K.; Ciupitoiu, A., "Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Copolymerization with Acid Comonomers", *Rovue Roumaine de Chimie*, 1994.
- [32] Lepizzera, S.M. Hamielec, A.E., "Nucleation of Particles in Seeded Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Poly(Vinyl Alcohol) as Emulsifier", *Macromol.Chem.Phy.*, 195, 3103-3115, 1994.
- [33] O'Donnell, J.T.; Mesrobian, R.B.; Woodward, A.E., "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization", *J.Polym.Sci.*, 28, 171-177, 1958.
- [34] Dunn, A.S., Taylor, P.A., "The Polymerization of Vinyl Acetate in Aqueous Solution Initiated by Potassium Persulphate at 60°C.", *Makromol.Chem*, 1965.
- [35] Immanuel, C.D., Cordeiro, C.F., Sundaram, S.S., Meadows, E.S., Crowley, T.J. ve Doyle, F.J., "Modeling of Particle Size Distribution in Emulsion Co-Polymerization: Comparison with Experimental Data and Parametric Sensitivity Studies", *Computers and Chemical Engineering*, 2002.
- [36] Gillmore, C.M., Poehlin, G. W. ve Schork, F.J., *Journal of Applied Polymer Science*, 1993.
- [37] French, D.M., *Journal of Polymer Science*, 32-395, 1958.
- [38] Gulbekian, E.V., *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chem.*, The emulsion polymerization of vinyl acetate. Factors controlling particle surface area and rate of polymerization, Wiley Online Library, 1968.
- [39] Bishop, M., Bott, S.G., Barron, A.R., A New Mechanism for Cement Hydration Inhibition: Solid-State Chemistry of Calcium Nitrilotris(methylene)triphosphonate, *Chemistry of Materials* 15, 2003.

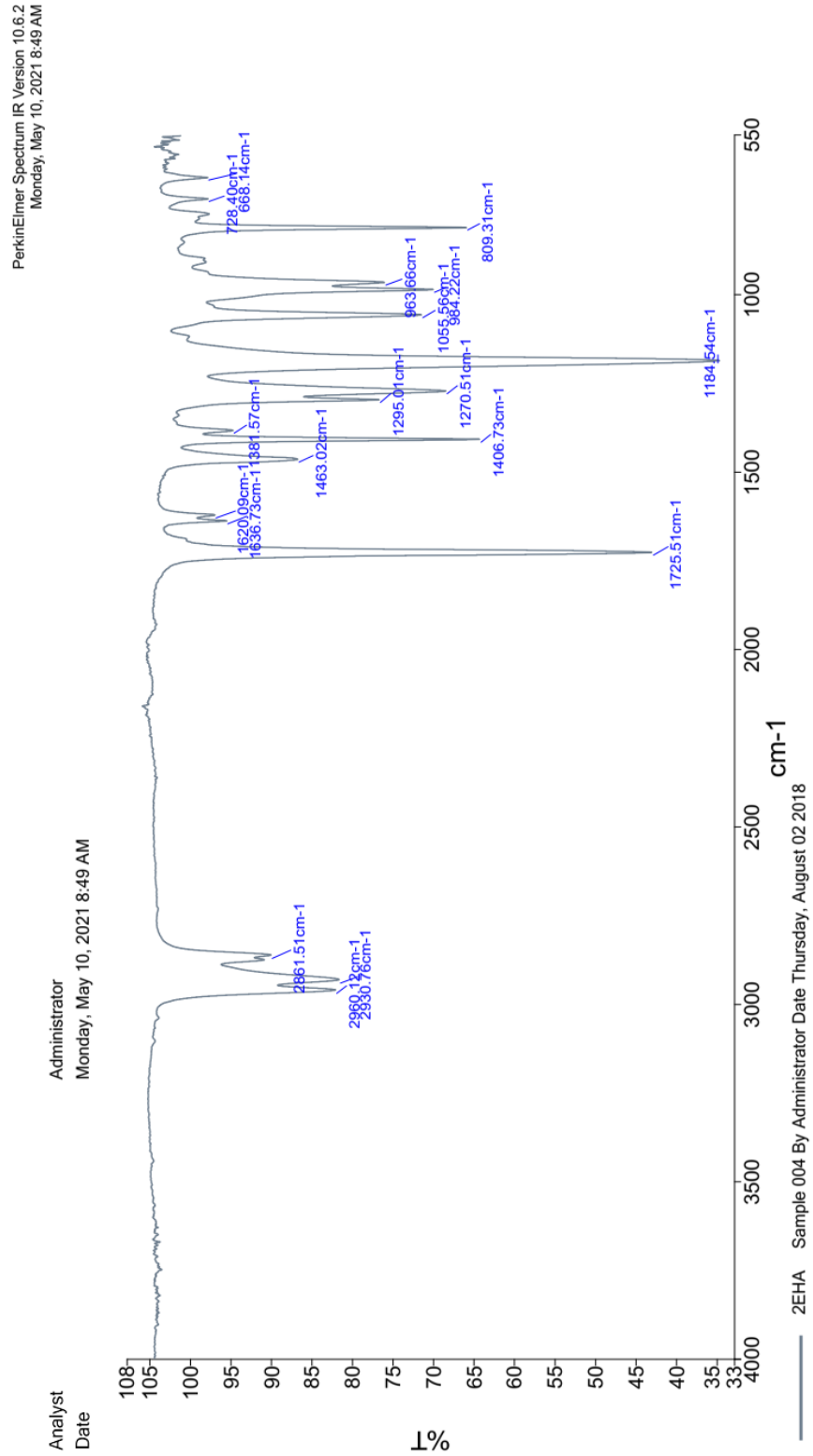
VAC FT-IR SPEKTRUMU



Şekil A.1 Vac monomerinin FT-IR spekturumu

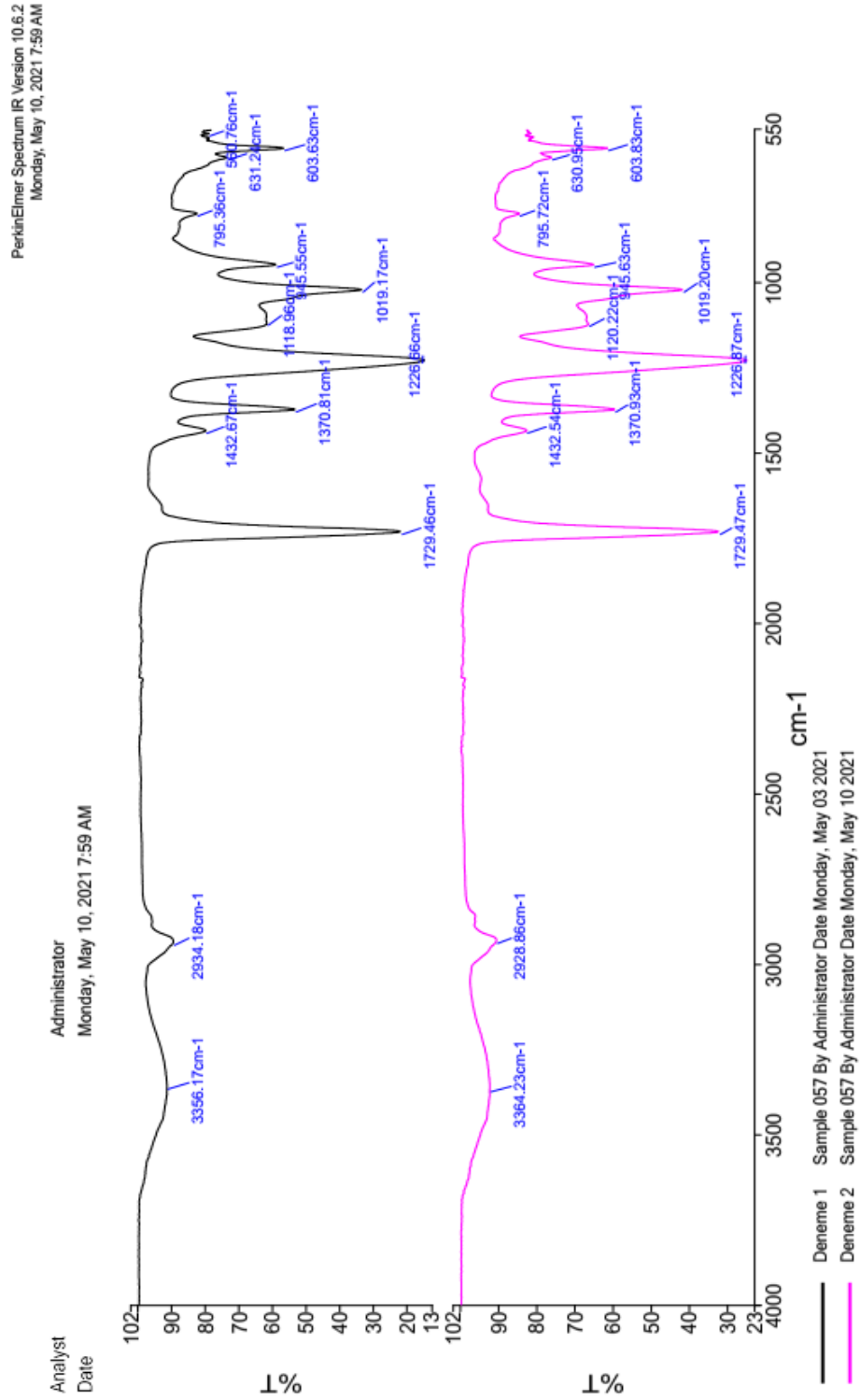
B

2EHA FT-IR SPEKTRUMU



Şekil B.1 2Eha monomerinin FT-IR spekturumu

KOPOLİMERLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI



Şekil C.1 Deneme 1 ve Deneme 2 kopolimerlerinin FT-IR spektrumları

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Uluslararası Konferans Bildirileri

1. Bozkurt K., Tülü M., “Farklı Molekül Ağırlığına Sahip Poli(Vinil Alkol)lerle Sentezlenen Poli(Vinil Asetat-Ko-2-Etilheksil Akrilat) Toz Polimerinin Çimento Performasına Etkileri”, ISPEC 10. Uluslararası Mühendislik ve Fen Bilimleri Kongresi, Online-TÜRKİYE, 16-18 Mayıs, 2021.

