ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAĞIT SANAYİİNDE KULLANILABİLECEK LAMİNASYON TUTKALI HAZIRLANMASI VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa SAMUR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ahmet GÜLCE

2007, 49 Sayfa

Bu tez çalışması kapsamında kağıt sanayiinde laminasyon tutkalı olarak kullanılabilecek yeni bir tutkalın üretilmesi ve üretilen tutkalın standart tutkallardan farkının incelenerek belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada monomer olarak kullanılan Vinilasetatın polimerizasyonu incelenmiştir. Polimerizasyonda monomer-su oranı, sıcaklık ve bazı diğer etmenler değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Bu denemeler sonucunda Viskozite, pH ve kuru madde yüzdesi bakımından en uygun olan oran sonucunda Viskozitesi 6400 mPa.S, pH' ı 2,9 ve kuru maddesi % 34,93 olan laminasyon tutkalı elde edilmiştir.

Reaksiyonda kullanılan tüm maddelerin polimerizasyona etkisinden söz edilmiş olup, oluşan yeni tutkalın ne gibi farklılıklarının olduğu belirtilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Tutkal, Laminasyon, Polimer, Polimerizasyon

ABSTRACT

Master Thesis

:

PREPARING OF LAMİNATION GLUE WHICH CAN BE USED IN PAPER INDUSTRY AND EXAMINATION OF ITS' SOME FEATURES

Mustafa SAMUR

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Doç.Dr. Ahmet GÜLCE

2007, 49 Page

This thesis includes production of new glue instead of using lamination glue and explaination of difference between new glue and standard glues in paper industry.

The thesis's purpose is searching of vinylacetate polymerization as a using monomer. It has some experiment while changing rate of monomer and water, temperature and other variables. As a result of this experiments,we obtain new lamination glue which has 6400 mPa.s in viscocity, 2.9 in pH, %34.93 solubility in solution.

The thesis mentions about effection of all material ,which are using in the reaction, to polymerization.and defination the difference of the new glue from the other standard glues.

Key Words : Glue, Lamination, Polymer, Polymerization

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Müh. Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ahmet GÜLCE yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmalarım esnasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve her zaman destek olan sayın hocam Doç.Dr. Ahmet GÜLCE' ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında sürekli yardım ve desteklerini gördüğüm arkadaşlarımdan Yüksek Kimyager Perihan ÖKMEN, Kimyager Armağan PAYAN ve Ümit YAMAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tahsil hayatım boyunca her türlü fedakârlığı gösteren aileme sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Mustafa SAMUR

Konya-2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET……...…..i
ABSTRACT…….ii
ÖNSÖZ……iii
İÇİNDEKİLER……..……..iv
ŞEKİLLER DİZİNİ……....vii
ÇİZELGELER DİZİNİ……..viii
1. GİRİŞ……1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI..……..3
2.1. Tutkal Çeşitleri……...3
2.1.1. Glutin Tutkalları…….…….3
2.1.2. Kazein Tutkalları…….……...3
2.1.3. Kola ve Dekstrin Tutkalları…….……...4
2.1.4. Termoplastik Tutkallar……..……..4
2.1.5. Üre-Formaldehit Tutkalları…….……4
2.1.6. Melamin-Formaldehit Tutkalları……4
2.1.7. Fenol-Formaldehit Tutkalları……..4
2.1.8. Rezaorsin-Formaldehit Tutkalları……...5
2.2. Polimer Dağılmasına Karşı Polimer Çözeltisi……...6
2.2.1. Polimer Çözeltisi – Polimer Dağılması…….……..……....6
2.2.2. Mowilith Dağılmalarının Uygulama Alanları.……...…….....7
2.2.3. Mowilith Dağılımına Giren Maddeler...…….……...…….……7
2.2.3.1. Monomerler……...……..7
2.2.3.2. Emülgatör ve Koruyucu Kolitler...…….....7
2.2.3.3. Su…….…….....8
2.2.3.4. Başlatıcı…….…...8
2.2.4. Mowilith Dağılımının Hazırlanması...……8
2.2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu ……..……....9
2.2.6. Çözelti Polimerleşmesi …….....9
2.3. Monomerlerden Seçilmiş Homopolimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları……10
2.3.1. Vinil Esterler…….……...…….……10
2.3.1.1. Vinil Asetat ……...…10
2.3.1.2. Veova 10 (Versatik 10 asitin vinil esteri)……10

2.3.2.Vinilidinklorür……...….....10
2.3.3 Etilen…..……..…10
2.3.4. Stiren……...……..11
2.3.5. Akrilatlar, Metakrilatlar……..…….....11
2.3.5.1. Metil metakrilat ….…….....11
2.3.5.2. 2-Etil Hekzilakrilat ve n-Butil Akrilat ……..……11
2.4. Emülgatörler Ve Genel Yapısı…….....15
2.4.1. Kritik Misel Konsantrasyonu (CMC)..…….15
2.4.2. Genel Emülgatörlerin CMC Değerleri……..……...….....16
2.4.2.1 Emülgatör (Arkopal)…….……..16
2.4.2.2. Emülgatör (Genapol)…….....16
2.4.2.3. Alkilfenol Tipi ……..…….....17
2.4.2.4. Eter-Alkol Sülfat……..……..….17
2.4.2.5. Sodyum-di-alkil süksinat..……..…….....18
2.4.3. Arkopal Ve Genapol Emülgatörlerin CMC Değerleri...…….....18
2.4.3.1 Alkilfenol poliglikoleter (Arkopla tipi)…….....18
2.4.3.2. Eter-Alkol Sulfonat (Genapol tipi)…….……...18
2.4.4. Önemli Emülgatörlerin CMC Değerleri..…….…19
2.5. Koruyucu Kollitlerin Yapısı Ve Uygulamaları……....20
2.5.1. Değişken Parameteler ...…….……..……20
2.6. Başlatıcılar……...……21
2.6.1. Hidrojenperoksitin Bölünmesi …….……...24
2..6.2. Redoks Başlatıcıları……24
2.6.2.1. Başlatıcı …….....……...24
2..6.2.2. İndirgeme Araçları ……...……24
2.6.2.3. Katalizörler ……..24
2.6.3. Suda Çözünen Başlatıcılar-Redoks Başlatıcısı I……...……25
2.6.4. Suda Çözünen Başlatıcılar-Redoks Başlatıcısı II……...…….....26
2.7. Başlangıç Prosesei Ve Zincir Çoğalması…….....26
2.7.1. Başlatıcı Prosesi …..…….28
2.7.2. Misel Merkezli Büyüme…….…….…….…30
2.7.3. Homojen Merkezli Büyüme ……30
2.7.4. Aşı Lateks Polimerizasyonu…….…….....30
2.7.5. Miniemülsiyon Polimerizasyonu……...…..……..30
2.7.6. Homojen Merkezli Büyümenin Mekanizması……..……....30

2.7.7. Parça Formasyonuna Farklı Çekirdek Mekanizmalarının Katılması….....32
2.8. Büyümekte Olan Polimer Zincirinin Sonlanması.....32
3. MATERYAL VE METOD…….....33
3.1. Kullanılan Aletler …….....34
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler……....……...……35
3.2.1. Monoetilenglikol …….35
3.2.2. Nipacide IB……...……...…….35
3.2.3. Disponil NP 10…….....35
3.2.4. Vina……...36
3.2.5. Mowiol 26/88……36
3.2.6. Potasyumpersülfat…….36
3.2.7. Napco 8034……...37
3.2.8. Aseton……...37
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması……38
3.3.1. Potasyumpersülfatın Sulu Çözeltisinin Hazırlanması……...38
3.3.2. Mowiol 26/88 ve Napco 8034'ün Sulu Çözeltisinin Hazırlanması…….…….38
3.4. Laminasyon Tutkalı İçin Genel Hazırlama Yöntemi…….……...38
3.5. Elde Edilen Laminasyon Tutkalı İçin Kuru Madde Tayini…….41
3.6. Elde Edilen Laminasyon Tutkalı İçin Viskozite Tayini……..41
3.7. Elde Edilen Laminasyon Tutkalı için pH Ölçümü……...42
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA……..……...44
4.1. Değerlendirme…….……44
4.2. Elde Edilen Laminasyon Tutkalının Diğer Tutkallardan Farkı……...44
4.3. Elde Edilen Laminasyon Tutkalın Kullanım Allanları……..……..45
KAYNAKLAR……...46
ÖZGEÇMİŞ……49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimerlerin sıcaklığa göre hacminin değişim grafiği.....……..……14
Şekil 2.2. Emülgatör yapısı ……...……..……...15
Şekil 2.3. Alkilfenol yapısı...……..……17
Şekil 2.4. Eter-Alkol yapısı …….……...17
Şekil 2.5. Sodyum dialkilsüksinat yapısı ……..……..…18
Şekil 2.6. Polivinilalkol yapısı …….....20
Şekil 2.7. Asidik ortamda başlatıcının bölünme reaksiyonu …….....23
Şekil 2.8. Bazik ortamda başlatıcının bölünme reaksiyonu …….…….....24
Şekil 2.9. Hidrojenperoksidin ayrışma reaksiyonu ……..…..24
Şekil 2.10. Redoks başlatıcısında indirgeme aracı olarak Sodyum hidrojensülfit ($NaHSO_3$) kullanılması…….. ...……...……..26
Şekil 2.11. Redoks başlatıcısında indirgeme aracı olarak $NaHSO_3$ ve Demir II tuzu kullanılması…….……26
Şekil 2.12. Başlatıcının ayrışma reaksiyonu …….…….……....27
Şekil 2.13. Ayrışmış başlatıcıya ilk monomer bağlanması reaksiyonu...…...…….....27
Şekil 2.14. Miniemülsiyon mekanizması ……..…….....28
Şekil 2.15. Misel ve homojen merkezli büyüme, aşı lateks mekanizmaları ……..29
Şekil 2.16. Homojen merkezli büyümenin mekanizması.……..31
Şekil 3.1. Endüstriyel amaçlar için kullanılan reaktörün resmi ……..……...34
Şekil 3.2. Endüstriyel amaçlar için kullanılan reaktörün parçaları…….35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Polimer çözeltisi ve polimer dağılmasının özellikleri …….…...…..……6
Çizelge 2.2. Mowilith dağılmalarının uygulama alanları ……...…….……6
Çizelge 2.3. Mowilith dağılımının hazırlanması…...……8
Çizelge 2.4. Monomer çeşitleri……...….11
Çizelge 2.5. Homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklık değerleri……..12
Çizelge 2.6. Bazı polimerlerin camsı geçiş sıcaklık değerleri……13
Çizelge 2.7. Bazı emülgatörlerin CMC değerleri……...……19
Çizelge 2.8. Bazı peroksitlerin yapısı…….21
Çizelge 2.9. Başlatıcı, indirgeme araçları ve katalizör örnekleri……25
Çizelge 4.1. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi……...…….44

1. GİRİŞ

Tutkallar, parçaları bütün haline getirmekte kullanılan birleştirme materyalleridir. Tutkallar kapsama alanı sınıflandırılmış çok yönlü uygulamalara dahildir. Ayrıca kimyasal bileşimleri ayarlanarak değişik ürünlerde de kullanılır. Tutkalların kullanım alanları: metaller, cam, tahta, kağıt, kablo, kauçuk ve plastiklerde kullanılıp birleştirme görevine sahiptir. Tutkallar bir sıvı biçiminde olup alt tabakaların yüzeylerine ıslak bir uygulama yaparak, viskozitesi düşük olanlarda yüzey üzerine uygulaması geçersizdir. Sonraki uygulamalı yüzeylere yapıştırıcı katılaştırılmalı, geliştirilmeli, kuvvetlendirilmelidir. Geçiş sıvıdan katıya doğru izleyerek tamamlanabilmelidir.

1) Termoplastik soğutmalarında: Termoplastikler yumuşak, ısıtılınca erir ve soğutulunca tekrar katı uygun haline gelir.
2) Serbest çözücü veya taşıyıcı: Çözeltiler ve yapıştırıcı bileşimlerine "su veya organik çözücüler" ilave edilerek katılaşması ayarlanır. Bu akışkanlar daha düşük viskozite ile alt tabakayı ıslatmaya izin verirler.
3) Polimerizasyon: Akışkan yapıştırıcılar tatbiki substrat tarafından hızlı polimerizasyon ile yapıştırma sağlarlar. Reaksiyonu-özgün olan yapıştırıcılar içindeki gruplar kondensasyon ve ilave polimerlerdir.
4) Basınç- duyarlı yapıştırıcılar: Bu yapıştırıcılar, tatbiki akıcıdırlar ve bir kimyasal reaksiyona uğramazlar. Önceki ıslatıcı substratlar jel durumda olup oldukça yapıştırma kabiliyete sahip oldukça kalıcı yapıştırma sağlar.

Tutkalın tarihçesi çok eski zamanlara dayanır. Meşhur yazar Plinius (M.S.23) 'Historia Naturalis' adlı kitabında, Roma' da hayvan derilerinin kaynatılması yoluyla tutkalın elde edildiğinden ve ayrıca Roma İmparatoru J.Sezar'ın Yunanistan kökenli tutkallı bir ahşap masaya sahip olduğundan bahsetmektedir. Kazein tutkalları, tarihten önceki zamanlarda bile tanınıyordu. Bugün Amerika'da kazein tutkalı en geliştirilmiş şekliyle bazı sistemlerde ilave maddeler katarak tatbik edilmektedir. Avrupa'da kazein tutkalı rutubete karşı olan hassasiyet nedeniyle pek tatbik edilmemektedir.

Bugün yapıştırdığı ahşaptan daha sağlam olan tutkallı bileşimler yapmak mümkündür. Bu tutkallar rutubete ve her türlü iklim tesirlerine karşı mukavemet gösterecek durumdadırlar.

Tutkallar polimerik yapıdadır. Polimerler aynı ya da farklı birimlerin birbirine ardışık bağlanmasıyla oluşmuş makromoleküllerdir. Polimerik maddeler kendilerini teşkil eden moleküllerin büyüklüğü ve molekül kütlesi ile basit maddelerden farklanırlar. Polimerlerin molekül kütlesi basit maddelerin molekül kütlesinden yüz bin defalarca daha fazladır. Polimerleri meydana getiren küçük moleküllü maddelere ise monomer denir. Monomer maddeler genel olarak yapılarında çift, üçlü bağ, iki ve daha fazla fonksiyonel gruplar bulundururlar. Mesela; bazı çift bağlı organik moleküller, hidroksil, amin ve karboksilli asit gibi en az iki fonksiyonlu grup ihtiva eden maddeler monomerdir ve bunlardan değişik özelliklere sahip polimerler elde edilebilir.

Bu tez çalışması kapsamında kağıt sanayinde laminasyon tutkalı olarak kullanılabilecek yeni bir tutkalın üretilmesi ve üretilen tutkalın standart tutkallardan farkının incelenerek belirlenmesi amaçlanmıştır.

Sanayide pek çok çeşit tutkal kullanılmaktadır. Farklı sanayi dallarında farklı tutkallar kullanılmaktadır. Bu çeşitlilik tutkalların katı değerlerinin ve kimyasal bileşiminin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu projede yaklaşık %35 katı değere sahip tutkal yapımı planlanmaktadır. İstenilen orandaki tutkal değeri tutturulduğu zaman viskozite ve pH değerlerine bakılıp, uygun ayarlamalar yapılarak tutkal için gerekli olan değerlere ulaşılacaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Tutkal Çeşitleri

Tutkalları aşağıdaki gibi gruplandırabiliriz (Yizheng 1993).

Tabi Tutkallar

a) Hayvani Tutkallar
   1. Glutin tutkalları
   2. Kazein tutkalları
b) Nebati Tutkallar
   1. Kola tutkalları
   2. Dextrin tutkalları

Sentetik Tutkallar

a) Termoplastik Tutkallar
b) Duroplastik tutkallar
   1. Üre-Formaldehit
   2. Melamin-Formaldehit
   3. Fenol-Formaldehit
   4. Rezorsin-Formaldehit tutkalları

2.1.1. Glutin Tutkalları

Esas maddesi albümin olan, kemik ve deri sanayi atıklarından elde edilen glutin tutkalları, deri tutkalı olarak eti alınmış kemiklerden, balık tutkalı olarak balık başı ve kılçıktan elde edilir. Ayrıca bu tutkalların muayyen oranlarda karıştırılmalarıyla elde edilen karışık tutkallarda mevcuttur. Bu tutkallar çok çabuk yapışırlar fakat suya ve rutubete karşı dayanıklı değildirler. Bunlar tipik mobilya tutkallarıdır. Tutkallı taşıyıcı ahşap sistemlerde kullanılmazlar. Saf glutin renksizdir, nötr ve kokusuzdur.

2.1.2. Kazein Tutkalları

Beyaz renkli, bazik toz halindedir. Soğuk su ile karıştırılıp sürüldüğü için ülkemizde soğuk tutkal adı ile tanınır. Rutubete karşı mukavemeti olmasına karşı Avrupa'da daha çok doğrudan doğruya rutubete maruz kalmayan korunmuş yapı elemanlarında tatbik edilmektedir.

2.1.3. Kola ve Dekstrin Tutkalları

Bunlar nebati tutkallar olup, mısır, pirinç, buğday ve patatesten elde edilirler. Bu kola ya toz veya tane halinde piyasaya arz edilir. Rengi altın sarısı ve kahverengi arasında değişir. Sağlam, ucuz ve soğukta işlenebilir olması tercih sebebidir.

2.1.4. Termoplastik Tutkallar

Bunlar polivinilasetat tutkallarıdır. Renksiz ve kokusuz tutkal olup genellikle alkol, aseton veya etil asetat içinde süspanse halde bulunurlar. Soğukta işlenirse rutubete karşı dayanıksızdır. Kullanım bakımından kolay olup ancak doğrudan rutubete maruz kalmayan ve ısı derecesi kontrol edilebilir ahşap yapılarda kullanılabilir.

2.1.5. Üre-Formaldehit Tutkalları

100 atm basınç altında ve 130-140°C sıcaklıkta (NH_3+CO_2+H_2O) karışımından elde edilir. Bu tutkal normal oda sıcaklığında uzun süre saklanabilir. Suda çözülecek olursa 3 aylık bir ömrü vardır. Bu tutkal, yağmura ve dış tesirlere maruz kalmayan kapalı yerlerdeki her türlü tutkallı taşıyıcı ahşap yapılarda kolaylıkla kullanılmaktadır. Suda çözünürler, organik çözücülerde çözünmezler.

Sanayiide üre-formaldehit reçineleri kondesasyon maddeleri, reçine çözeltileri ve kuru reçineler olarak üretilir. Ürenin, mono ve dimetilol türevlerinin sulu çözeltilerine kondensasyon maddeleri adı verilir. Kondensasyon maddeleri asidik ortamda ısıtılarak reçine elde edilir. Reaksiyon ortamında meydana gelen su uzaklaştırılarak kuru reçine elde edilir.

Amino-aldehit reçineleri fenoliklere nazaran, parlaklık, açık renklilik, sertlik ve dayanıklılık bakımından üstünlük sağlar. Amino reçineleri kağıt üzerine uygulanarak masa üstleri, sıra üstleri kaplanmasında kullanılır.

2.1.6. Melamin-Formaldehit Tutkalları

Rutubete karşı dayanıklı toz tutkallardır. Ahşap yapılarda pek tercih edilmez. Melamin elde edilmesi pahalı olduğundan umumiyetle diğer tutkallar ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Melamin-formaldehit reçineleride üre-formaldehit reçineleri gibi suda çözünürler, organik çözücülerde çözünmezler. Üre-formaldehit reçinelerinden farklı olarak nötral, baz ve asidik ortamda sertleşirler, ama üre-formladehit reçineler sadece asidik ortamda sertleşirler, ama üre-formaldehit reçineler sadece asidik ortamda sertleşebilir. Üre-formaldehit reçinelerinden farklı olarak melamin-formaldehit reçinelerde daha fazla reaksiyon kabiliyetli gruplar olduğundan dolayı, sertleşmiş polimerleri daha sert olur ve suya dayanıklıdırlar.

2.1.7. Fenol-Formaldehit Tutkalları

Bu tutkalın ilk yapımı 1909 yıllarıdır. Bu tutkal daha ziyade sıcak tutkallamada plak imalinde kullanılmaktadır. Plaklarda kullanım ise 1930 yıllarına rastlar. Soğuk tutkallamada kullanılmazlar. Zira kuvvetli asidik olup ahşap liflerinin tahribine ve dolayısıyla mukavemetin azalmasına sebep olurlar.

Endüstride fenolik reçine üretimi bir veya iki adımda gerçekleştirilmektedir. Baz kataliz ve formaldehit fazlası kullanılarak termoset reçine elde edilebildiği gibi, iki aşamalı fenolik reçine üretiminde formaldehitin fenole oranı 0,8/1 şeklindedir ve ilk aşamada lüzumlu formaldehitlerin ancak bir ksımı kullanılır. Asit katalizör ile gerçekleştirilen üretimde, ilk adımdan sonra eriyebilen ve çözünebilen fenolik reçine elde edilebilir. İkincei adımda bu reçinenin, geri kalan formaldehit ile reaksiyona sokulmasıyla ve aktifleştirici, ürotropin ilavesi ile termoset reçine elde edilir.

2.1.8. Rezorsin-Formaldehit Tutkalları

Bu tip tutkallar en çok aranan fakat pahalı tutkallardır. Dış tesirler, küflenmeye, sıcağa, soğuğa, rutubete ve suya karşı olan üstün mukavemeti tercih edilmesinin sebepleridir. Bu tutkal bugün mühendislik yapılarında birinci sırada gelen ve tutkallı taşıyıcı ahşap sistemlerden bugünkü seviyeye gelmesinde en büyük rolü olan tutkaldır.

2.2. Polimer Dağılmasına Karşı Polimer Çözeltisi

Polimer dağılmaları genelde opak sütümsü görünümdedir, polimer çözeltileri berraktır. Polimer çözeltisinin içindeki molekül (makro molekül) çözücü tarafından çözülür, oysa polimer dağılmaları partikül içinde toplanmıştır, sınırlama koruyucu kolloid tarafından olmaktadır. Lateks partikülü içindeki uygun polimerler genellikle sağlam sarılmış ve birbiri içerisine girmiştir. Çözelti içerisindeki polimerin molekül ağırlığı 20.000 civarındadır. Polimer dağılmalarında molekül ağırlığı 100.000'den büyüktür. Çözelti içindeki polimerin partikül büyüklüğü 10 nm civarındadır, polimer dağılmalarında bu mesafe 50-1000 nm arasında değişmektedir. Polimer çözeltisindeki doymuş katılar çok düşüktür. Dağılma genellikle %40-60 arasında doymuş katılara sahiptir (Alberici 2004).

2.2.1. Polimer Çözeltisi - Polimer Dağılması

Çizelge 2.1. Polimer çözeltisi ve polimer dağılmasının özellikleri (Altınok 1999).

ÖZELLİK	POLİMER ÇÖZELTİSİ	POLİMER DAĞILMASI
GÖRÜNÜŞ	berrak	opak
MOLEKÜL KÜTLESİ	<20.000	>100.000
PARÇA BÜYÜKLÜĞÜ	<0,01 µm	>0,1 µm
VİSKOZİTE	yüksek, molekül kütlesine bağlıdır	düşük, molekül kütlesinden bağımsız
ÇÖZÜCÜ HACMİ	kısmen düşük	yüksek

2.2.2. Mowilith Dağılmalarının Uygulama Alanları

Çizelge 2.2. Mowilith dağılmalarının uygulama alanları (Beyer 1997).

İNŞAAT - BOYALAR	TEKSTİL
* Boyalar / Pürüz gidericiler / Isı yalıtımları	* Halı üretimi
* Elastomer tabakalar	* Koyun postu zamklanması
* Korrozif önleyiciler / Tahta zeminler	* Teknik tekstil ekipmanları
* Endüstriyel alanlar	* Tekstil alanları
* Çatı kaplamalar	
* Dolgu tozları	

TUTKALLAR - YAPIŞTIRICILAR	KAĞIT
* Tahta yapıştırıcılar	* Kutu ambalajlar
* Laminasyon tutkalları	* Duvar kağıtları
* Zemin - Döşeme tutkalları	
* Deri - Elyaf	
* Toz halindeki tutkallar	

2.2.3. Mowilith Dağılımına Giren Maddeler

2.2.3.1. Monomerler:

Zincir reaksiyonundaki tepki süresince emülsiyon polimerizasyonunun ürünü polimerlerdir. Her bir monomer kendine has bir özel yapıya sahiptir. Özellikle polimer sonuçlanmasında çok önemli rol almaktadır (Bannister 1963).

2.2.3.2. Emülgatör ve Koruyucu Koloitler:

Emülgatörler, düşük molekül kütleli parçaları tutan hidrofobik ve hidrofilik uçlarla birleşirler. Koruyucu koloitler suda çözünen yüksek molekül kütleli polimer bileşikleridir.

2.2.3.3. Su:

Genellikle deiyonize su kullanılır, emülsiyon kararlılığında veya dağılmada problem çıktığı taktirde su yüksek kalsiyum doymuşluğu ile kullanılır.

2.2.3.4. Başlatıcı:

Katalizör değildir. Bileşik suyun içinde çok radikal parçalar ayrılır, reaksiyon monomer üzerinden yürür. Başlatıcılar polimerleşme reaksiyonun hızını artırır ve prosesi düşük sıcaklıkta yapmaya imkan verir (Kurbanlı 2003).

2.2.4 Mowilith Dağılımının Hazırlanması

Mowilith dağılımı, monomerin emülgatör, su ve başlatıcı yardımıyla emülsiyon polimerizasyonu sonucunda oluşur. Doymuş katı yüzdesi %40-70, viskozitesi 1-200 Pa.s, parça büyüklüğü ise 0,1-20 μm arasında değişmektedir.

Çizelge 2.3. Mowilith dağılımının hazırlanması (Beyer 1997).

MONOMERLER	**EMÜLGATÖRLER**
* Vinilasetat	* Emülgatörler
* Akrilik ve Metakrilik esterler	* Koruyucu kolloitler
* Maleik esterler	* Arkopal
* Stiren	* Genapol
* Etilen	* Hostapal

+

SU	**BAŞLATICILAR**
	* Hidrojen Peroksit
	* Persülfatlar

EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

↓

SULU MOWILITH DAĞILIMLARI

* Doymuş katı	%40-70
* Viskozite	1-200 Pa.s
* Parça büyüklüğü	0,1-20 μm

2.2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu:

Su ortamında monomer, yüzey aktif madde ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur. Reaksiyon ortamı devamlı karıştırılır. Yüzey aktif maddeye emülgatör denir, bunlarda aktif polar gruplar (karboksil veya sülfo) bulunur. Böyle maddelere örnek olarak sabunları (oleik, palmitik, stearik asitlerinin sodyum tuzlarını) ve aromatik sulfo asitlerin sodyum tuzlarını gösterebiliriz. Bu emülgatörler, sabun gibi suda küçük damlacıklar, yani miseller meydana getirirler. Suda meydana gelen serbest radikaller miselin içindeki monomer molekülü ile temas ettiğinde onu aktifleştirir ve polimerleşme başlar. Böylelikle, polimerleşme misellerde çabuk ve oldukça düşük sıcaklıkta gerçekleşir (Kurbanlı 2003).

2.2.6. Çözelti Polimerleşmesi:

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerileşme metodudur. Bu polimerleştirme sisteminde çözücüde hem monomerin hem de oluşmuş polimerin iyice çözünebileceği bir çözücü kullanılmalıdır. Monomer çözücüde çözündüğü için konsantrasyon zamanla azalır, dolayısıyla karıştırma ve sıcaklık kontrolü kolaylaşır. Bu sebepten elde edilmiş polimerin molekül kütlesi artar.

2.3. MONOMERLERDEN SEÇİLMİŞ HOMOPOLİMERLERİN CAMSI GEÇİŞ SICAKLIKLARI

2.3.1. Vinil Esterler

2.3.1.1. Vinil Asetat:

Pahalı monomerdir, polimer hidrolize olmaya eğilimlidir. Homopolimerin yüksek Tg değeri vardır. Diğer monomerler ile kopolimerizasyon açık hava uygulaması için ideal değildir. Suda çok çözünür. Akrilikler ile kopolimerizasyona eğilim azdır, stiren ile kopolimerizasyon imkansızdır nedeni ise stiren durdurucu etken olarak tesir etmektedir. (Imaijumi 1984).

2.3.1.2. Veova 10 (Versatik 10 asitin vinil esteri):

Vinil asetatın kopolimerizasyonunda Tg azaltma görevinde kullanılır ve hidroliz yönünde karşı koymayı arttırmada ve kopolimer sonucunun U.V ayrılmasında kullanılır. Veova 10 suda çok az çözünür ve hidroliz eğilimi vinil asetat'dan daha düşüktür.

2.3.2.Vinilidinklorür

Oda sıcaklığına yakın kaynama noktası ile renkli sıvı, karakteristik hoş kokuludur. Vinilidinklorür kopolimeri polimerizasyon için çok yararlı gazdır. Homopolimerleri yüksek kristalizedir ve emülsiyon polimerizasyonu süresince partiküller monomer ile şişmez. Kristalize polimer %15-20 akrilik komonomer ile birleştiğinde bozulabilir. Vinilidinklorür insan sağlığı için çok zararlıdır, kanser yapıcı etkisi bulunmaktadır.

2.3.3. Etilen

Genellikle emülsiyon polimerizasyonunda vinilklorür ve vinil asetat ile kullanılır, polimer sonuçlarında merkez plastikleştirici olarak rol oynar.

2.3.4. Stiren

Yüksek kaynama noktasına sahip sıvıdır. Stiren bazı monomerler ile kopolimerize olabilir, örneğin akrilatlar, akrilonitriller ve vinilidinklorür, fakat vinil asetat ile olmaz, çünkü ürün yüksek Tg değerli polimerdir.

2.3.5. Akrilatlar, Metakrilatlar

Bu gruptaki monomerlerin termal polimerizasyonları yeterlidir, bundan dolayı biriktirme durumları önemlidir. Bu monomerler yüksek tahriş edici özelliğine sahiptirler, etkisi azaltılabilir yapıdadırlar.

2.3.5.1. Metil metakrilat:

Ürünleri sert, temiz ve kırılmaz polimerleridir. Polimer sonuçlarını güçlendirir ve Tg değerlerini artırır.

2.3.5.2. 2-Etilhekzil Akrilat ve n-Butil Akrilat:

Yumuşak ve karakteristik kokusu olan monomerdir. Polimerleri eğilebilme ve yüksek yapışabilme özelliğine sahiptir. 2-EHA'nın önemi giderek artmaktadır ve homopolimerizasyonu kolay değildir.

Çizelge 2.4 Monomer çeşitleri (Burdurlu 2006).

Sert Monomerler	**Yumuşak Monomerler**
Stiren	Akrilik Esterler
Metilmetakrilat	Butadien
Vinilklorür	Etilen
Vinil Asetat	Veova 10
Vinil Propionat	Maleikasit esteri C>4
Akrilonitril	
Kararlı Monomerler	**Çapraz Bağlı Monomerler**
Akrilik asit	Polivinil ve Poliallil bileşikler
Metakrilik asit	N-Metilol bileşikleri ve onun esteri
Fumarik asit	Aktif Halojen içeren bileşikler
Etilen Sülfat	
Etilen Fosfat	

Çizelge2.5. Homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklık değerleri (Çelebi 2004).

Monomer:	Polimer:	Monomer:
	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	Sudaki çözünürlüğü(g/100 mL)
Vinil Asetat	29	2,5
Vinil Propionat	7	6,5
Veova 10	-2	<0,1
Vinilidinklorür	80	0,11
Akrilonitril	100	
Etilen	-125	
Stiren	100	0,027
Metil metakrilat	105	1,3
2-EHA	-85	0,01
n-Butil akrilat	-54	0,16
Akrilik asit	166	karışır
Metakrilik asit	185	karışır
Akrilamit	153	204
Etil Akrilat	-22	
n-Butil Akrilat	-54	
2-Etilhekzil Akrilat	-85	
Metil Metakrilat	105	
Etil Metakrilat	65	
n-Butil Metakrilat	20	
2-Etilhekzil Metakrilat	-10	
Dekil Metakrilat	-70	
n-Butil Akrilat	-54	
izo-Butil Akrilat	-43	
sek-Butil Akrilat	-20	
ter-Butil Akrilat	41	
n-Butil Metakrilat	20	
izo-Butil Metakrilat	48	
sek-Butil Metakrilat	60	
ter-Butil Metakrilat	10	

Monomer içindeki uzun alkil zincirleri toplanmış ve mikrokristalize olmuştur, bundan dolayı homopolimer içindeki gibi yumuşatmaya tesir ettiğinden polimer zincirlerine engel olmaktadır. Uzun alkil zinciri düşük camsı geçiş sıcaklığı demektir.

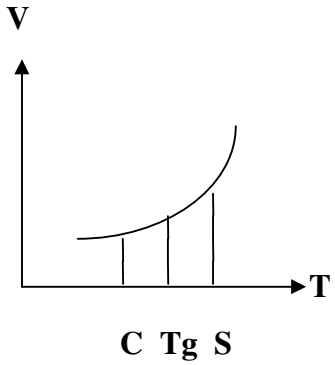
Yatay Tg tek akrilik sistem için aşağı yukarı 100°C'dan yüksektir. Bu etki metakrilattaki metil grubuna verilebilir. Bu metil grubu doğrudan polimer zincir gücüne bağlıdır ve bundan dolayı zincir değişimine parça hareketliliğine engel olur. Yan zincirdeki alkol ester yapısı aynı zamanda Tg üzerinde etki yapar.

Küçük moleküllü bileşiklerden ve amorf maddelerden farklı olarak, polimer maddeler için kristalleşme prosesi çok zor olur. Bu prosesde sıcaklığın azalması ve sistemin viskozitesinin artması sebebiyle makro moleküller kendi hallerini zor değiştirirler. Bunun için polimerler eriyik halinden katı haline dönüştüklerinde amorf maddelerden olduğu gibi, camlaşma hali görülür. Bu camlaşma sıcaklığı polimerik maddelerde önem taşır ve bunun üzerinde polimere şekil verebilir. Aşağıda bazı polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime (Tm) sıcaklıkları verilmiştir (Efe 2000).

Çizelge 2.6. Bazı polimerlerin camsı geçiş sıcaklık değerleri (2003 Kurbanlı).

	Tg(K)	**Tm(K)**
Polietilen	188	410
Polipropilen	253	447
Polistiren	373	-

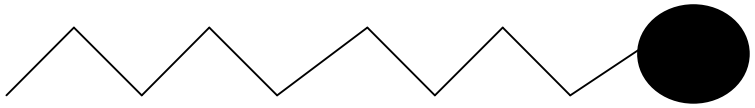
Aşağıdaki grafikte polimerlerin sıcaklığa göre hacminin değişmesi gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, amorf basit maddelerden farklı olarak, yüksek moleküllü bileşiklerin camsı geçiş sıcaklıkları geniş sıcaklık arasında olur. Yüksek molekül kütleli bileşikler zincir yapılarına bağlı olarak tamamen amorf veya kısmen kristal halde olabilirler (Kurbanlı 2003).



Şekil 2.1. Polimerlerin sıcaklığa göre hacminin değişim grafiği (Kurbanlı 2003).

2.4. EMÜLGATÖRLER VE GENEL YAPISI

Dağılmada önemli parçalardan bir tanesi de emülgatörlerdir. Emülgatörler değişik konsantrasyonlardadırlar, parametreler örneğin parça büyüklüğü, reaksiyon kinetiği ve dağılma stabilizesi güçlü etkilemektedir. Emülgatörde kural sabundur, polar olan baş kısmı ve polar olmayan kuyruk kısmıdır. Misellerden bu yöntemler emülgatör eğilim çekimi sağlanır, bu kritik misel konsantrasyonu (CMC) tarafından yapılır ki onun fonksiyonel kısmının su içinde çözünürlük yeteneğidir.



Hidrofobik **Hidrofilik**

- **Alkil** **$-X-(CH_2-CH_2-O-)_n$**
  X=NH, S, O
- **Aril** **$-COO^-$**
  $-OSO_3^-$
  $-SO_3^-$
  $-NH_4^+$

Şekil 2.2. Emülgatör yapısı (Beyer 1997).

2.4.1. Kritik Misel Konsantrasyonu (CMC)

Emülgatör kararlılığı emülsiyon polimerizasyonu süresince ürün elde edebilmek için polimer parçacıklarını dağıtır. Yine bu saydamlıkta görülür ki, emülgatörler hidrofobik ve hidrofilik parçaları kapsayan düşük molekül kütleli bileşikleri verir. Emülgatör yapılışının uygun koşulu su fazı ve polimer arasında biriktirmedir. Parçalar arasında sterik veya elektrostatik etki, uygun absorbe olmuş emülgatör molekülleri ince dağılmış polimer parçacıklarının toplanmasını engeller. Emülgatörün hidrofilik kısmı elektrostatik yüksüz ise emülgatörün iyonik olmadığını, eğer eksi yüklü kaplanırsa emülgatör anyonik olarak çağrılır ve artı yükler hazır bulunur.

Emülgatörler su ile karıştırılırsa misellerden üstün kritik konsantrasyonda olur. Emülgatörlerin bu özelliği emülsiyon polimerizasyonunun performansı üzerinde büyük etki yapar. Kritik misel konsantrasyonu her bir emülgatör için spesifiktir. Eğer emülgatör konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu üzerinde önemli oranda arttırılırsa işleyiş değişikliği olur ve miseller değişikliğe uğrar.

2.4.2. Genel Emülgatörlerin CMC Değerleri

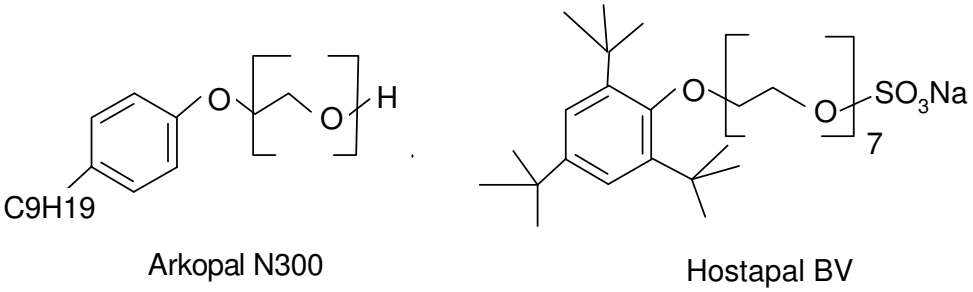
2.4.2.1 Emülgatör (Arkopal):

Polietilenoksit ünitelerinin numarası ile Akropal'ın CMC değerinde bir artış gerçekleşir ve emülgatör çözünürlüğüde uygun şekilde artar, misel formasyonu tarafından solüsyon içindeki stabilizasyon için bu eğilim azalmıştır. Misel formasyonu için eğilimi aynı zamanda kısa uygun alkil zincirleri azaltır. Alkilfenoller yeni gelişimler için kullanılmamaktadır, balıklar için toksik özellik göstermiştir.

2.4.2.2. Emülgatör (Genapol):

Genapol alkilfenol gruplarını içermez. Genapol LRO C_{12} (%75) ve C_{l4} (25) eter alkol sülfat karışımıdır. Genapol ZRO C_{12} (%55) ve Cl_4 (%45) karışımının CMC değeri sadece biraz artmıştır. Önde bulunan uzun alkil zincirleri CMC içinde azalır, uzun etilenoksit zincirleri veya hidrofilik gruplar CMC'de çoğalırlar. Gösterilen alkil zincir etkileri emülgatördeki hidrofilik parça etkilerinden daha çok bahsedilmektedir.

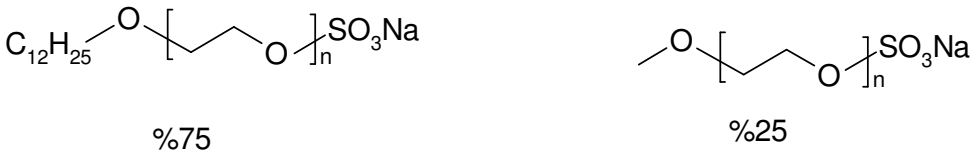
2.4.2.3. Alkilfenol Tipi:



Arkopal N300 Hostapal BV

Şekil 2.3. Alkilfenol yapısı (Imaijumi 1984).

2.4.2.4. Eter-Alkol Sülfat

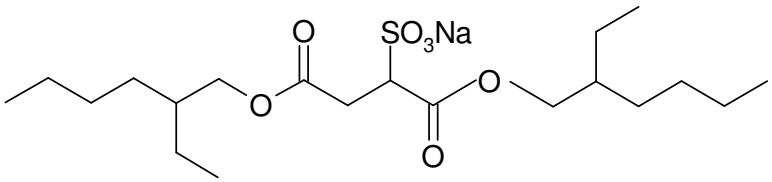


%75 %25

Genapol LRO

Şekil 2.4 Eter-Alkol Sülfat yapısı (Imaijumi 1984).

2.4.2.5. Sodyum-di-alkil süksinat



Aerosol OT

Şekil 2.5. Sodyum dialkil süksinat yapısı (Imaijumi 1984).

2.4.3. Arkopal Ve Genapol Emülgatörlerin Cmc Değerleri

2.4.3.1 Alkilfenol poliglikoleter (Arkopal tipi)

C_9H_{19}-(C_6H_4)-O-($CH_2CH_2O)_{10}$-H **(Arkopal N 100)**	0,026
C_9H_{19}-(C_6H_4)-O-($CH_2CH_2O)_{15}$-H **(Arkopal N 150)**	0,041
C_9H_{19}-(C_6H_4)-O-($CH_2CH_2O)_{30}$-H **(Arkopal N 300)**	0,12
C_9H_{19}-(C_6H_4)-O-($CH_2CH_2O)_{50}$-H **(Arkopal N 500)**	0,024

2.4.3.2. Eter-Alkol Sülfonat (Genapol tipi)

$C_{12}H_{25}$-($OCH_2CH_2)_4$-$OS0_3Na$	0,56
$C_{12-14}H_{25-27}$-($OCH_2CH_2)_2$-$OS0_3Na$ **(Genapol LRO)**	0,254
$C_{12-14}H_{25-27}$-($OCH_2CH_2)_3$-$OS0_3Na$ **(Genapol ZRO)**	0,18

2.4.4. Önemli Emülgatörlerin CMC Değerleri

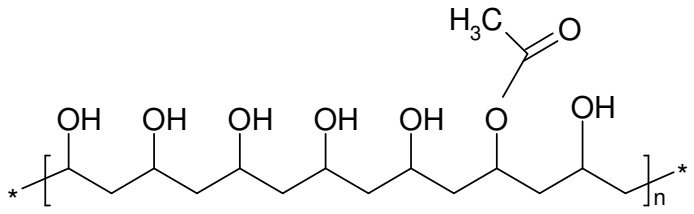
Çizelge 2.7. Bazı emülgatörlerin CMC değerleri (Beyer 1997).

Emülgatör:	**CMC (g/L)**	**T (°C)**
*Sodyum n-alkil sülfat $C_{12}H_{25}SO_4Na$ **(Texapon K12)**	**2,60**	**35-60**
*Sodyum n-alkil sülfonat $C_{14\text{-}16}H_{29\text{-}33}SO_3Na$ **(Hostapur SAS)**	**0,65**	**25**
*Sodyum n-alkilbenzen sülfonat $C_{12}H_{25}\text{-}(C_6H_4)\text{-}SO_3Na$ **(Fenilsülfonat HSR)**	**0,70**	
*Eter-alkol sülfat $C_{12\text{-}14}H_{25\text{-}27}\text{-}(OCH_2CH_2)_2\text{-}OSO_3Na$ **(Genapol LRO)**	**0,86**	**25**
*Sodyum 1,2-dialkoksikarboniletil sülfonat $C_8H_{19}\text{-}O_2C\text{-}CH\text{-}SO_3Na$ **(Aerosol OT)** $C_8H_{19}O_2C\text{-}CH_2$	**0,19**	**50**
*Tri-t-butilfenileter sülfat $(C_4H_9)_3\text{-}(C_6H_4)\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_7\text{-}SO_3Na$ **(Hostapal BV)**	**0,50**	**50**
*Alkilfenol poliglikoeter $C_9H_{19}\text{-}(C_6H_4)\text{-}0\text{-}(CH_2CH_2O)_{30}\text{-}H$ **(Arkopal N 300)**	**0,12**	**55**

2.5. KORUYUCU KOLLİTLERİN YAPISI VE UYGULAMALARI

Emülgatör ile bileşmeye alternatif olarak koruyucu kollitler belki emülsiyon polimerizasyonunda stabilize etken olarak kullanılabilir. Suda çözünen koruyucu kollitler poli (vinil alkol) gibi yüksek molekül kütleli bileşikler ile kullanılır. Emülgatörlerin karşılaştırılması koruyucu kollitler misellerden oluşmaz ve solüsyonları emülgatör solüsyonlarından daha yüksek viskozite özelliği gösterir. Eklenen dağılmalar koruyucu kolitler tarafından stabilize edilir (Viljanmaa 1993).

Yüksek molekül ağırlıklı suda çözünen bileşik:



Şekil 2.6.Polivinilalkol yapısı (Karaçal 2006).

2.5.1 Değişken Parameteler:

1. Hidroliz dereceleri

a) Mowiol 18-**88** Hidroliz derecesi: **88** Mol %
b) Mowiol 20-**98** Hidroliz derecesi: **98** Mol %

2. Viskozite

a) Mowiol **8**-88 Viskozite: **8** mPa.s
b) Mowiol **26**-88 Viskozite**: 26** mPa.s
c) Mowiol **40**-88 Viskozite: **40** mPa.s

Bir çok alanda kullanılan koruyucu kollitler suda çözünen selülozlar üretir. Koruyucu kollitler polimer parçacıklarının içine doğru kısmen karıştırılır. Bu etki aşı polimerizasyonunu çağrıştırır.

Aşı reaksiyonlarda bir polimer zincirine başka monomerlerden oluşmuş diğer bir polimer zincirinin aşılanması anlaşılır. Bu şekildeki karışık polimerleşmede çok dallanmış veya çapraz bağlı polimerler oluşabilir (Kurbanlı 2003).

Koruyucu kollitler dağılma için önemli rol oynamaktadır. Emülsiyon polimerizasyonu süresince kolloit, kimyasal sistemin ve formülasyon süresince dağılmanın düzenleyicisidir.

2.6. BAŞLATICILAR

Başlatıcılar polimerleşme reaksiyonun hızını artırır ve prosesi düşük sıcaklıkta yapmaya imkan verir. Başlatıcı reaksiyon başında radikallere bölünür. Başlatıcı radikal, karbon-karbon çift bağının π elektronlarına etkir. Bölünmüş başlatıcı ve karbon arasında yeni bir sigma bağı oluşur ve yeni bir radikal meydan gelir. Oluşan yeni radikal de büyüyen zincire ikinci bir monomer katmak üzere başka bir karbon-karbon çift bağına etkir (Fessenden 1998).

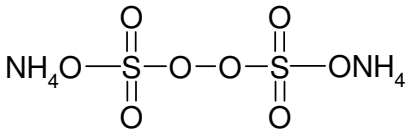
Başlatıcı olarak peroksitler fazlaca kullanılmaktadır. Aşağıda bazı peroksitlerin yapısı verilmektedir.

Çizelge 2.8. Bazı peroksitlerin yapısı (Mantar 1984).

Amonyumpersülfat (APS):

$(NH_4)_2S_2O_8$

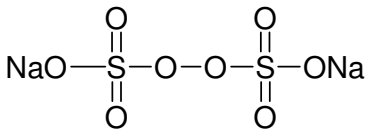
M=228,2 Çözünürlük= 620 g/L H_2O, 20°C



Sodyumperoksit (NaPS):

$Na_2S_2O_8$

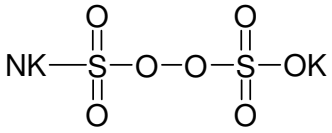
M=238,1 Çözünürlük= 545 g/L H_2O, 20°C



Potasyumpersülfat (KPS):

$K_2S_2O_8$

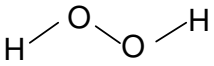
M=270,3 Çözünürlük= 50 g/L H_2O, 20°C



Hidrojenperoksit:

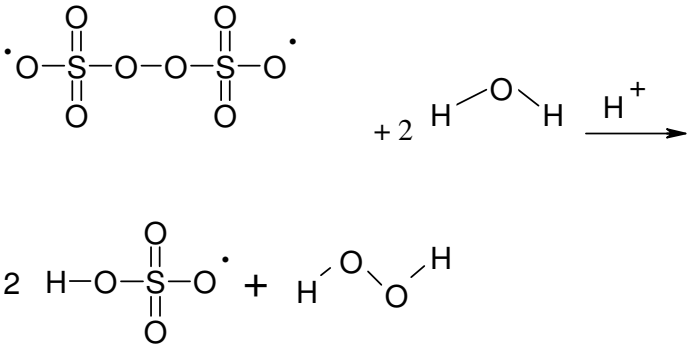
H_2O_2

M=34,02 Çözünürlük= karışır



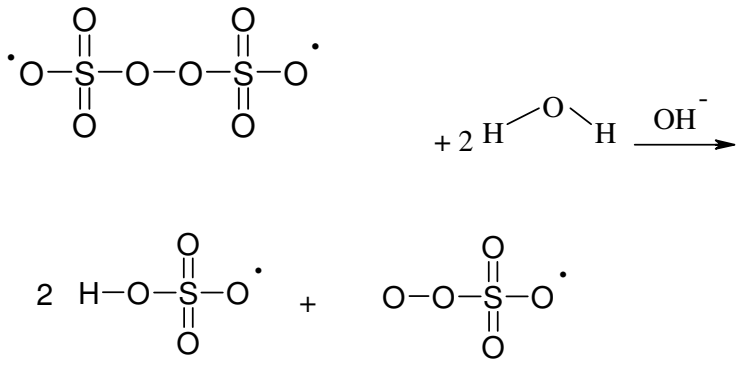
Başlatıcının bölünme reaksiyonu aşağıdaki gibi olmaktadır.

Asidik Ortam:



Şekil2.7. Asidik ortamda başlatıcının bölünme reaksiyonu (Mantar 1984).

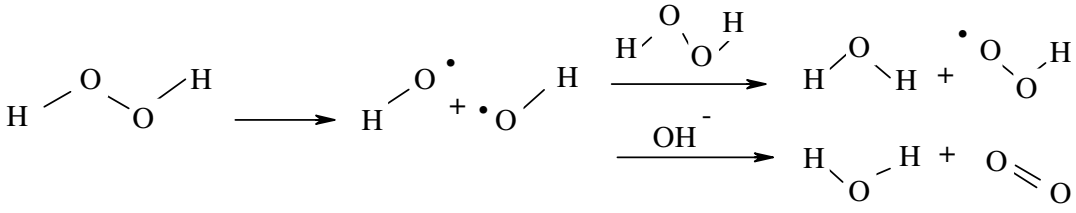
Bazik Ortam:



Şekil.2.8. Bazik ortamda başlatıcının bölünme reaksiyonu.

2.6.1. Hidrojenperoksitin Bölünmesi:

Hidrojenperoksidin ayrışması 80°C'da olmaktadır. Bazik ortamda reaksiyon bazen kontrolden çıkmaktadır.



Şekil 2.9. Hidrojenperoksidin ayrışma reaksiyonu (Mantar 1984).

2.6.2. Redoks Başlatıcıları

2.6.2.1. Başlatıcı:

Genel peroksit başlatıcıları düşük sıcaklıkta başlayan polimerizasyon içinde indirgeyici maddeler ile birleşir. Eklenen katalizör oranı arttırılırsa radikal formasyona sokabilir (Örs 1999).

2.6.2.2. İndirgeme Araçları:

İndirgeme araçları olarak genelde sülfür bileşikleri ve onların düşük oksidasyon halleri kullanılır. Sodyum bisülfit veya sodyum metabisülfit, sodyum tiosülfat, sodyum sülfit veya formaldehit sülfookzalat redoks reaksiyonunda elektrofillere hizmet eder.

2.6.3. Katalizörler:

Katalizör olarak genelde demir II tuzları kullanılır, özellikle demir II sülfat ve Mohr Tuzu (demir II amonyumsülfat hekzahidrat) kullanılır. DemirII iyonu ilk okside olduktan sonra ikinci adımda tekrar azalır, fakat rejenere olduğundan dolayı tükenmez.

2.6.4. Suda Çözünen Başlatıcılar-Redoks Başlatıcısı I

Çizelge 2.9. Başlatıcı, indirgeme araçları ve katalizör örnekleri

Başlatıcılar:		**İndirgeme Araçları**
• **APS - $(NH_4)_2S_2O_8$**		*** Sodyumbisülfit**
• **NaPS – $Na_2S_2O_8$**		**$NaHSO_3$**
• **KPS – $K_2S_2O_8$**	**+**	*** Sodyumtiyosülfat**
• **H_2O_2**		**$Na_2S_2O_3$**
• **Organik Peroksitler**		*** Sodyumsülfit**
		Na_2SO_3
		*** Rongalit**
		$NaHSO_2*CH_2O*H_2O$

Katalizör

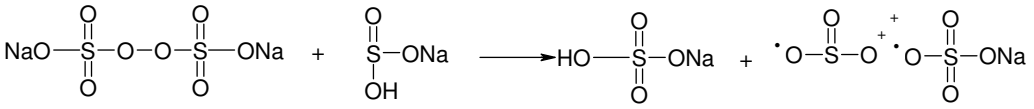
DemirII sülfat $FeSO_47H_2O$

DemirII amonyum sülfat $(NH_4)_2Fe(SO_4)_26H_2O$

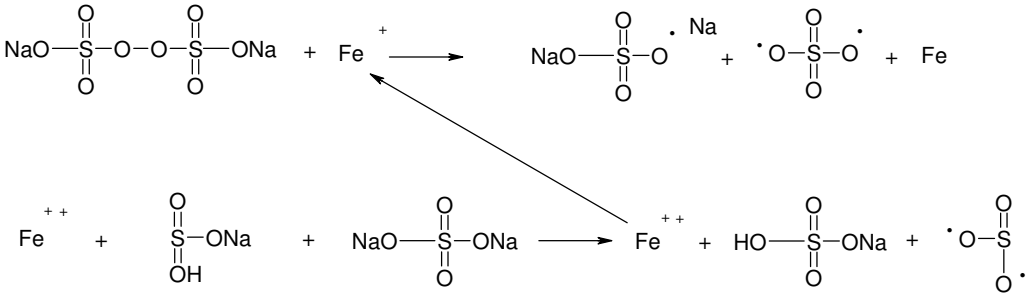
⇨ **Polimerizasyonun başlaması düşük sıcaklıkta mümkündür.**

Redoks mekanizması başlatıcı ayrışmasını arttırır. Aşağıdaki şekilde başlatıcı molekülleri büyük bir etki ile ayrışır. En önemli nokta benzer mekanizma redoks katalizasyonu için de mümkündür, demir II'in farklı katalitik miktarı ile indirgeme aracında önemli rol oynar. İlk oksidasyon başlatıcı tarafından olur ve sonra indirgeme sodyumbisülfit etkisi ile gerçekleşir. Böylece reaksiyon derecesi artar. Tek redoks sisteminden çok çift sistem kullanılır. Bu başlangıç mekanizması redoksa yol yardımcı olur ve redoks sisteminde en düşük 20°C'da polimerizasyon başlar.

2.6.5. Suda Çözünen Başlatıcılar-Redoks Başlatıcısı II



Şekil 2.10. Redoks başlatıcısında indirgeme aracı olarak sodyumhidrojensülfit ($NaHSO_3$) kullanılması (Örs 1999).



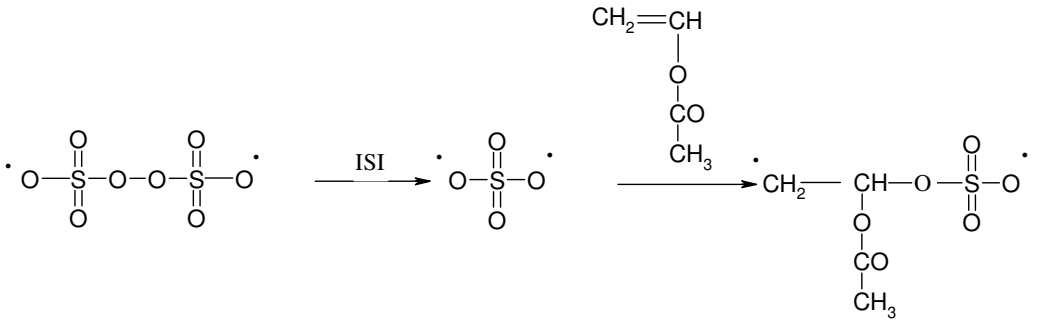
Şekil 2.11.Redoks başlatıcısında indirgeme aracı olarak $NaHSO_3$ ve DemirII tuzu kullanılması (Örs 1999).

2.7. BAŞLANGIÇ PROSESİ VE ZİNCİR ÇOĞALMASI

Radikal polimerizasyonundaki başlangıç reaksiyonu iki basamak sonucu belirlenir, başlatıcı ayrışması ve radikal ayrışması. Reaksiyon hızı başlatıcının ayrışma derecesine bağlıdır. Radikal başlatıcının ayrışması sonucu oluşur. Yüksek reaktif ayrışmış başlatıcı ilk monomer molekülünün çift bağları ile kolayca reaksiyona girer ve yeni bir radikal meydana gelir. Oluşan yeni radikal de büyüyen

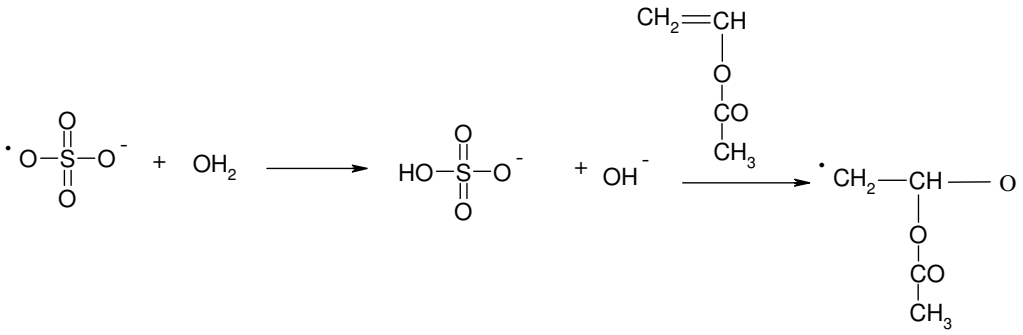
zincire ikinci bir monomer katmak üzere başka bir karbon-karbon çift bağına eklenir, sonuçta polimer zinciri büyür (Fessenden and Logue 1998).

Ayrışma:



Şekil 2.12.Başlatıcının ayrışma reaksiyonu (Özçiftçi 2001).

Sonraki reaksiyon:



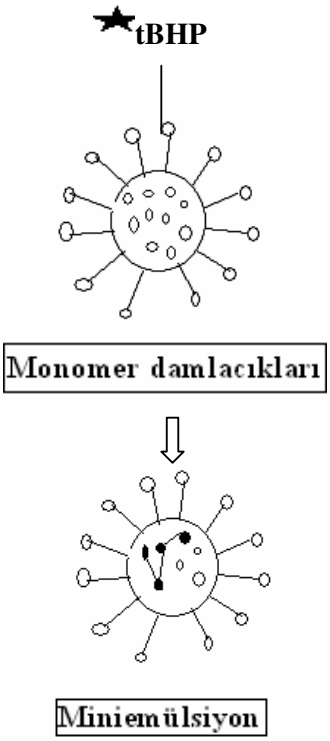
Şekil 2.13 Ayrışmış başlatıcıya ilk monomer bağlanması reaksiyonu (Özçiftçi 2001).

Yarılanma süresi [h](%10 çözelti):

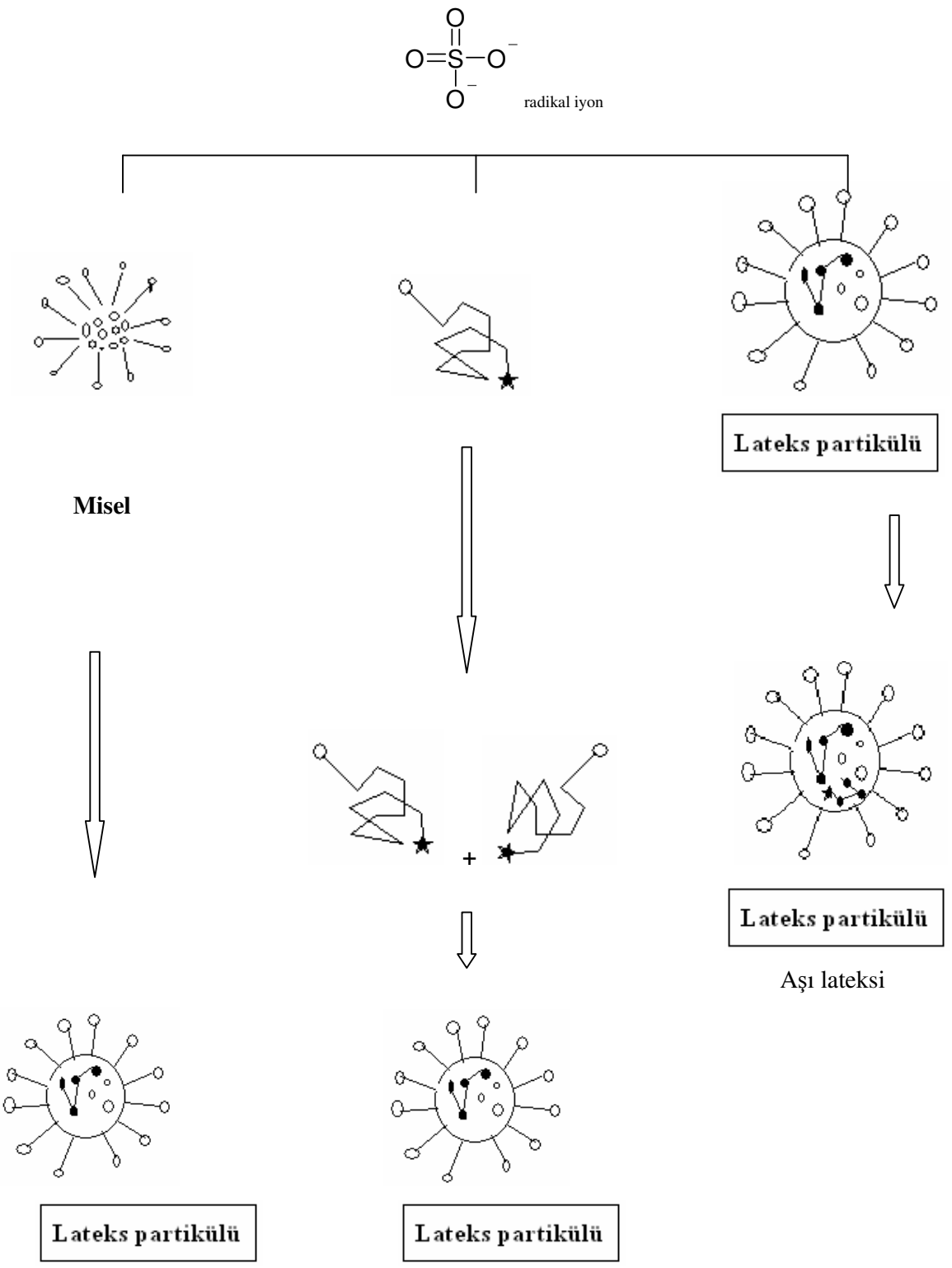
	APS	NaPS	KPS
20	2100	2200	3300
30	656	688	1031
40	205	215	322
50	64	67	101
60	20	21	32
70	6,3	6,6	9,8
80	2	2,1	3,1
90	0,61	0,64	0,96
100	0,19	0,2	0,3

2.7.1 Başlatıcı Prosesi:

Emülsiyon polimerizasyonundaki başlangıç fazında iki başlangıç mekanizması literatürde geniş bir şekilde yer almaktadır. Bu başlangıç mekanizması polimerizasyondaki çekirdek ve homojen misellerdir. Burada hazır bulunan diğer çekirdek mekanizmaları klasik emülsiyon polimerizasyon taslağında özel değişime uğrar, örneğin lateks ve miniemülsiyon polimerizasyonu aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Miniemülsiyon mekanizması (Beyer 1997).



Şekil 2.15. Misel ve homojen merkezli büyüme, aşı lateks mekanizmaları(Beyer 1997).

2.7.2. Misel Merkezli Büyüme

Genellikle 100-1000 misel arasından sadece bir tanesi radikal yakalar ve polimer partikülü olur. Giriş yapamayan miseller onların etkin maddesinden vazgeçer ve monomer molekülleri büyür. Parça büyümesi ortadan kaybolmuş miseller ile son bulur, sonra parça sayısı genellikle sabit kalır (Woo 1997).

2.7.3. Homojen Merkezli Büyüme

Bu durum baskınlığı monomerin üzerindeki yapı ve su içindeki çözünürlüğe bağlıdır. Parça büyümesi (polimerizasyon başlaması) sulu faz içerisinde meydana gelir.

2.7.4. Aşı Lateks Polimerizasyonu

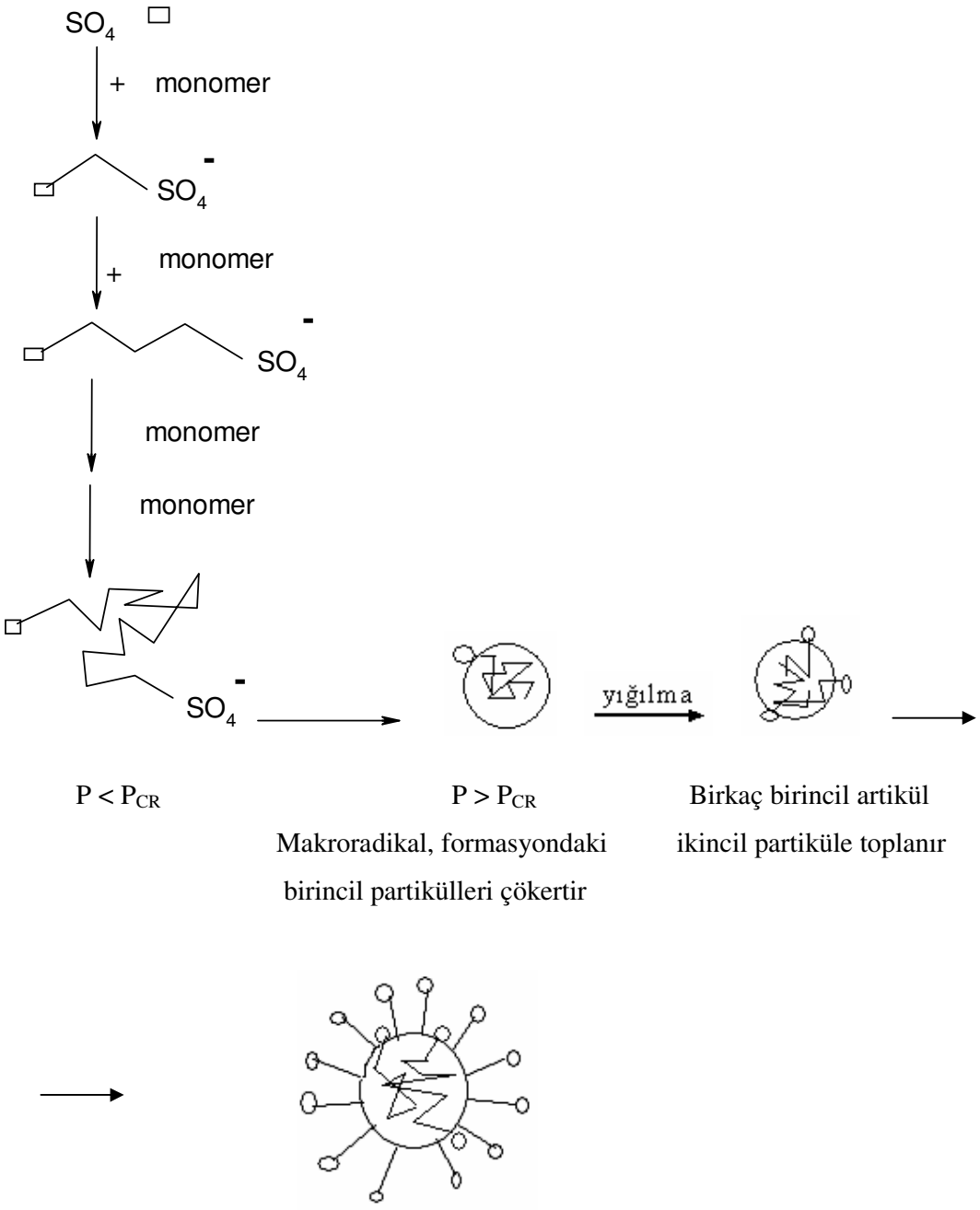
Aşı lateks polimerizasyonu emülsiyon polimerizasyonun özel bir halidir. Bu haldeki emülsiyon polimerizasyonu sulandırılmış dağıtma üzerinde yapılır. Büyüme tercihen dağılmış parçalar içerisinde olur (Tokyay 1980).

2.7.5. Miniemülsiyon Polimerizasyonu

Miniemülsiyon su-yağ dağılımından ince ince ayrılmış emülsiyondan hazırlanır. Miniemülsiyon polimerizasyonun mekanizması emülsiyon polimerizasyonunun mekanizmasından farklıdır. Küçük damlacıkların büyümesi merkezcil büyüme hızına bağlıdır.

2.7.6. Homojen Merkezli Büyümenin Mekanizması

Radikaller, sulu faz içinde kendi çözünürlüklerinin limitine ulaşıncaya kadar suda çözünen oligomerlerden monomer bölümleri tarafından sulu faz içinde çoğalmaya yol açarlar. Başlıca partiküllerden olan oligomerik radikal tortulları doymuş molekülleri absorbe eder ve monomer absorblanır. Çoğalmaya izin verir ve gelişir. Bu başlıca parçalar sabit parçalar ile büyür. Böyle parça büyüklüğünün profili polimerizasyon akışı süresince gelişir ve son parça büyüklüğü etkin madde tarafından belirlenir, başlangıç düzeni ve büyüyen partiküller içindeki etkisi belirlenir.



Şekil 2.16 Homojen merkezli büyümenin mekanizması (Saeed 2006).

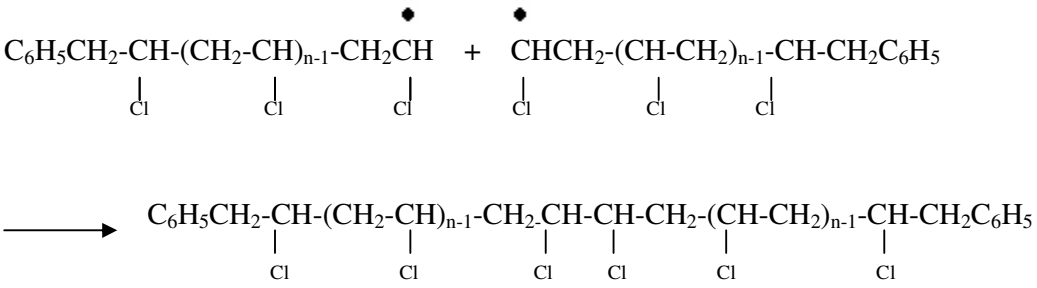
2.7.7. Parça Formasyonuna Farklı Çekirdek Mekanizmalarının Katılması

Doğal emülsiyon polimerizasyonunda parça formasyon mekanizması tanımlanabilir, kural birlikte çalışmadır. Fakat parça formasyonunda yardımcı kısım ciddi bir şekilde değişebilir. Simgesel olarak, bir mekanizma yüzey üzerinde asılı olan parça formasyonuna üstün gelir, monomer sulu faz içinde kararlıdır. Örneğin kısmen düşük su solüsyonları ile monomerler için başlangıç çekirdek mekanizmasını göz önünde tutar. Homojen çekirdek, diğer bir yöntemle kısmen derişik sulu çözeltiler ile monomerler için parça formasyonunun başlangıç mekanizmasını göz önünde tutar (Aasser 1992).

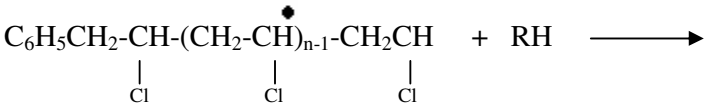
2.8. BÜYÜMEKTE OLAN POLİMER ZİNCİRİNİN SONLANMASI

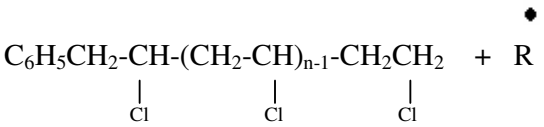
Büyümekte olan polimer zincirinin sonlanması birkaç şekilde olmaktadır.

a) Büyümekte olan makromolekül radikallerinin birbiri ile birleşmesi, yani rekombinasyonu esasına dayanır. Mesela, aşağıda iki makroradikalin yeniden birleşmesi gösterilmektedir.

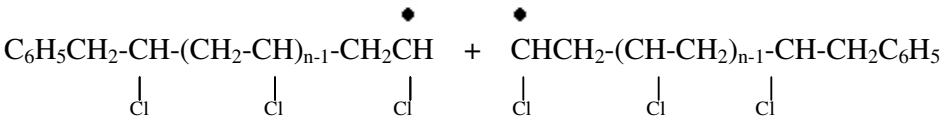


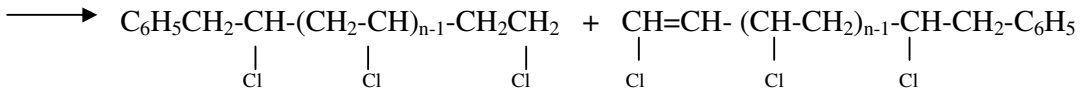
b) Polimer zincirinin sonlanması reaksiyon ortamında bulunan küçük moleküllü bileşiklerin ve inhibitörlerin etkisi ile olabilir. Bu halde, makromolekül radikali ortamdaki maddelerden (mesela çözücü, RH) proton koparır ve polimer zinciri sonlanır.





c) Disproporsiyon sonlanması. Aşağıdaki reaksiyon üzerinde gösterildiği gibi bu sonlanma, büyümekte olan iki makromolekül radikalinin birinin diğerinden hidrojen atomu koparması şeklinde olur. Bu şekilde sonlanmaya disproporsiyon olayı denir.





Böylelikle büyümekte olan polimer zinciri disproporsiyon esnasında tamamlandığından, meydana gelen polimer içinde belli bir miktarda doymamış polimer bulunur (Kurbanlı 2003).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Aletler

Laboratuar çalışması için Şekil 3.1'de gösterilen 1 m^3'lük reaktör, 100°C'lık iki adet termometre (bir tanesi reaksiyon sıcaklığını diğeri ise reaktör ceketinin sıcaklığını ölçmek için), geri soğutucu, JankeRW 28 DX marka karıştırıcı, Meter marka elektrikli ısıtıcı, çift boyunlu ayırma hunisi, Brookfield marka viskozimetri, 180°C'lık etüv, Radiometer marka elektronik pH metre.



Şekil 3.1. Endüstriyel amaçlar için kullanılan reaktörün resmi.





Şekil 3.2. Endüstriyel amaçlar için kullanılan reaktörün parçaları.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Monoetilenglikol, Nipacide IB, Disponil NP 10, Disponil NP 30, Vinil Asetat, Mowiol 26/88, Potasyumpersülfat, , Nopco 8034, Aseton.

3.2.1. Monoetilenglikol

Bazlar ile reaksiyon veren; renksiz, kokusuz akışkan sıvıdır. Kimyasal formülü; 1,2-etandioldür. Donma sıcaklığı -11°C, kaynama sıcaklığı 199°C, parlama noktası 119°C, tutuşma sıcaklığı 410°C'dır. Düşük patlama limiti %3 (V), buhar basıncı 0,1 bar (20°C), yoğunluk (20°C) 1,113 g/cm^3'dir. Suda dağılır. pH (20°C, 100 g/L) 6–7,5 arasındadır. Viskozite 21,2 mPa.s (20°C), risk sembolü zararlı (Xn)'dir.

Yapılan reaksiyondaki görevi; reaksiyon sonucu oluşan tutkalın düşük sıcaklıklara kadar dayanıklı olmasını sağlar, bir nevi donmaya karşı koruma görevi yapar. Genelde reaksiyonlarda % 0,5 oranında kullanılır.

3.2.2. Nipacide IB

Güçlü oksitleyiciler ile reaksiyona giren; yeşil renkli, kendisine has anlaşılabilir kokusu olan akışkan sıvıdır. Kimyasal formülü: 5-kloro-2-metil-2,3-dihidroizotiazol-3-1 ve 2-metil-2,3-dihidroizotiazol-3-1 (3:1) karışımıdır. Donma sıcaklığı 0°C, kaynama sıcaklığı 100°C'dır. %5-10 konsantre haldedir. Yoğunluğu 1,050–1,065 g/cm^3 (20°C) arasında değişmektedir. Suda çözünür. pH: 2,5–4,5 (20°C, 100 g/L) arasındadır. Risk sembolü korrozif (C)'dir.

Yapılan reaksiyondaki görevi; reaksiyon sonucu oluşan tutkalın bakterilere karşı dayanıklı olmasını sağlar. Eğer Nipacide IB katılmaz ise tutkal bir süre sonra bakteriler tarafından bozunmaya uğrayabilir.

3.2.3. Disponil NP 10

Yeşil renkli, kendine has kokusu olan akışkan sıvıdır. Kimyasal formülü alkilfenolpoliglikol eter sulu çözelti olarak kullanılır. Parlama noktası >100°C'dır. Hidroksil değeri 36,9 mg KOH/g, aktif madde oranı 70'dir. Yoğunluk 1.09 g/cm^3 (20°C), pH: 6–7 (20^{o}C, 100 g/L) arasında değişmektedir. Suda çözünür. Risk sembolü zararlı (Xn)'dir.

Yapılan reaksiyondaki görevi; reaksiyon sırasında parça büyüklüğü, reaksiyon kinetiği ve dağılma stabilizesini güçlü etkilemektedir. Emülgatör görevi üstlenmektedir. Ayrıca istenilen viskozite değerine ulaşmak için kullanılmaktadır.

3.2.4. Vinil Asetat

Renksiz, etere benzer kokusu olan akışkan sıvıdır. Kimyasal formülü ($CH_3COOCH=CH_2$)'dır. Donma sıcaklığı -100°C, kaynama sıcaklığı 72,7°C, tutuşma sıcaklığı 425°C'dır. Düşük patlama limiti %2,6 (V), yoğunluk: 0,930 g/cm^3 (20°C), pH: 7 (20°C, 100 g/L). Risk sembolü alevlenebilir (F)'dir.

Yapılan reaksiyondaki görevi; reaksiyonun monomeridir. Sonuçta monomerler çoğalarak polimeri yani tutkalı oluşturur.

3.2.5. Mowiol 26/88

Kimyasal formülü ($C_4H_6O_2.C_2H_4O_2$)X şeklinde bir polivinilalkoldür. Parlama noktası >200°C, ayrışma sıcaklığı 160°C'dır. Yoğunluğu 1,3 g/cm^3 (20°C), pH: 4,5–7 (20^{o}C, 100 g/L) dır. Risk sembolü tehlikesizdir.

Yapılan reaksiyondaki görevi; koruyucu kolloitdir. İsmindeki 26 viskozite değerini belirtir, yani Viskozitesi=26 mPa.s' dır. 88 rakamı ise % mol olarak hidroliz değerini verir.

3.2.6. Potasyumpersülfat

Kimyasal formülü $K_2S_2O_8$'dır. Kaynama sıcaklığı 100°C , yoğunluğu 2,48 g/cm^3 (20°C), pH'ı <7 (20 ^{o}C, 100 g/LI) dır. Suda çözünür. Risk sembolü X(zararlı), O(okside olur)'dur.

Yapılan reaksiyondaki görevi; reaksiyonun başlamasını sağlamaktır.

3.2.7. Nopco 8034

Beyazımsı opak sıvıdır. Boya yapımında alışagelmiş köpük kesici maddelerin çalışmadığı yerlerde kullanılabilen etkinliği yüksek sıvı köpük kesicidir. Özellikle küçük tanecikli emülsiyonlarda etkilidir. Suda az disperse olur. Polivinilasetat

emülsiyonları için çok iyi etkin bir köpük kesicidir. Emülsiyon üzerinden %0,1 oranında kullanılması önerilir. Yoğunluğu 0,9 g/cm^3 (20°C)'dur. Suda dispersiye olur.

Yapılan reaksiyondaki görevi; köpük gidericidir. Reaksiyon başında Mowiol 26/88 ve su birlikte reaksiyona eklenir. Reaksiyon boyunca devamlı karıştırma olduğu için monomer reaksiyona girdikçe ortamda bir köpürme meydana gelir, Nopco 8034'ün kullanılmasının nedeni meydana gelen bu köpürmeyi minimum seviyeye indirmektir.

3.2.8. Aseton

Keskin kokulu ketondur. Su, etanol ve eterle her oranda birleşir. Renkli çözücülerde çözünür. Odunun kuru kuruya damıtılmasından, kalsiyum asetatın ısıtılmasından, teknikte izopropanolün bakır katalizörlerinden 250°C'da dehidrogenasyonundan, etanol ve su buharının 250°C'da gaz fazında Fe_2O_3 katalizörlüğünde ısıtılmasından elde edilir.

Kimyasal formülü CH_3COCH_3 (Propanon)'dur. Donma sıcaklığı -94,3°C, kaynama sıcaklığı 56,2°C, parlama noktası -20^{o}C'dır. Yoğunluğu 0,786 g/cm^3 (20°C), buhar basıncı 181 mbar (20°C)'dır. Suda dağılır (20°C). Risk sembolü alevlenebilir (F)' dir.

Yapılan reaksiyondaki görevi, monomer kokusunu gidermek ve tutkalın yapıştırılacak yüzeye sürüldükten sonra daha hızlı bir şekilde kuruyabilmesi için kullanılmıştır. Çoğu tutkalda kullanılması tercih edilmez, bizim burada kullanmamızın asıl nedeni ağır olan monomer (vinilasetat) kokusunu ortamdan uzaklaştırmaktır.1

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.1. Potasyumpersülfatın Sulu Çözeltisinin Hazırlanması

Başlatıcı olarak kullanılan potasyumpersülfatın tamamı (0,7 g) reaksiyonda kullanılacak olan suda %2 (11,98 g) iyice çözünür. Bu çözeltide üç eşit miktara ayrılır.

0,7 g + 11,98 g su = 12,68 g çözelti
12,68 / 3 = 4,23 g

Bu 4,23 g'lık üç potasyumpersülfat çözeltisi kısımları reaksiyonun başında, ortasında ve sonunda olmak üzere üç kez reaksiyona aktarılır.

3.3.2. Mowiol 26/88 ve Napco 8034'ün Sulu Çözeltisinin Hazırlanması

Potasyumpersülfatı çözmek için kullanılan sudan geri kalan miktarın tamamı (587,02 g), Mowiol 26/88'in tamamı (32 g) ve Napco 8034'ün tamamı (1 g) minireaktöre koyulur, 80°C'da ve iki saat boyunca devamlı karıştırılarak iyice çözünmesi sağlanır.

3.4. Laminasyon Tutkalı İçin Genel Hazırlama Yöntemi

Şekil 3.2'deki gibi üç boyunlu balonun bir boynuna metal karıştırıcı, diğer boynuna geri soğutucu, son boynuna ikili bir boyun takılarak bu boyunlardan birine monomerin konulduğu ayırma hunisi diğerine ise başlatıcının konulduğu ayırma hunisi ile donatılan mini reaktöre 599 g su, 3 g Mowiol 26-88 ve 1 g Nopco 8034 konur. 80ºC'da yaklaşık 2 saat karıştırılarak balon içeriğinin iyice çözünmesi sağlanır. Bu karışıma aynı sıcaklıkta karıştırma devam ederken 2 g Disponil NP 11 ve 2 g Disponil NP 30 ilave edilir. Sıcaklığın 80ºC'ın altına düşmemesine dikkat edilir.

Başlatıcı olarak kullanılan Potasyumpersülfat çözeltisi daha önceden hazırlanır ve üç eşit miktara ayrılır. Bu üç eşit miktar reaksiyonun başında, ortasında ve sonunda ilave yapılır.

80ºC'da ilk monomer miktarı ayırma hunisine eklenir ve bu miktar toplam monomer miktarının %5'i (15,865 g) kadardır. Monomer reaksiyon karışımına damla

damla ilave edilir, veriş süresi yaklaşık olarak 10 dakika olarak ayarlanır. Monomer ilavesi bittikten sonra, başlatıcı potasyum Persülfat çözeltisinin ilk kısmı olan 4,23 g ilave edilir.

Potasyumpersülfat verilmeden önce 80ºC'da devam eden reaksiyonun sıcaklığında 2-3ºC artma meydana gelir, buda bize reaksiyonun başladığını gösterir. Yaklaşık 15 dakika sonra reaksiyon sıcaklığında 1-2 derece düşme meydana gelir ve normal reaksiyon sıcaklığına ulaşır. Bu düşmenin ardından geriye kalan 301,135 g vinil asetat (monomer) ayırma hunisine boşaltılır ve yavaş yavaş reaksiyona ilave edilir.

İlave edilen monomer miktarı ayırma hunisindeki monomer miktarının yarısı kadar olduğu (yaklaşık 80-90 dakika süre geçer) ikinci kısım potasyumpersülfat çözeltisi (4,23 g) reaksiyon karışımına ilave edilir.

Monomerin diğer yarısı bittiği zaman (yaklaşık 80-90 dakika) üçüncü kısım potasyumpersülfat çözeltisi (4,23 g) reaksiyon karışımına aktarılır. Katalizör verildikten sonra reaksiyon sıcaklığı 4-5ºC yükselir. 1 saat boyunca 85ºC'da bekleme yapılır ve karıştırma işlemi durdurulmaz.

1 saatin sonunda ısıtma kesilir ve reaksiyon soğutmaya alınır. Soğutma esnasında da kesinlikle karıştırmaya devam edilir.

35-40 dakika sonra reaksiyon sıcaklığı 38-40ºC'a düşer. Bundan sonra 10'ar dakika aralıklarla sırasıyla 5 g Monoetilenglikol, 40 g Aseton ve 1 g Nipacide IB ilave edilir. Nipacide IB ilavesinden sonra 15 dakika daha karıştırılmaya devam edilir ve ardından karıştırma 34-35ºC'da durdurulur, böylelikle reaksiyon tamamlanmış olur. Reaksiyon yaklaşık 7-8 saat sürer. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen tutkala L80-A1 diyelim.

Sıcaklığın yürütülen reaksiyon üzerinde önemli bir etkisi vardır. Laminasyon tutkalının genel hazırlama yönteminde sıcaklığı 80ºC'da yapılmaktadır. Yapılan denemelerden bir tanesinde reaksiyon sıcaklığını 90ºC'da tutarak polimerizasyona devam edildi. Sonuçta oluşan ürün tutkalın olması gereken rengi beyaz değil de sarımsı bir renkte çıktı. Yani tutkal reaksiyon esnasında pişmiştir, bundan dolayı tutkalın renginde sararma meydana gelmiştir. Ayrıca tutkalın viskozitesi değeri ve

kuru madde oranı yüksek çıkmıştır. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen tutkala L90 diyelim.

Bir başka denemede ise reaksiyon sıcaklığını bu sefer 70-75ºC'da tutarak polimerizasyona devam edildi. Bu sefer ise reaksiyonun yürümesinde zorluklar yaşandı. Şöyle ki monomer ilave ettikçe monomer polimerizasyona çok zor hatta girme eğiliminde olmadığını gözlemlendi, reaksiyon süresi normalden 1-2 saat geç bitti, monomerin reaksiyona girme eğiliminin zor olması nedeniyle sonuçta oluşan ürünün viskozite değeri ve kuru madde oranı çok düşük çıktı. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen tutkala L70 diyelim.

Laminasyon tutkalının genel hazırlama yöntemindeki monomer – su oranından farklı olarak monomer oranını artırıp aynı oranda su oranını azaltıldı, fakat reaksiyon sıcaklığı değiştirilmeden 80ºC'da yapıldı. vinil asetat miktarını %31,73 (317,3 g) değil de %35 (350 g) alıp, su miktarını da%59,90 (599 g) değil de %56,63 (566,3 g) alındı. Bu orana göre reaksiyonu yaptıktan sonra elde edilen tutkalın viskozite değerinde artma meydana gelmiştir, yani tutkal olması gerekenden daha kalın ve daha az akışkan olmuştur. Ayrıca kuru madde oranı da artmıştır. Bu sonuç bizim istediğimiz değerlere uymamaktadır. Monomer oranındaki artış ve su oranındaki azalış ürünü kalınlaştırmıştır. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen tutkala L80-A2 diyelim.

Farklı bir deneyde ise; monomer oranını genel hazırlama yöntemindekinden az tutup su oranını arttırıldı. Yine aynı şekilde reaksiyon sıcaklığı 80ºC olarak ayarlandı. vinil asetat miktarını %31,73 (317,3 g) değil de %28,80 (288 g) alıp, su miktarını da %59,90 (599 g) değil de %62,83 (628,3 g) alındı. Bu orana göre reaksiyonu yaptıktan sonra elde edilen tutkalın viskozite değerinde azalma meydana gelmiştir, yani tutkal olması gerekenden daha ince ve daha fazla akışkan olmuştur. Ayrıca kuru madde oranı da azalmıştır. Sonuçta monomer oranındaki azalış ve su oranındaki artış viskozite ve kuru madde değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen tutkala L80-A3 diyelim.

3.5. Elde Edilen Laminasyon Tutkalı İçin Kuru Madde Tayini

Her bir tutkal numunesinin yaklaşık 1-2 g kadarı, önceden darası alınmış alüminyum folyo üzerine sürülür ve tartılır. Üzerine tutkal sürülmüş alüminyum folyo 1 saat 120ºC'de etüvde 1 saat bekletilir, etüvden çıkartılarak desikatörde 15 dakika soğutmaya bırakılır ve tekrar tartılır. Kuru madde oranının hesaplanması aşağıdaki gibi yapılır:

Boş alüminyum folyo tartısı: (B.A.F) g
Tutkal sürülmüş alüminyum folyo tartısı: (T.S.A.F) g
Etüvden çıkarıldıktan sonraki alüminyum folyo tartısı: (E.S.A.F.) g

$$\text{Kuru madde oranı (\%)} = \frac{(E.S.A.F) - (B.A.F)}{(T.S.A.F) - (B.A.F)} \times 100$$

3.6. Elde Edilen Laminasyon Tutkalı İçin Viskozite Tayini

Bir akışkanın (sıvı veya gaz) viskozitesi, akışkan üzerine uygulanan kaydırma kuvvetinin karşılaştığı sürtünme direncinin bir ölçüsüdür. Bir akışkan bir yüzey üzerinden geçerken aktığı zaman, yüzeye hemen komşu olan akış tabakası durgun haldedir; yüzeyden itibaren birbirini izleyen tabakaların hızları giderek artar, yani yüzeye yakın tabakaların hızları düşük, yüzeyden uzak olan tabakaların hızları yüksektir. SI birim sisteminde viskozitenin birimi pascal saniyedir. Pa.s (Pascal.saniye) birimi; kg m^{-1} s^{-1} yani $(kütle)^{-1}$ $(zaman)^{-1}$ veya N s/m^2 ile eşdeğerdir. CGS birim sistemindeki viskozite birimi poise (g cm^{-1} s^{-1}) dır.
1 poise=0,1 Pa.s

Deney sonucu elde edilen tutkal oda sıcaklığına (20ºC) getirildikten sonra numune kabına alınır. Ölçülecek ürünün kalınlığına göre viskozimetrenin spin sayısı ayarlanır. Bu deneyde spin sayısı olarak Sp4/20 alınmıştır. Yaklaşık 10 – 15 saniye viskozimetrenin karıştırıcısı numune içinde tutulur ve elektronik ekrandan değer okunur ve not edilir.

3.7. Elde Edilen Laminasyon Tutkalı için pH Ölçümü

pH bir çözeltinin asitlik veya alkalilik derecesini tarif eden ölçü birimidir. 0'dan 14'e kadar olan bir skalada ölçülür. pH teriminde p; eksi logaritmanın matematiksel sembolünden, ve H ise Hidrojenin kimyasal formülünden türetilmişlerdir.

pH tanımı Hidrojen konsantrasyonunun eksi logaritması olarak verilebilir:

$$pH = -\log[H+]$$

Yaklaşık bir pH belirlemesi, pH seviyesi değiştikçe değişik renk alan pH kağıtları veya göstergeleri ile elde edilebilir. Bu tip göstergelerin doğruluklarında sınırlamalar mevcuttur, ve renkli veya koyu örneklerde doğru olarak sonuç elde etmek zorlaşabilir.

Daha doğru pH ölçümleri bir pH metre ile elde edilebilir. pH ölçümü üç parçadan oluşur: pH ölçüm elektrodu, referans elektrodu, ve yüksek empedans girişli bir cihaz. pH elektrodu, ölçülen çözeltinin pH' a göre voltaj veren bir pil gibi düşünülebilir. pH ölçüm elektrodu hidrojen iyonuna hassas bir cam haznedir. Haznenin içinde ve dışındaki bağıl hidrojen konsantrasyon değişimine göre farklı mili volt çıkışı verir.

Referans elektrodu çıkışı hidrojen iyonu aktivitesi ile değişmez. pH elektrodunun iç direnci çok yüksektir. pH değişimine göre ortaya çıkan voltaj değişimini ölçmede zorluk çıkarır. pH metrenin giriş empedansı ve kaçak dirençler önemli faktörler haline gelir. pH metre temel olarak yüksek empedanslı bir yükseltici olup anlık elektrot voltajlarını ölçüp sonuçları analog veya dijital bir göstergede pH birimi cinsinden gösterir.

Deney sonucu elde edilen tutkal oda sıcaklığına (20ºC) getirildikten sonra numune kabına alınır. pH ölçüm elektrodu numune içine daldırılır ve yaklaşık 10–20 saniye kadar karıştırılır ve dijital göstergede sabit değer okunmaya başlandığı an karıştırma durdurulur ve sabit okunan değer kaydedilir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Değerlendirme

Çizelge 4.1. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi.

Deney	Sıcaklık (°C)	Monomer-Su Oranı	Viskozite (mPa.s)	pH	Kuru Madde (%)
L70	70	31,73 / 59,9	4400	3	30,10
L80-A1	80	31,73 / 59,9	6400	2,9	34,93
L90	90	31,73 / 59,9	9600	3	39,80
L80-A2	80	35,00 / 56,63	9000	3,1	39,00
L80-A3	80	28,80 / 62,83	4900	2,6	31,20

L70 deneyinde aynı şekilde monomer-su yüzdesi değiştirilmeden reaksiyon sıcaklığı azaltılmış ve 70°C' da reaksiyon yürütülmüştür. Bu sefer ise reaksiyonun yürümesinde zorluklar yaşanmıştır. Şöyle ki monomer ilave ettikçe monomer polimerizasyona çok zor hatta girme eğiliminde olmadığını gözlemlenmiştir , monomerin reaksiyona girme eğiliminin zor olması nedeniyle reaksiyon süresi normalden 1-2 saat geç bitmiştir. Sonuçta oluşan ürünün viskozite değeri ve kuru madde oranı çok düşük çıkmıştır Yani, kuru maddesi %30,1'lik viskozitesi 4400 mPa.s olan tutkal elde edilmiştir. pH değerinde önemli bir değişme meydana gelmemiştir. Bu deney sonucunda elde edilen laminasyon tutkalını iki karton parçasını yapıştırmak için kullandığımız zaman tutkalın kuruyup kartonların yapışması için 33 dakikalık bir süre geçmiştir.

L80-A1 deneyinde sıcaklık 80°C, monomer yüzdesi 31,73, su yüzdesi 59,9 olarak alınmıştır. Sonuçta oluşan laminasyon tutkalının Viskozite, pH ve Kuru madde değerleri Kimya piyasasındaki tutkal standartları içerisindedir. Standart değerler ise; viskozite 5500-700 mPa.s, pH 2,7-3,1, kuru madde ise %34-36 aralıklarında olmalıdır. Bu deney sonucunda elde edilen laminasyon tutkalını iki karton parçasını yapıştırmak için kullandığımız zaman tutkalın kuruyup kartonların yapışması için 25 dakikalık bir süre geçmiştir.

L90 deneyinde ise monomer-su yüzdesi değiştirilmeden reaksiyon sıcaklığı arttırılmış ve 90°C' da reaksiyon yürütülmüştür. Sonuçta oluşan ürün tutkalın olması gereken rengi beyaz değil de sarımsı bir renkte çıktı. Yani tutkal reaksiyon esnasında

pişmiştir, bundan dolayı tutkalın renginde sararma meydana gelmiştir. Ayrıca tutkalın viskozitesi değeri ve kuru madde oranı yüksek çıkmıştır, yani %39,8'lik viskozitesi 9600 mPa.s olan tutkal elde edilmiştir. pH değerinde önemli bir değişme meydana gelmemiştir. Kartonların yapışması için geçen süre 21 dakikadır.

L80-A2 deneyinde sıcaklık değiştirilmeden monomer yüzdesini arttırılıp su yüzdesi azaltıldı. Bu orana göre reaksiyonu yaptıktan sonra elde edilen tutkalın viskozite değerinde artma meydana gelmiştir, yani tutkal olması gerekenden daha kalın ve daha az akışkan olmuştur. Ayrıca kuru madde oranı da artmıştır. Bu sonuç standartlara uygun olmamıştır. Monomer oranındaki artış ve su oranındaki azalış ürünü kalınlaştırmış sonuçta %39'luk viskozitesi 9000 mPa.s olan bir tutkal elde edilmiştir. pH değerinde ise önemli bir değişme meydana gelmemiştir. Kartonların tutkalındaki gibi iki kartonun yapışması için geçen süre 22 dakikadır.

L80-A3 deneyinde yine aynı şekilde sıcaklık değiştirilmeden bu sefer monomer yüzdesi azaltılıp su yüzdesi arttırılmıştır. Bu orana göre reaksiyonu yaptıktan sonra elde edilen tutkalın viskozite değerinde azalma meydana gelmiştir, yani tutkal olması gerekenden daha ince ve daha fazla akışkan olmuştur. Ayrıca kuru madde oranı da azalmıştır. Sonuçta monomer oranındaki azalış ve su oranındaki artış viskozite ve kuru madde değerlerinin düşmesine neden olmuştur, yani %31,2'lik viskozitesi 4900 mPa.s tutkal elde edilmiştir. pH değeri 2,6' a kadar düşmüştür. Yine aynı şekilde kartonların yapışması için geçen süre 30 dakikadır.

4.2. Elde Edilen Laminasyon Tutkalının Diğer Tutkallardan Farkı

Üretilen tutkalın piyasada kullanılan diğer tutkallardan farkından bahsedecek olursak, deney sonucu elde edilen tutkalda kullanmış olduğumuz hammaddeler ucuz hammaddelerdir ve temin edilmesi basittir. Ürettiğimiz tutkalda özellikle Aseton kullandık ki, tutkal yapışacak yüzeye sürüldüğü zaman çabuk bir şekilde kuruyarak yapışma süresi en asgari süreye inebilsin. Ayrıca Aseton tutkallarda pek istenmeyen monomer kokusunu gidermek içinde kullanılmıştır. Yani üretilen tutkal çabuk kuruyan hızlı yapışan bir tutkaldır.

Ayrıca polimerizasyonda kullandığımız hammadde sayısı su dahil 10' dur. Buda fazla çeşitli hammadde ihtiyacına gerek olmadığını gösterir. Bu sayıda hammadde içeren diğer tutkallardan %10-20 oranında daha ucuz bir tutkaldır. Bu

kadar kolay ve ucuz temin edilebilen hammaddelerle yapılan tutkalın tutkal piyasasında kendine önemli bir yer bulması beklenmektedir.

Dezavantajı ise piyasada kullanılan diğer tutkallardan çok daha az kalitesinin düşük olmasıdır. Bunun nedeni de ucuz hammadde kullanımıdır. Bu kalite farkı aslında çok önemsenecek büyüklükte olsa da yinede kalite olarak piyasada kullanılan pahalı tutkallar öne çıkmaktadır.

4.3. Elde Edilen Laminasyon Tutkalının Kullanım Alanları

Kağıt, plastik, metal folyoların emprekrasyonunda kullanılır. Genellikle sürme şeklinde tatbik alanı bulunur. Tatbikat sırasında daha yüksek mukavemetler istendiğinde (çekme ve kopma mukavemeti) üre veya melamin formaldehit reçineleri ile modifiye edilebilir. Deri elyafları tekstil elyafları ve mantar artıkları için bağlayıcı görevi görür. Kağıt ve tekstil esaslı suni deri imalatında kullanılır. Kağıt, plastik ve diğer zeminler üzerine yapılan sıvamaların ana bağlayıcı bileşenidir. Akrilik su bazlı emülsiyon olduğu için, insan sağlığına hiçbir zararlı etkisi yoktur.Gıda sanayinde de çeşitli uygulamalarda kullanılır. Isı ve gerilimlere karşı direnci yüksektir. Her türlü yerli ve yabancı laminasyon makinelerinde MDF, sunta, alçıpan, betopan üzerine PVC, PP, kağıt folyoların yapıştırılması; PVC plaka, köpük plaka üzerine PVC, kağıt folyoların yapıştırılması; kromatlı alüminyum plaka üzerine PVC, kağıt folyoların yapıştırılması; yağ aldırmalı saç üzerine PVC, kağıt, PET folyoların yapıştırılması amaçlarıyla kullanılır.

KAYNAKLAR

Aasser, S. E., 1992, Polymer Latexes:Preparation, Characterization and Applications, ACS composion Series N 492, Chapter 6, pp. 72-98.

Alberici, S., Dellafiore, A., Manzo, G., Santospirito, G.,Villa, C.M., and Zanotti, L., 2004, Organic contamination study for adhesion enhancement between final passivation surface and packaging molding compound, Microelectronic Engineering, Volume 76, Issues 1-4, Pages 227-234.

Altınok, M., 1999, Ahşap Tutkallı Birleşmelerde Yapışma Performansına Sıcaklık Artışının Etkileri, Politeknik Dergisi, Türkçe ve İngilizce özet. Bibliyografya 5(4) 12, 2002, 341-345.

Altınok, M., Musaonbaşıoğlu O., Döngel N., 2000, Kama Dişi Boy Birleşmelerde Ağaç Türü, Diş Tipi ve Tutkal Çeşidinin Eğilme Direncine Etkileri, Journal of the Institute of Science and Technology of Gazi University, Türkçe ve İngilizce özet, Bibliyografya, 13(1) 237-246.

Altınok, M., Döngel N., Söğütlü, C., 2000, Modifiye Edilmiş Polivinilasetat Dispersiyonu (VB20) Tutkalının Yapışma Direncinin Belirlenmesi, Journal of the Institute of Science and Technology of Gazi University, Türkçe ve İngilizce özet, Bibliyografya, 13(2) 447-456.

Bannister, A., Taylor, B.J., 1963, The behavior of laminated timber joints usings fiiled mixed of resorcinol, International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 45, Issue 2, Pages 88-102.

Beyer, D., 1997, Comprehensive Handbook on Emulsion Polimerization and Film Formation (G832), Journal of Agriculture and Forestry, Volume 23, Pages 5-86.

Burdurlu, E., Kılıç, M., İlce, A.,C., Uzunkavak, O., 2006, The effects of ply organization and loading direction on bending strength and modulus of elasticity in laminated veneer lumber (LVL) obtained from beech, Construction and Building Materials, In Press, Corrected Proof, Available online 29.

Çelebi, G., Kılıç, M., 2004, Nail and screw withdrawal strength of laminated veneer lumber made up hardwood and softwood layers, Construction and Building Materials, Volume 21, Pages 894-900.

Efe, H., Kasal, A., 2000, Tabla Tipi Kavelalı Köşe Birleştirmelerde Tutkal Çeşidinin Çekme Direncine Etkileri, Türkçe ve İngilizce özet, Bibliyografya Politeknik Dergisi 3(4) 12., 67-72.

Efe, H., Demirci, S., 2001, Sarıçam ve Doğu Kayını Odunlarında Çeşitli Tutkalların Kavela Çekme Direncine Etkileri, Türkçe ve İngilizce özet, Bibliyografya Gazi Üniversitesi Endüstriyel Sanatlar Eğitim Fakültesi Dergisi 9(9) , 1-13.

Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., Logue, M. W., 1998, Organic Chemistry, Montana, Thomson Brooks / Cole 5th Adition.

Imaijumi , K., 1984, Stability in fire of protected and unprotcted glued laminated beams, Construction and Building Materials, Volume 32, Pages 63-82.

Karaçal, N., Çobanoğlu, Ü., Ambarcıoğlu Ö., Kutlu, N., 2006**,** The effect of fibrin glue on fat graft survival**,** Journal of Plastic, Reconstructive & Aesthetic Surgery, Volume 60, Issue 3, Pages 300-303.

Kurbanlı, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ., Kara, H., 2003, Polimer Kimyası, Deneyler ve Analizler, Konya, 6-77.

Mantar, E., 1984, Şap ile Pac Nötral Tutkallama Sistemlerinin Karşılaştırılması, Seka Kağıtçılık Dergisi (55) 8.96, 13-15.

Örs, Y., Atar, M., Özçiftçiler, A., 1997, Bonding Strength of Pvac and Based On Polyurethane Adhesives in some Wood Materials Treated with Impregnation, Journal of Agriculture and Forestry, volume 23, sayfa 26-48.

Örs, Y., Özçifçi A., Atar, M., 1999, Klebit 303, Kleiberit 305.0 ve Süper-Lackleim 308 Tutkallarının Yapışma Dirençleri, Turkish Journal of Agriculture & Forestry (Türk Tarım ve Ormancılık Dergisi) Eki, Türkçe ve İng. özet. Bibliyografya, 23(3), 757-761.

Özçiftçi R., Özçifçi, A., Uysal, B., 2001, PVAc Tutkalı Kullanılarak Yapıştırılmış Lamine Ahşap Yapı Elemanlarının Yanma Özellikleri, Teknoloji, Türkçe ve İngilizce özet, Bibliyografya, 4(1-2) 3-6, 139-148.

Özçifçi, A., Altınok M., Özen, R., 1995, Polimarin Tutkalının Harici ve Islak Ortamlarda Yapışma Mukavemetinin Tespit Edilmesi, Türkçe ve İngilizce özet, Bibliyografya Endüstriyel Teknoloji 2(2) 4.96, 43-45.

Saeed, M.B., Zhan, M., 2006, Adhesive strength of nano-size particles filled thermoplastic polyimides. Part-II: Aluminum nitride (AlN) nano-powder–polyimide composite films, International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 27, Issue 4, Pages 319-329.

Tokyay, V., 1980, Tutkallı Tabakalı Ahşap Teknolojisi, İngilizce özet, Politeknik Dergisi, Yapı (197) 4.98, 113-119.

Viljanmaa, M., Södergård, A., Törmälä, P., 2003, The use of lactic acid-based hot melt adhesive in the industrial lamination process, International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 23, Issue 2, Pages 151-154.

Yizheng, M., Maoqing, C., Zhixiong, F., Dakuan, S., Dawei, Y., 1993, Polymer metal lamination by radiation method, Radiation Physics and Chemistry, Volume 42, jussues1-3, Pages 69-71.

Woo, L.P., 1997, 'Dimensional Stability and Bending Strenght of Composities made from Acetyllated wood Faber and polypropylene'. Procceeding of the 5th World Conference of Wood, Beijing, Pages 25-46.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Antakya merkezde doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Tokat ilinde, Lise eğitimini Mersin 19 Mayıs Lisesinde tamamladı. 2004 yılında Lisans öğrenimini Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde tamamladı. Aynı yıl Yüksek Lisans öğrenimini, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim dalında başladı ve halen öğrenimine devam etmektedir.