



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YAPAY VE DOĞAL DERİLERDEN ÜRETİLEN
AYAKKABILARDA KULLANILABİLECEK YENİ TİP
POLİMERLERİ İÇEREN BOYALARIN ELDE EDİLMESİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimya Yük. Müh. M. Fatih PABUÇÇU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Prof. Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU

İkinci Danışman

Doç. Dr. Umay B. FIRAT

Temmuz, 2007

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YAPAY VE DOĞAL DERİLERDEN ÜRETİLEN
AYAKKABILARDA KULLANILABİLECEK YENİ TİP
POLİMERLERİ İÇEREN BOYALARIN ELDE EDİLMESİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimya Yük. Müh. M. Fatih PABUÇÇU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Prof. Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU

İkinci Danışman

Doç. Dr. Umay B. FIRAT

Temmuz, 2007

İSTANBUL

Bu çalışma 21 / 09 / 2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından **Kimya Mühendisliğı** Anabilim Dalı **Kimyasal Teknolojiler** programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr.Saadet K PABUCCUOĞLU (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr.Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Prof. Dr.Hüseyin YILDIRIM
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof.Dr.M.Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç.Dr.Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

*Eğitimimin Temellerini Atan
Saygıdeğer Anneme ve Babama...*

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı, çok değerli hocam Sayın **Prof. Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU**'na en içten dileklerle şükranlarımı sunarım.

Bilgilerinden sürekli yararlanma gayreti içinde bulunduğum, saygıdeğer hocam Sayın **Doç. Dr. Umay B. FIRAT**'a çok teşekkür ederim.

Başta Sayın **Yrd. Doç. Dr. Tülin Banu İYİM** olmak üzere, çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı üyelerine teşekkür ederim.

Analiz çalışmalarım sırasında, büyük ölçüde destek veren, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Dekanı Sayın **Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN** ve Kimya Mühendisliği Bölümü araştırma görevlisi Sayın **Ar. Gör. Aysel KANTÜRK**'e, Clariant firması Ar-Ge Müdürü Sayın **Perihan ÖKMEN**'e ve boya emülsiyonları sorumlusu Sayın **Tümay KILIÇ**'a teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitimimin temellerini atan sevgili anne ve babama saygılarımı sunarım. Ayrıca tez çalışmam boyunca, her türlü sıkıntımı paylaşan ve çalışmalarına büyük bir özveriyle destek olan sevgili eşim, Kimya Mühendisi Sayın **Nermin PABUÇÇU**'ya ve tüm çalışmalarımın moral kaynağım olan kızım **Didem**'e şükranlarımı sunar, çalışmamın bilim dünyasına faydalı olmasını temenni ederim.

Temmuz, 2007

M. Fatih PABUÇÇU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. YÜZEY ÖRTÜ MADDELERİ	2
2.2. AYAKKABI BOYALARI	3
2.2.1. Pigmentler	4
2.2.2. Bağlayıcılar	5
2.2.3. Seyreltici Sıvılar	6
2.2.4. Katkı Maddeleri	7
2.3. SU ESASLI LİKİT AYAKKABI BOYALARI	9
2.3.1. Polimerizasyon Reaksiyonları.....	10
2.3.1.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu Basamakları.....	12
2.3.2. Kopolimerizasyon.....	14
2.3.3. Emülsiyon Polimerizasyonu	15
2.3.3.1. Emülsiyon Polimerizasyonu Aşamaları	16
2.4. SU ESASLI AKRİLİK EMÜLSİYONLARIN ELDESİNE AİT YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	41

2.5. DOĞAL VE YAPAY AYAKKABI DERİLERİ.....	22
3. MALZEME VE YÖNTEM	10
3.1. MALZEME-KİMYASAL MADDELER.....	24
3.1.1. Su Esaslı Akrilik Kopolimer/Terpolimer Emülsiyonu Oluşturmak İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	24
3.1.2. Vaks Emülsiyonu Eldesi İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	24
3.1.3. Sıvı Ayakkabı Boyası Eldesi İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
3.1.4. Sıvı Ayakkabı Boyası Uygulama Testlerinde Kullanılan Deri Çeşitleri.....	25
3.2. CİHAZLAR VE YÖNTEMLER.....	25
3.2.1. Su Esaslı Akrilik Kopolimer/Terpolimer İçeren Emülsiyonların Elde Edilmesi Yöntemi ve Reaksiyon Sistemi.....	25
3.2.1.1. <i>Emülsiyonlardan Kopolimerleri Ayrılması</i>	26
3.2.2. Vaks Emülsiyonu Hazırlama Yöntemi.....	26
3.2.3. Sıvı Ayakkabı Boyası Üretim Yöntemi.....	27
3.2.4. Su Esaslı Akrilik Kopolimer/Terpolimer İçeren Emülsiyonlara Uygulanılan Testler ve Kullanılan Cihazlar.....	28
3.2.4.1. <i>pH Tayini</i>	28
3.2.4.2. <i>Viskozite Tayini</i>	28
3.2.4.3. <i>Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı (MFFT) Tayini</i>	28
3.2.4.4. <i>Serbest Monomer Miktarı (SMM) Tayini</i>	28
3.2.4.5. <i>Katı Madde Miktarı Tayini</i>	29
3.2.5. Su Esaslı Akrilik Kopolimer/Terpolimerlere Uygulanılan Testler ve Kullanılan Cihazlar.....	29
3.2.5.1. <i>Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizleri</i>	29
3.2.5.2. <i>Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter DSC) Analizleri</i>	29
3.2.6. Sıvı Ayakkabı Boyalarına Uygulanılan Standart Testler ve Kullanılan Cihazlar.....	30
3.2.6.1. <i>Kararlılık Tayini</i>	30
3.2.6.2. <i>Parlaklık Derecesindeki Artışın Tayini</i>	30
3.2.6.3. <i>pH Tayini</i>	31

3.2.6.4. Katı Madde Miktarı Tayini	32
3.2.6.5. Uygulanabilirlik Tayini.....	32
3.2.6.6. Kuruma Süresi Tayini.....	32
3.2.6.7. Çatlama Zamanı Tayini	33
4. BULGULAR	34
4.1. SU ESASLI AKRİLİK KOPOLİMER/TERPOLİMER İÇEREN	
EMÜLSİYONLARIN ELDE EDİLMESİNE AİT DENEMELER.....	34
4.1.1. Deneme 1	34
4.1.2. Deneme 2	34
4.1.3. Deneme 3	35
4.1.4. Deneme 4	35
4.1.5. Deneme 5	36
4.1.6. Deneme 6	36
4.1.7. Deneme 7	36
4.1.8. Deneme 8	37
4.1.9. Deneme 9	37
4.1.10. Deneme 10	38
4.1.11. Deneme 11	38
4.2. VAKS EMÜLSİYONU ELDESİNE AİT DENEMELER.....	38
4.3. SU ESASLI SIVI AYAKKABI BOYASI ELDESİNE AİT	
DENEMELER.....	39
4.3.1. Deneme 12	39
4.3.2. Deneme 13	39
4.3.3. Deneme 14	40
4.3.4. Deneme 15	40
4.4. SU ESASLI AKRİLİK KOPOLİMER/TERPOLİMER İÇEREN	
EMÜLSİYONLARA UYGULANAN TEST SONUÇLARI.....	40
4.4.1. pH Değerleri	41
4.4.2. Viskozite Değerleri.....	42
4.4.3. Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı (MFFT) Değerleri	43
4.4.4. Serbest Monomer Miktarı (SMM) Değerleri	44
4.4.5. Katı Madde Miktarı (KMM) Değerleri	45

4.5. SU ESASLI AKRİLİK KOPOLİMER/TERPOLİMERLERE	
UYGULANAN ANALİZ SONUÇLARI.....	46
4.5.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları	46
4.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning	
Calorimeter DSC) Analizleri.....	46
4.6. SU ESASLI SIVI AYAKKABI BOYALARINA UYGULANAN	
STANDART TESTLERİN SONUÇLARI.....	49
4.6.1. Kararlılık Tayini Test Sonuçları	49
4.6.2. Parlaklık Derecesindeki Artış Tayini Test Sonuçları	49
4.6.3. pH Tayini Sonuçları.....	50
4.6.4. Katı Madde Miktarı Tayini Test Sonuçları.....	51
4.6.5. Uygulanabilirlik Testi Sonuçları.....	51
4.6.6. Kuruma Süresi Tayini Test Sonuçları	52
4.6.7. Çatlamazlık Tayini Test Sonuçları.....	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	53
5.1. SU ESASLI AKRİLİK POLİMERLERİ İÇEREN EMÜLSİYONLARIN	
ELDE EDİLMESİ.....	54
5.2. SU ESASLI AKRİLİK POLİMERLERİ İÇEREN EMÜLSİYONLARA	
UYGULANAN TESTLER.....	55
5.3. SU ESASLI LİKİT AYAKKABI BOYALARININ ÜRETİMİ VE	
UYGULANAN TESTLER.....	56
5.4. SONUÇ	58
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1	: MMA, EA, Deneme 1, 3, 4 ve 8 ürünlerine ait FTIR spektrası.....	46
Şekil 4.2	: Deneme 1 polimeri DSC grafiği.....	47
Şekil 4.3	: Deneme 3 polimeri DSC grafiği.....	47
Şekil 4.4	: Deneme 4 polimeri DSC grafiği.....	48
Şekil 4.5	: Deneme 8 polimeri DSC grafiği.....	48

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1	: Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların pH değerleri	41
Tablo 4.2	: Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların viskozite değerleri	42
Tablo 4.3	: Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların MFFT değerleri	43
Tablo 4.4	: Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların SMM değerleri.....	44
Tablo 4.5	: Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların katı madde miktarları.....	45
Tablo 4.6	: Sıvı ayakkabı boyalarının kararlılıkları.....	49
Tablo 4.7	: Sıvı ayakkabı boyalarının parlaklık derecesindeki artış tayini test sonuçları.....	50
Tablo 4.8	: Sıvı ayakkabı boyalarının pH değerleri.....	50
Tablo 4.9	: Sıvı ayakkabı boyalarının katı madde miktarları	51
Tablo 4.10	: Sıvı ayakkabı boyalarının uygulanabilirlik testi sonuçları.....	51
Tablo 4.11	: Sıvı ayakkabı boyalarının kuruma süresi tayini test sonuçları.....	52
Tablo 4.12	: Sıvı ayakkabı boyalarının çatlamazlık testi sonuçları.....	52

SEMBOL LİSTESİ

I	: Başlatıcı
R·	: Radikal
M	: Monomer molekülü
M₁·	: Zincir başlatıcı radikali
M_{n+1}	: Monomer katılması ile ilerlemiş zincir radikali
M_{n+m}	: Birleşme ile sonlanma ürünü, kovalent bağlı polimer
M_n	: Orantısız sonlanma ile oluşan polimer
M_m	: Orantısız sonlanma ile oluşan diğer polimer
PD₁	: Boya uygulanmamış deri numunesinin ortalama parlaklık değeri
PD₂	: Boya uygulanmış deri numunesinin ortalama parlaklık değeri
PDA	: Parlaklık derecesindeki artış
KÖ1	: Karşılaştırma örneği 1
KÖ2	: Karşılaştırma örneği 2
AIBN	: Azobisisobütironitril
EA	: Etil Akrilat monomeri
MMA	: Metil Metakrilat monomeri
AAm	: Akril Amid monomeri
St	: Stiren monomeri
MA	: Metakrilik Asit monomeri
BA	: Butil Akrilat monomeri
2-HEMA	: 2-Hidroksi Etil Metakrilat monomeri
NP-10	: Anyonik emülgatör Nonil Fenol 10
DEEA	: N-N Dietil Etanol Amin
MEG	: Mono Etilen Glikol
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SMM	: Serbest Monomer Miktarı
KMM	: Katı Madde Miktarı
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
MFFT	: Minimum Film Formation Temperature (Minimum film oluşturma sıcaklığı)

ÖZET

YAPAY VE DOĞAL DERİLERDEN ÜRETİLEN AYAKKABILARDA KULLANILABİLECEK YENİ TİP POLİMERLERİ İÇEREN BOYALARIN ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Günümüzde su esaslı akrilik polimer emülsiyonlar hem çevre dostu olmaları ve hem de düşük maliyetleri dolayısıyla bir çok alanlarda polimer esaslı malzemeler olarak tercih edilmektedirler. Akrilik ve metakrilik esterlerin su esaslı polimer dispersiyonları başlıca doğrudan yüzey örtü maddesi olarak veya boya, kağıt, tekstil, zemin parlaticısı, ve deri endüstrilerinde bağlayıcı olarak kullanılmaktadırlar.

Bu tezle sunulan çalışmada, ilk defa yeni su esaslı sıvı ayakkabı boyalarının üretimi ve yapay ve doğal derilerde kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmanın birinci bölümünde öncelikle yeni su esaslı akrilik polimer emülsiyonlar hazırlanarak, bu emülsiyonların standart yöntemlerde belirtilen pH, viskozite, katı madde miktarı, minimum film oluşturma sıcaklığı ve serbest monomer miktarı saptanmıştır. Takiben bu emülsiyonlardan kopolimer / terpolimerler doymuş tuz çözeltisi ile çöktürülerek ayrılmış ve FTIR spektrofotometresi ile yapıları aydınlatılmış, camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ise DSC tekniği ile belirlenmiştir. Sonuçlar piyasadan temin edilen karşılaştırma emülsiyon örneğinin (**Clariant ürünü Mowilith DM 772 , TS 5556 ya uygun özellikte**) özelliklerine göre değerlendirilerek sıvı ayakkabı boyası üretimi için uygun olan emülsiyonlar saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise; seçilen emülsiyonlar ve diğer katkı maddeleri kullanılarak “waks in water” yöntemi uygulanarak su esaslı sıvı ayakkabı boyalarının üretimi, gerçekleştirilmiştir. Bu boyaların standart yöntemlerde belirtilen pH, katı madde miktarı, uygulanabilirliği, kuruma süresi, parlaklık derecesindeki artış ve çatlamazlık testleri, doğal ve yapay ayakkabı yüzlük derileri kullanılarak saptanmıştır.

Sonuçlar piyasadan temin edilen karşılaştırma boya örneğinin (**Silver marka su esaslı sıvı ayakkabı boyası, TS 5556 ya uygun özellikte**) özelliklerine göre değerlendirilmiştir.

Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, Deneme 1,3,4 ve 8 ürünü emülsiyonların sıvı ayakkabı boyası üretimi için uygun emülsiyonlar olduğu, bunlardan hazırlanan sıvı ayakkabı boyalarının, genelde, TS 5556 da belirtilenlere uygun özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bunlardan metil metakrilat (MMA)/etil akrilat (EA)/butil akrilat (BA) monomerleri, nonil fenol esaslı noniyonik emülgatör ve anyonik emülgatörün kullanılmasıyla elde edilen su esaslı emülsiyonun (Deneme 4 ürünü) ve bundan hazırlanan sıvı ayakkabı boyasının (Deneme 14 ürünü) TS 5556 da belirtilenlere en uygun özelliklere sahip olduğu ve yapay ve doğal derilerden üretilmiş ayakkabılar için kullanılabilmesi saptanmıştır.

SUMMARY

PREPARATION OF POLISHES CONTAIN NEW POLYMERS FOR NATURAL AND SYNTHETIC LEATHER SHOES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Nowadays water borne acrylic emulsions are prepared in many fields as polymer based materials due to both environment friendly and their low cost. Aqueous polymer dispersions of acrylic and methacrylic esters are mainly used as coatings or binders in the paint, paper, textile, floor polish and leather industries.

In this study presented with thesis, for the first time, the preparation of the new water borne liquid polishes and the investigation usability for natural and synthetic leather were aimed. In the first part of this work, new water borne acrylic polymer emulsions were prepared and pH, viscosity, the amount of solid material, minimum film formation temperature and the amount of free monomer of these emulsions were determined according to the standard test methods. Then copolymers/terpolymers were separated by the precipitation with saturated salt solution and their structures were characterized by FTIR spectrophotometry and glass transition temperatures (T_g) of these polymers were also determined by using DSC technique.

The results were evaluated by comparing to a selected commercial emulsion sample (Clariant product Mowilith DM 772 , certified by TS 5556) and the most suitable emulsions to obtain the liquid polishes were determined.

In the second part water borne liquid polishes were prepared by using selected emulsions and the other additives according to the “wax in water” method. pH, the amount of solid material, applicability, drying time, increasing of the glossy value and noncracking of these polishes were determined by using natural and synthetic leather. The results were evaluated by comparing to a selected commercial polish sample (Silver marked water based liquid shoe polish certified by TS 5556).

Evaluating all results, it was observed that the emulsions prepared from Experiment 1,3,4 and 8 were found to be the most suitable emulsions to obtain the liquid polishes. It was found that these emulsions have all required properties given in TS 5556. It was determined that water based emulsion (Experiment 4 product) prepared by using methyl methacrylate (MMA)/ ethyl acrylate (EA)/ butyl acrylate (BA) monomers, nonyl phenol based nonionic emulgator and anionic emulgator as well as liquid polish (Experiment 14 product) prepared from this emulsion (Experiment 4 product) have the most suitable properties according to the TS 5556 and were used for shoes manufactured from both the natural and synthetic leather.

1. GİRİŞ

Doğal ve yapay derilerden elde edilen ayakkabı, bot gibi ürünlerin kullanım süresi, büyük oranda özenli kullanıma bağlıdır. Zaman içinde kullanıma bağlı oluşan yıpranma, gerilmeye bağlı deformasyonlar ve yırtılma yanında, derin leke ve kirlerin de ürünlerin kullanım süresini azalttığı bir gerçektir. Ayakkabıların kullanım sırasında, etki eden ısı, nem, terleme, küflenme, çürüme gibi çeşitli faktörler, çeşitli ayakkabı boyaalarının ve bakım ürünlerinin kullanılmasını gerektirmektedir.

Doğal ve yapay derilerden üretilen ayakkabılarda bakım ve koruma amacıyla, içerikleri farklı özelliklerde olan temizleyici, boya ve cilalar kullanılmaktadır. Günümüzde özellikle insan sağlığı ve çevre kirliliği konuları gözönüne alındığında, organik çözücü içermeyen su esaslı boyaaların geliştirilmesine ve yaygın bir kullanım alanına ulaşmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, ayakkabı boyaaları ve koruyucu bakım ürünleri sektörü de, diğer tüm yüzey örtü maddeleri sektörleri içinde hızla büyüyerek, yeni gelişmelere ayak uydurmaktadır.

Bu tezle sunulan çalışmada, insan sağlığı ve çevre kirliliği konuları da gözönünde bulundurularak, yapay ve doğal derilerde kullanılacak, TS 5556 da belirtilenlere uygun özelliklere sahip yeni su esaslı sıvı ayakkabı boyaalarının üretimi amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. YÜZEY ÖRTÜ MADDELERİ

Yüzey örtü maddesi terimi genellikle bir yüzeye koruyucu ve/veya dekoratif amaçla uygulanabilen ve uygulandığı yüzeyi kaplayacak şekilde homojen ve kuru bir film oluşturabilen maddeler için kullanılır.

Herhangi bir yüzey örtü maddesinin başlıca iki görevi vardır. Bunlar yüzeyi dış etkilere karşı korumak ve yüzeydeki bozuklukları örterek renk ve parlaklık veya matlık kazandırıp dekore etmektir.

Yüzey örtü maddeleri başlıca dört ana bileşenden oluşmaktadırlar. Bunlar pigment, bağlayıcı, seyreltici sıvı ve katkı maddeleridir. Eğer bileşimlerinde pigment süspansiyonu bulunmazsa vernik, bulunursa boya adını alır.

Boyalarda ilk ve son kat boyalar olmak üzere ikiye ayrılırlar. İlk kat boyalar arasında düzeydeki delik ve çatlakları doldurmak üzere, yüksek oranda katı madde bulunduran macunlar, çinko kromat ve sülüyen gibi korozyon önleyici pigmentleri olan veya yüzeye daha sonra tatbik edilecek katların iyi yapışmasını sağlayan veya delikli yüzeyleri tamamen örterek diğer kat boyaların absorpsiyonunu önleyen muhtelif astarlar bulunmaktadır. Son kat boyalar ise, asıl renk ve parlaklığı veren tabakalar için kullanılır ve aynı zamanda astarlarla birlikte yüzeyi dış etkilere karşı korur. Bunlar çeşitli renklerde olabildikleri gibi pigment/bağlayıcı oranı ve tipleri ayarlanarak, parlak, mat, yarı parlak, düzgün yüzeyli veya pürüzlü olabilirler.

Son kat boyaların sınıflandırılmaları genellikle bileşenlerinden birisi olan bağlayıcıların tipine dolayısıyla üretim yöntemine göre yapılmaktadır. Bu anlamda başlıca su esaslı ve çözücü esaslı olmak üzere iki tipte olmaktadır. Su esaslı boyalar durumunda bağlayıcılar genellikle vinil gruplu monomerler örneğin vinil asetat, akrilik esaslı ester

monomerler kullanılarak sulu emülsiyonlar halinde üretilirler ve boya hazırlanmasında bu sulu emülsiyonlar diğer bileşenlerle karıştırılırlar. Çözücü esaslı boyalar durumunda ise bağlayıcılar genellikle alkid reçinesi esaslıdır ve boya hazırlanmasında alkid reçinesi ve diğer bileşenler uygun bir organik çözücü veya çözücü karışımları içerisinde stabil dispersiyon haline getirilirler. Günümüzde çevre dostu olması ve maliyetlerinin daha düşük olması dolayısıyla bilhassa iç mekanlarda kullanılan boyalarda su esaslı tipler çözücü esaslı olanlara göre daha çok tercih edilmektedirler.

Yüzey örtü maddeleri başlıca dekoratif ve koruyucu kaplama amacıyla örneğin denizcilik, otomotiv, cila, mobilya sanayileri, dış cephe, iç cephe boyları, ayakkabı boyları v.b. alanlarında kullanılmaktadırlar. Çok sayıda kullanım alanının olması nedeni ile, değişen ihtiyaçlar doğrultusunda, yüzey örtü maddelerinin üretimi, üretim ve kullanım tekniklerinin geliştirilmesi de zorunlu hale gelmektedir.

Tüm bu gelişmeler doğrultusunda ayakkabı boyları ve bakım ürünleri sektörü de yüzey örtü maddeleri endüstrisinin bir alt dalı olarak, kendi içinde gelişmeye, aynı zamanda teknolojik ve çevresel şartları da değerlendirerek büyümeğe başlamıştır.

2.2. AYAKKABI BOYALARI

Ayakkabı boyları, diğer amaçlarla kullanılan yüzey örtü maddeleri gibi çeşitli tipteki malzemeden yapılmış olan ayakkabılara başlıca koruma, bakım ve görünüşünü düzeltmek amacıyla uygulanması gerekli olan ürünler grubundan olup, genellikle ayakkabıların yapılmış olduğu deri çeşitlerine göre sınıflandırılırlar. Ayakkabı boylarının özelliklerini uygulanacakları deri yüzeyleri belirlemektedir. Doğal deri, yağlı deri, finisaj görmüş deri, nubuk, süet ve yapay deri (insan yapımı) çeşitlerine göre ayakkabı boyları ve bakım ürünleri üretilmektedir.

Boyanacak kısmı doğal veya yapay deri olan ayakkabıların boyanmasında kullanılan ayakkabı boyları, uygulandıktan sonra fırça veya bez ile parlatılan ve kendinden parlayan çeşitlerine göre iki sınıfa ayrılmaktadır. Kendinden parlayan ayakkabı boyları ise kendi içinde, fiziksel görünümüne göre krem ve sıvı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Deri yüzeylere uygulanacak her iki tip ayakkabı boyası çeşitli renklerde,

yağ veya emülsiyon esaslı olarak üretilmektedir. Ayakkabı boyaları, boyanın temelini oluşturan çözücüye göre ise organik çözücü esaslı ve su esaslı olmak üzere iki sınıfa ayrılır.

Ayakkabı boyaları homojen yapıda, renkli veya renksiz, krem veya sıvı halinde, kokulandırılmış veya kendine has kokuda olmalı ve topaklaşmış katı veya gözle görülebilir yabancı madde içermemelidir. Aynı zamanda kabul edilebilen standartlarla belirlenmiş fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalıdır.

Bu tezle sunulan çalışmada su esaslı sıvı ayakkabı boyalarının elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlandığından aşağıda verilen genel bilgiler kapsamında bu konu ile ilgili bilgilere daha ağırlıklı olarak yer verilmiştir.

Su esaslı sıvı ayakkabı boyaları da diğer amaçlarla kullanılan yüzey örtü maddeleri gibi başlıca 3 ana bileşen olan pigment, bağlayıcı, seyreltici sıvı (deiyonize su) ve katkı maddelerinden oluşmaktadır.

2.2.1. Pigmentler

Pigmentler rengi sağlamak, diğer renkleri örtmek, boya filminin yapışkanlığını ve sağlamlığını arttırmak, dış etkenlere karşı korumak, parlaklığı azaltmak, akma ve uygulama özelliklerini ayarlamak üzere kullanılmaktadır. Pigmentlerin bu özellikleri yerine getirebilmeleri için sahip olması gereken özellikler ise; renkli pigmentler için renklendirme gücünün yüksek olması, renk dayanımı olması, solmaması, çözücülerden az etkilenmesi ve örtme gücü yüksek olmasıdır.

Boyaçılıkta pigment olarak kullanılan renkli maddeler, tabii veya yapay anorganik, organik bileşiklerden veya her iki sınıfa mensup bileşik karışımlarından ibaret olabilir. Pigmentler genel olarak üç çeşide ayrılır: İnorganik, Organik, Özel Efektli.

İnorganik pigmentler doğaldır ve etkili örtücülük sağlar, fakat renk seçenekleri sınırlıdır. En önemlileri Titan Oksit ve Demir III Oksittir. Üretim sürecinde kullanılan organik pigmentlerin hacimi düşük olmasına rağmen, çok pahalı bir pigment türü olmasından dolayı maliyeti yüksektir. Ürün fiyatı renk seçimine bağlı olarak büyük değişimler gösterir. Organik pigment piyasası farklı renklere göre sınıflandırılır. En çok

kullanılan renk mavidir ve Türkiye'de yılda 1000 ton tüketilir. Özel efektli pigmentlerin %70 ini otomotiv sanayi için üretilen metalik boyada kullanılan alüminyum oluşturur, geriye kalan %30 sedef boyadır.

Su esaslı boya ve benzeri sistemlerin renklendirilmesinde kullanılan konsantre, reçinesiz ve içerisinde pigment bulunan, en ince tanecik boyuna kadar üretilmiş emülsiyonlara pigment pasta adı verilir. Pigment pastaların üretiminde ayrıca ıslatıcılar, köpük kesiciler, bakteri önleyiciler ve dispersiyon yardımcıları da kullanılmaktadır.

Fiziksel olarak pasta haline getirilmiş pigmentler, diğer katkı maddeleri ve çözücüler ile daha kolay bir şekilde homojen hale gelebildiğinden çalışmamızda renkli pigment pasta kullanılması tercih edilmiştir.

2.2.2. Bağlayıcılar

Bağlayıcıların görevi, pigment tanelerini birarada tutarak yüzeyi örten bir film meydana getirmek, dolayısıyla uygulandığı yüzeyi hem dış etkenlere karşı korumak hem de parlak ve düzgün bir yüzey oluşturmaktır. Bağlayıcılar yukarıda yüzey örtü maddeleri bölümünde de belirtildiği gibi, suda dispers edilebilen veya çeşitli organik çözücülerde veya karışımlarında çözünebilen reçine esaslı polimer maddelerdir. Birinci grupta bulunan bağlayıcılar, genellikle akrilik esaslı monomerlerden üretilmiş kopolimerlerdir ve su esaslı boyalarda kullanılırlar. İkinci gruptakiler ise yağ ile modifiye edilmiş poliester reçinesi olan alkid reçinesi esaslı polimer bileşikler olup çözücü esaslı veya yağlı boyalarda kullanılırlar.

Yüzeyde film oluşumu başka deyişle yüzey örtü maddesinin yüzeye uygulanmasından sonra kuruma olayının gerçekleşmesiyle uygulama kalınlığına bağlı olarak bir tabakanın oluşması kimyasal reaksiyonsuz kuruma ve kimyasal reaksiyonlu kuruma olmak üzere başlıca iki şekilde meydana gelebilir.

Kimyasal reaksiyonsuz kuruma, sadece seyrelticilerin buharlaşmasından ibarettir. Burada polimer filmi, seyrelticinin buharlaşarak uzaklaşması ile meydana geldiği için yeterince sert ve kurudur. Örneğin lakların oluşumu bu şekilde olmaktadır. Eğer daha önce bir çözücüde çözülmüş ise, bu çözücüde tekrar çözünebilir.

Kimyasal reaksiyonlu kurumada, bağlayıcı polimer, büyük ölçüde zincirseldir, fakat havadaki su buharı veya oksijenin etkisi ile karşıt bağlanmalarla artık çözücülerde çözünmeyen bir jel filmi haline geçer. Su buharının etkisi ile kurumaya örnek olarak poliizosiyanatlar verilebilir.

Diğer bir tip kimyasal kuruma da boya hammaddeleri arasındaki reaksiyonlarla gerçekleşmektedir. Bu yöntemde polimeri jellendirecek madde ayrı bir ambalaj içerisinde ve kullanılmadan önce içerisine katılır (örneğin poliesterler, epoksi reçineleri) veya jellenmeyi sağlayan reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşir yani boyanın yüzeye uygulanmasından sonra ürün fırınlanır (örneğin poliüretanlar, epoksi alkidler).

2.2.3. Seyreltici Sıvılar

Boyalar bilindiği gibi yüzeylere sünger ile, fırça ile, merdane ile veya elektrostatik, baskılı hava veya aerosol halinde püskürtme ile veya daldırma, akıtma vs. ile uygulanabilmektedir. Bunları iki grupta toplayabiliriz, birincisinde boyanacak parça boyaya daldırılır ve fazlası akar, ikinci durumda ise gerekli miktarda boya uygulaması yapılır ve herhangi bir akma görülmez. Her iki şıkta da boya yüzeydeki girinti ve çıkıntıları doldurmalı ve tatbik aletinin izlerini yok etmelidir. Bütün bunlar boya hazırlanırken diğer bileşen olan seyreltici sıvıların kullanılması sağlanır. Burada işlem verimliliğinin yüksekliği seyreltici sıvının cins ve miktarının çok iyi ayarlanmasına bağlıdır.

Seyreltici sıvılar başlıca su ve organik çözücüler olmak üzere iki grupta ele alınmaktadır. Organik çözücülerden en çok kullanılanlar alifatik hidrokarbonlar, terpenler, eter ve eter alkoller, esterler, ketonlar, nitro ve kloroparafinlerdir. Bağlayıcıların suda dispers olmaması durumunda bu gruptaki çözücülerden biri veya karışımları seyreltici sıvı olarak seçilir.

Bağlayıcıların suda dispers olması durumunda ise, çevre dostu su esaslı emülsiyon tipi boyaların hazırlanması için ana bileşen olarak su kullanılır. Ayrıca tek başına veya alkol, alkol-eterlerle suda çözünen reçine ve boyaların hazırlanmasında da kullanılabilir.

Su esaslı emülsiyonlar bilindiği gibi ya polimerin su içinde mekanik olarak dağıtılması ile ya da monomerin su içinde polimerizasyonu ile elde edilmektedir.

Seyreltici olarak suyun kullanılmasından en büyük yarar, maliyete olan etkisidir. Ayrıca temin etme kolaylığı, parlama ve yanma etkisinin olmaması, kokusuz olması, zehirli olmaması da etken faktörlerdir. Fakat diğer sıvılarla sınırlı oranda karışması ve suda dispers olan polimerlerin film haline geçtikten sonra da suya karşı hassas olması da dikkate alınmalıdır.

Emülsiyonlarda su dışındaki sıvılar da çözücü olarak kullanılmaktadırlar. Ancak bir sıvının belirli bir polimeri çözmesi için çözünürlük parametresinin ve hidrojen bağlama kapasitesinin uygun olması gerekmektedir. Zira sıvı polimeri çözdüğü zaman, bir kristali çözdüğü zamanki şartlara bağlı olmamakta ve çoğunlukla amorf olan polimer çözücüyeye karşı çok viskoz bir sıvı gibi hareket etmektedir. Bu durumda olay iki sıvının birbirinde çözünüp çözünmemesine dönüşmektedir.

Boya hazırlamada kullanılan seyreltici sıvılar buharlaşma hızları bakımından başlıca üç grupta toplanmaktadırlar. Kolay ve hızlı buharlaşanlar, püskürtme boyalarında kullanılmakta ve püskürtme tabancası ile boyanan yüzey arasında buharlaşarak boyanın sonradan yüzeyden akmasına engel olmaktadır. Yavaş buharlaşanlar ana çözücülerdir ve sünger, merdane veya fırça ile uygulanan boyalarda az zaman farkı ile boyanan bölümlerin birleşip homojen yüzey eldesini sağlamaktadır. Orta derecede buharlaşanlar ise her tip boyada kullanılmaktadır fakat önce akışkanlığı sonra da oldukça hızlı donmayı sağladıklarından püskürtme ile uygulamada dikkatli olunmalıdır.

Diğer önemli olan bir husus da kullanılacak çözücülerin kimyasal bakımdan inert olması, zehirliliği, kokusu, fiyatı ve çevreye verdiği etkiler de seçimlerinde önemli rol oynamaktadır.

2.2.4. Katkı Maddeleri

Ayakkabı boyalarında kullanılan katkı maddelerinin başında vakslar gelmektedir. Vakslar, bir dereceye kadar balmumuna benzer özelliklere sahip maddelerdir. Vaksların

kimyasal yapıları genelde, yağ asitlerinin ve monohidrik yağ alkollerinin esterleridir. En önemli fiziksel özelliği ise plastiklik özelliğine sahip ve su itici olmasıdır. Fonksiyonel olarak ise vakslar, doğal vaksların yerine kullanılabilmesini sağlayan birçok madde içermektedirler.

Vaksların su geçirmezlik ve bunun yanı sıra yağlara benzer birçok özelliği, yapılarındaki uzun alkil zincirlerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu karbon zincirleri çoğunlukla dallanmış halde bulunurlar. Vaksların alkil yapılarında bulunan karbon zincirleri genellikle katı ve sıvı yağlardaki karbon zincirlerinden daha uzundur ve bu nedenle vakslar çok genel olarak katı yağlara oranla daha yüksek sıcaklıkta erirler.

Ticari bakımdan önemli ham maddeler grubunda olan vakslar doğada bol miktarda bulunmaktadır. Vakslar kaynağına göre;

1. Bitkisel vakslar (carnauba vaks vs.)
2. Hayvansal vakslar (böcek vaksları dahil)
3. Mineral vakslar (montan, ozokerit vs.)
4. Sentetik vakslar (polietilen vaks vs.)

şeklinde sınıflandırılabilirler.

Bazı vaksların boyaların konsantrasyonlarını belirleme ve çözme özellikleri ve bazı vaksların da bilhassa eczacılık ürünleri için sulu kremler, mobilya ve deri cilaları için emülsifiye etme özellikleri önem taşımaktadır.

Boya ve cila üreticileri hayvansal ve bitkisel vaksları en çok kullanan sektörlerin başında gelmektedir. Vaksların, bilhassa yıpranmış deri yüzeyini kaplamaları, ince ve parlak boya filmini korumaları ve aynı zamanda deriyi besleyen maddelerin başında gelmeleri dolayısıyla boya ve cilalarda kullanılmaları çok önemlidir.

Bunların yanında vakslar, başlıca gıda endüstrisinde ambalaj malzemelerini korumada ve çikletlerde, mum endüstrisinde, bağlayıcı ve yapıştırıcı endüstrisinde, toksik etkileri olmaması nedeni ile eczacılık ve kozmetik endüstrisinde, yalıtkan özelliği ile elektrik endüstrisinde, antioksidan özelliği ile paslanmayı önlemede ve katkı maddesi olarak da

yağlarda ve ayrıca havai fişeklerin, zirai ilaçların, tekstil ve deri giyim eşyalarının üretimlerinde muhtelif amaçlarla kullanılmaktadırlar.

Su esaslı ayakkabı boyalarının üretiminde vakslar dışında kullanılan diğer yardımcı maddeler anyonik ve noniyonik emülgatörler, reçineler, sodyum karbonat ve aminlerdir. Katkı maddeleri ise; suyun varlığında boyada, uzun raf ömrü süresince küf ve mantarların oluşmasını önleyici koruyucular, yüzey düzenleyici ve düzgün boya yayılımını sağlayan plastikleştiriciler, köpük oluşumunu engelleyici köpük kesiciler, soğuk iklim şartlarına uygunluğu sağlayan donma engelleyici kimyasal maddelerdir. Bu katkı maddeleri emülsiyona sonradan katılarak su esaslı sıvı ayakkabı boyalarının ambalaja girmeden önceki son halini almasına ve boyayı raf ömrüne göre korumaya yardımcı olmaktadır.

2.3. SU ESASLI SIVI AYAKKABI BOYALARI

Su esaslı sıvı ayakkabı boyaları, ayakkabı boyaları grubunda kendinden parlayan özelliklere sahip bir boyalar grubunu kapsamaktadır.

Su esaslı sıvı ayakkabı boyaları, uygulama kolaylığı, kısa sürede kuruma, deri yüzeyine düzgün yayılma, deri yüzeyini onarma, yenileme ve parlak tutma özellikleri nedeni ile tüketiciler tarafından en çok tercih edilen boya tipidir.

Ayrıca su esaslı olması nedeni ile toksik özelliği yoktur ve çevreye zarar vermediği gibi maliyeti açısından da tercih sebebi olmaktadır. Su esaslı sıvı ayakkabı boyalarının elde edilmesi başlıca üç aşamada olmaktadır.

Birinci aşamada polimer emülsiyonu (genelde akrilik monomer esaslı) elde edilir. İkinci aşamada anyonik ve noniyonik emülgatörler varlığında vaks emülsiyonu elde edilir. Üçüncü aşamada ise, daha önce oluşturulan vaks emülsiyonuna uygun miktarlarda polimer emülsiyonu ve katkı maddeleri ilave edilerek sıvı ayakkabı boyası elde edilir.

Çalışmamızda elde edilmiş olan su esaslı sıvı ayakkabı boyalarında kullanılan bağlayıcılar akrilik manomer esaslı sulu emülsiyonlar olduğundan aşağıda bu

kopolimerlerin üretim mekanizması olan serbest radikal katılma polimerizasyonuna, kopolimerizasyona ve üretim tekniği olan emülsiyon polimerizasyonuna ait genel bilgiler ana hatlarıyla sunulmuştur.

2.3.1. Polimerizasyon Reaksiyonları

Yapı taşları monomerler olan ve her adı verilen birimlerin çok sayıda tekrarı ile oluşan büyük moleküllü bileşikler olan polimerler, farklı kimyasal reaksiyonlardan yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmalarına göre:

- basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu
- katılma (zincir) polimerizasyonu

adları verilen iki temel polimerizasyon reaksiyonu olarak adlandırılırlar. Monomerler kimyasal yapılarına bağlı olarak bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirine katılırlar. Tek bir monomerin polimerizasyonu ile oluşan polimerlere homopolimer, iki veya daha fazla monomerin polimerizasyonu ile oluşan polimerlere ise kopolimer denir. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle polimerizasyonun zamanla davranışının bilinmesi (polimerizasyon kinetiği), aranılan karakteristikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir. Basamaklı polimerizasyon üzerinden elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimeri denir.

Basamaklı polimerler; kondenzasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu türü gibi organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondenzasyon tepkimeleridir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondenzasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine kondenzasyon polimeri kavramları da kullanılmaktadır.

Kondenzasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Bu polimerizasyon mekanizmasında monomerlerin fonksiyonallitesi, yani fonksiyonel grup sayısı başka bir deyişle molekül yapısındaki reaksiyona girme kabiliyetine sahip grup sayısı önem taşımaktadır. Molekül yapılarında bir adet fonksiyonel grup bulunduran moleküllerin reaksiyonundan sadece bileşik oluşur polimer oluşmaz. Bu tip moleküllere mono

fonksiyonel moleküller denir. İki adet fonksiyonel grup bulunduran difonksiyonel moleküllerin reaksiyonundan ise zincirsel polimerler, ikiden fazla fonksiyonel grup bulunduran veya poli fonksiyonel moleküllerin reaksiyonundan ise dallanmış veya çapraz bağlı polimerler oluşmaktadır. Başka bir deyişle basamaklı polimerizasyonun alabilmesi için monomerler en az difonksiyonel olmalıdırlar. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır. Bu nedenle basamaklı polimerlerin yapıları monomer veya monomerlerin yapılarından farklıdır. Örneğin diamin monomeri ile diasit monomerinden poliamidler, diasit monomeri ile dialkol monomerinden ise poliesterler elde edilir.

Zincir (katılma) Polimerizasyonunda ise monomerlerin yapılarında en az bir adet vinil gubu şeklinde $C=C$ bağı içermeleri gerekmektedir. Bu polimerizasyon tipi ile vinil ve dien monomerlerinin büyük bir kısmından polimerlerin elde edilmesi mümkün olmaktadır. Vinil gruplu monomerler durumunda söz konusu çifte bağı aktifleşerek açılması ile çok sayıda monomer molekülü yapılarındaki çifte bağ açılarak birbirlerine katılırlar ve büyük polimer molekülünü oluştururlar. $C=C$ bağının aktifleşmesine bağlı olarak katılma polimerizasyonu başlıca serbest radikal ve iyonik polimerizasyon şeklinde ikiye ayrılır.

Serbest radikal katılma polimerizasyonu durumunda monomerin aktifleşerek radikal hale gelmesi ısı, ışık, uv ışını veya yüksek enerjili radyasyon uygulaması gibi etkilerle olduğu gibi sıklıkla ortama radikal verici ve başlatıcı adını alan bir bileşiğin katılması ile olmaktadır. Birinci durumda polimerizasyon termal/fotopolimerizasyon şeklinde özel isimlerle de anılırlar. Başlatıcı olarak kullanılan bileşikler polimerizasyonun başında kolaylıkla ayrışarak çitleşmemiş elektrona sahip kararsız türler olan radikalleri oluşturabilen bileşiklerdir. Bunlar ise, genellikle çeşitli tipteki organik peroksitler örneğin benzoil peroksit, hidroperoksitler örneğin kümen hidroperoksit, organik azot içeren bileşikler örneğin azobisisobütironitril (AIBN), anorganik persülfatlar örneğin amonyum/potasyum persülfat, persülfat bileşikleriyle birlikte bisülfidler, demir tuzları ile birlikte hidrojen peroksit karışımından oluşan redoks çiftleri veya bazı organo metalik bileşikler şeklindeki bileşiklerdir. Serbest radikal katılma polimerizasyonunda polimerizasyondan sorumlu türler olan zincir taşıyıcılar polimerizasyon boyunca

kararsız bileşikler olan serbest radikaller durumundadırlar. İyonik polimerizasyon durumunda ise, çifte bağın aktivasyonu monomer molekülündeki süstituentlerin yapısına bağlı olarak monomerin bir anyon veya bir kation haline gelmesi şeklinde olur. Bu durumda da polimerizasyondan sorumlu türler olan zincir taşıyıcılar polimerizasyon boyunca anyon veya kation yapısındaki bileşiklerdir.

Zincir (katılma) Polimerizasyonunda oluşan polimerin yapısı kendini oluşturan monomerin /monomerlerin tekrarından ibarettir. Sadece yapılarındaki çifte bağlar tekli bağ haline dönüşmüştür.

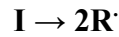
Çalışmamızda elde edilen kopolimerler, bir radikal verici başlatıcının bulunduğu ortamda klasik serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre elde edildiği için aşağıda bu mekanizmanın aşamaları daha ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

2.3.1.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu Basamakları

Katılma polimerizasyonu prosesleri içerisinde üzerinde en çok çalışılan polimerizasyon tipidir. Başlıca başlama, ilerleme/büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamak üzerinden ilerler.

- **Başlama**

Zincir prosesindeki ilk adımdır. Bu adımda bir radikal verici bileşiğin bulunduğu ortamda öncelikle başlatıcının ayrışması sonucunda monomer ile reaksiyona girmeye yatkın serbest radikaller oluşur, Takiben oluşan radikaller vinil monomerindeki çifte bağla reaksiyona girer ve monomeri yeni bir radikal haline getirir. Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinden meydana gelen radikal R[•] ile gösterilirse,



reaksiyonu, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikalın meydana geldiğini belirtir. Başlama reaksiyonu, R[•] radikaline ilk monomer molekülünün katılması ile, zincir başlatıcı M₁[•] radikalinin oluşmasını sağlar. Burada M bir monomer molekülünü gösterir.



- **İlerleme**

Bu basamak başlama adımı türemiŐ olan aktif radikallere monomer ünitelerinin artarda katılmasını kapsar. Böylece başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılması ile büyür.

İlerleme reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirlerin büyümesi, aŐağdaki gibidir:



Zincirin büyümesine ve yüksek polimerin oluŐmasına yol aŐan ilerleme reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler.

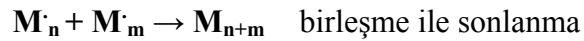
- Sonlanma

Bu adımda ise büyüyen zincir ucunun aktivitesi sona erdirilir. Başka bir deyişle büyümekte olan polimer zincirinin çoğalmasında bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron-çiftli bir kovalent bağ oluŐturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi şeklinde ortaya çıkar.

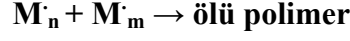
Sonlanma basamağı iki temel şekilde olabilir:

- Birleşme ile sonlanma; aktif u  içeren iki zincir taŐıyıcı molekülün kovalent bağ oluşumu ile birbiriyle birleşmesi şeklinde oluşur.
- Orantısız sonlanma (Disproporsiyonlanma); aktif u  içeren iki zincir taŐıyıcı molekülün birinden diğere hidrojen transferi reaksiyonu ile doymuş u  ve doymamıŐ u  içeren iki polimer molekülünün meydana gelmesidir.

Sonlanma reaksiyonları genel olarak,



reaksiyon denklemleri ile gösterilir. Burada, birleşme ile sonlanma reaksiyonunun hız Sonlanma basamağı, toplu olarak aşağıdaki gibi belirtilebilir:



Burada ölü polimer terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini göstermektedir.

2.3.2. Kopolimerizasyon

Kopolimerler iki veya daha fazla monomerin birlikte polimerleşmesiyle oluşan daha kompleks yapılardır. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerler genellikle homopolimerlerin bir çok istenilen özelliklerini aynı polimer molekülünde toplamak amacıyla üretilirler. Kopolimerler genelde vinil gruplu monomerlerden serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemine göre elde edildiği gibi basamaklı polimerizasyona göre de elde edilebilmektedirler [1].

Monomerlerin dizilişlerine bağlı olarak rastgele (random), düzgün dizilişli (alternating)/ard arda/ardışık , blok, aşı (graft) kopolimerleri olmak üzere dört tipte olabilirler. Genelde rastgele (random) ve kopolimerler kendilerini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasında özelliklere sahiplerken, blok ve graft kopolimerler homopolimerlerinin her ikisinin özelliklerini de gösterirler. Çünkü onların segmentleri polimer zinciri boyunca düzensiz olarak yerleşmiş olup kopolimerler düzenli bir şekle sahip değildir. Bu nedenle de; pekçok kopolimer amorf yapıdadırlar.

Kopolimerlerin bileşiminde en önemli etkenlerden birisi de kendini oluşturan monomerlerin reaktivite oranlarıdır. Monomerlerin reaktivite oranlarının birbirine eşit ve değer 1 e yakın olması durumunda rastgele polimer yapısı veya ideal kopolimerizasyon meydana gelir. Burada polimerizasyonun her aşamasında kopolimer içerisinde monomerlerin her ikisi de aynı oranda bulunurlar. Monomerlerin reaktivite oranlarının sıfıra çok yakın olması durumunda ardışık yapının, birden çok büyük olması durumunda ise blok kopolimerlerin veya reaktivite oranlarının çok büyük olması durumunda ise her iki monomerin homopolimerlerinin oluşması beklenir. Monomerlerden birisinin reaktivite oranının birden çok büyük diğerinin ise birden çok küçük olması durumunda öncelikle büyük olanın homopolimerinin oluşması ardından

diğerinin homopolimerinin oluşması söz konusudur. Monomerlerin reaktivite oranlarının çarpımı bire eşitse, reaktivite oranı büyük olan oluşan kopolimerde iki kat daha fazla yer alır.

Yukarıdaki örneklerden de görüldüğü gibi kopolimerlerin bileşimi, monomerlerin derişim oranlarına, reaktivite oranlarının sayısal değerlerine son derece bağlıdır. Kopolimer bileşiminin sabit tutulabilmesi için monomer derişim oranlarının da polimerizasyon süresince sabit tutulması gerekmektedir. Reaksiyon ortamına hızlı harcanan monomer sürekli beslenerek kopolimer bileşiminin belli bir değerde kalması sağlanabilir.

2.3.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır.

Emülsiyon polimerizasyonu tekniği, özellikle sentetik kauçukların polimerizasyonuna yatkındır ve ilk kez 1927 de butadien, hidrojen peroksit kullanılarak bu yöntemle polimerleştirilmiştir [2]. Stiren-butadien kauçuğu 1940 larda emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiş [3], daha sonraları polikloropren [4], poli(metil metakrilat) [5], polistiren [6], poli(vinil klorür) [7], poli(vinil asetat) [8] homopolimerlerinin ve akrilonitril, stiren, butadien kopolimerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile üretimleri gerçekleştirilmiştir [9].

Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu önemli iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek ortalama molekül ağırlıklı polimer eldesidir. Ayrıca,

- ısı aktarımının kolaylığı
- viskozitenin düşüklüğü
- sıcaklık kontrolünün kolaylığı
- organik çözücü kullanılmaması
- ürünün doğrudan kaplama, yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilmesi

- kütle ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olması gibi yararları vardır. Ancak polimerden misel yapıcının uzaklaştırılması zordur ve bu özellik emülsiyon polimerizasyonu için önemli bir dezavantajdır.

2.3.3.1. Emülsiyon Polimerizasyonu Aşamaları

Emülsiyon polimerizasyonu ortamında bulunan temel maddeler; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcıdır. Misel yapıcılar, bir ucu hidrofilik, diğer ucu hidrofobik karakterde moleküller olan yüzey aktif maddelerdir.

Emülsiyon polimerizasyonu başlangıcında misel yapıcı ve su karıştırılır. Karışımda misel yapıcı moleküllerin bir kısmı suda çözünürken, önemli bir kısmı bir araya toplanarak küresel miseller oluştururlar. Misellerde, misel yapıcı moleküllerinin apolar uçları misel merkeze, polar uçları misel yüzeyine doğru yönelmiştir. Misel çapları 10^{-3} - 10^{-4} μm , 1 mL karışım içerisindeki sayıları ise 10^{18} dolayındadır.

Su içerisinde misellerin oluşabilmesi için misel yapıcı derişiminin kritik misel derişimi adı verilen bir değeri geçmesi gerekir, daha düşük derişimlerde misel yapıcı molekülleri su içerisinde dağılırlar.

Su içerisinde miseller oluşuktan sonra ortama karıştırılarak monomer katılır. Monomer molekülleri polimerizasyon ortamında aşağıda verilen üç farklı düzende dağılırlar.

- Bir kısmı suda çözünür
- Bir kısmı bazı misellerin içerisine girer ve onları şişirir (toplam monomerin yaklaşık %1'i)
- Büyük bölümü iri monomer damlaları halinde suda dağılır.

Su içerisindeki monomer damlalarının çapları karıştırma hızına bağlıdır ve genelde 1-10 μm arasında değişir, sayıları ise 1 mL başına 10^{10} - 10^{11} kadardır. Damlaların yüzeylerinde absorplanmış misel yapıcı molekülleri bulunur.

Polimerizasyonun bu aşamasında ($t=0$) ortamda,

- su
- monomer damlaları
- suda çözülmüş misel yapıcı molekülleri
- suda çözülmüş çok az sayıda monomer molekülü
- misel yapıcı moleküllerinin oluşturduğu miseller
- monomer moleküllerinin bulunduğu miseller

vardır (başlatıcı yoktur).

I. aşama (dönüşüm %2-15): Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar suda çözünen türdedirler. Bu nedenle ilk radikallerin oluştuğu yer su fazıdır. Radikallerin su ortamında başlatacağı polimerizasyon, suda az sayıda çözülmüş monomer bulunduğundan önemsizdir (stirenin sudaki çözünürlüğü %0.4 dolayındadır). Monomer damlalarında da polimerizasyon gözlenmez. Su fazında oluşan radikaller, büyük yüzey/hacim oranına sahip monomer moleküllerinin bulunduğu miseller içerisine difüzlenererek polimerizasyonu başlatırlar (aktif misel).

Aktif misellerde bulunan monomer moleküllerinin sayısı polimerizasyon ilerledikçe azalır. Bu azalma, su fazında çözülmüş olan az sayıdaki monomer moleküllerinin aktif miseller içine girmesi ile karşılanır. Su fazında çözülmüş monomer derişimindeki azalma ise monomer damlalarından su fazına geçen monomer molekülleri tarafından korunur. Sonuçta, suda çözülmüş monomer dengesi bozulmaz.

Polimerizasyon ilerledikçe aktif miseller irileşir ve su fazına monomer molekülleri besleyen monomer damlaları küçülür. İrileşen aktif misellerin kararlılığı, su fazında az sayıda çözülmüş halde bulunan misel yapıcı moleküllerinin aktif misellerin yüzeyine absorpsiyonu ile sağlanır. Çözeltide azalan misel yapıcı derişimi ise, içerisinde monomer bulunmayan misellerden su fazına geçen misel molekülleri ile denge değerinde tutulur.

Dönüşüm oranının %2-15 düzeyine geldiğinde ortamda,

- su
- küçülmekte olan monomer damlaları
- suda çözülmüş misel yapıcı molekülleri

- suda çözülmüş az sayıda monomer molekülü
- misel yapıcı moleküllerinin oluşturduğu miseller
- monomer moleküllerinin bulunduğu miseller
- polimerizasyonun ilerlediği büyüyen aktif miseller
- su fazında serbest radikaller

bulunur.

II. aşama (dönüşüm %15-60): Büyümelerini sürdüren aktif miselleri kararlı halde tutabilmek için daha fazla sayıda misel yapıcı molekülü gereklidir. Bu nedenle aktif miseller belli bir büyüklüğe ulaştığında su ortamında çözülmüş serbest misel yapıcı molekülleri ve misel yapıcıların oluşturduğu misellerdeki moleküllerin tamamı aktif miseller üzerinde absorplanır (%10-20 dönüşümlerde). Benzer şekilde zamanla su fazına sürekli monomer besleyen monomer damlalarının sayısı da azalır ve dönüşüm %60 dolayına geldiğinde ortamda monomer damlası da kalmaz. Monomer damlalarının yok olduğu bu aşamada emülsiyon polimerizasyonu ortamında,

- su
- polimerizasyonun ilerlediği büyüyen aktif miseller
- su fazında serbest radikaller

vardır.

Aktif misellerin çapı 5 µm dolayına ulaştığında içlerindeki polimer miktarı önemli oranda artar ve bu hali ile misellere polimer taneciği adı verilir.

III. aşama (dönüşüm %60-100): Son aşama, su fazında monomer damlalarının kalmadığı andır. Aktif miseller içerisine yeni monomer molekülleri beslenemez, ancak aktif miseller içerisinde bulunan monomerler polimerizasyonu bir süre daha devam ettirir. Monomer derişimi zamanla azalacağından polimerizasyon hızı düşer ve aktif misel içerisinde monomer molekülü kalmadığında polimerizasyon sonlanır. Polimerizasyon tamamlandığı anda ortamda,

- su
- misel yapıcı molekülleri tarafından sarılmış polimer tanecikleri
- su fazında serbest radikaller

bulunur.

Emülsiyon polimerizasyonunda elde edilen polimer taneciklerinin boyutu 0,05-0,3 μm dolayındadır. Bu değer, başlangıçtaki misel ve monomer damlası boyutları arasındadır.

Polimer taneciklerinin boyutu misel yapıcı derişiminden etkilenir. Misel yapıcı derişiminin arttırılması daha fazla ve küçük misel oluşumuna yol açacağından elde edilecek polimer tanecikleri küçülür. Başlatıcı derişiminin azaltılması ise aktif miseller içerisine girecek serbest radikal sayısını azaltır ve sonlanma tepkimelerini yavaşlatır. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunda çözelti ve kütle polimerizasyonlarının tersine başlatıcı derişimindeki azalma polimerizasyon hızını arttırır.

Emülsiyon polimerizasyonunun hızı yukarıda ayrıntıları verilen her bir aşamada farklıdır. I. Aşamada su fazında oluşan radikallerin, monomer molekülleri içerisine difüzyonu gerçekleşir ve radikal difüzyonundaki artışa bağlı olarak hız artar. II. Aşamada miseller içerisindeki radikal ve su fazındaki radikallerin derişimi denge konumuna ulaşır ve polimerizasyon belli bir hızla devam eder. III. Aşamada monomer damlaları dağıldığından, aktif misellerin içerisine monomer beslenemez ve aktif miseller içerisindeki monomer miktarı azalmaya başlar, hız sürekli azalır. Aktif miseller içerisindeki monomerler tamamen yok olunca polimerizasyon durur.

Misel yapıcı moleküller genelde anyonik ve iyonik olmayan türdendirler. Alkil sülfatlar, alkil aril sülfonatlar ve fosfatlar sık kullanılan anyonik misel yapıcılarıdır. İyonik olmayan anyonik misel yapıcılara hidroksietil selüloz, poli(vinil alkol) ve poli(etilen oksit) türevleri örneklerdir. Misel yapıcılarda aşağıdaki özellikler aranır.

- monomer ve su fazı arasında (daha sonra polimer taneciğı ve su fazı arasında) kararlı bir emülsiyon oluşturmalıdır
- başlama ve büyüme hızlarını düşürmemelidir
- emülsiyon yapıcılar polimer içerisinde kalır, bu nedenle polimer özelliklerini etkilememelidir.

Emülsiyon sisteminde başlatıcı olarak suda çözünen, serbest radikal üretici bileşikler kullanılır. Serbest radikallerin üretimi için iki yol bulunur:

1. Başlatıcının termal olarak parçalanması
2. Bir redoks sisteminde serbest radikal oluşması

Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikal verirler. Peroksisülfat tuzları da bu amaçla kullanılabilir ancak, bu tür kararsız bileşiklerin parçalanmasında, serbest radikal üretimini çoğaltmak için emülsiyon sisteminin sıcaklığını yükseltmek gerekir. Peroksit bileşikleri kuvvetli yükseltgen maddelerdir.

Redoks sistemleri ile düşük sıcaklıklarda serbest radikal üretimi sağlanır. SBR-Kauçuğu üretiminde, önceleri peroksidisülfatlarla 50°C da yapılan emülsiyon polimerizasyonu, demir-hidroperoksit redoks sistemlerinin kullanılması ile, polimerizasyon hızını düşürmeksizin 5°C da yapılmaktadır.

Bir emülsiyon sisteminde emülsiyon yapıcı maddenin seçimi, polimerizasyon yolunu etkilemesi bakımından büyük önem taşır. Emülsiyon yapıcı madde önce, monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyonun oluşmasını sağlamalıdır. Daha sonra ileri aşamada oluşan polimer tanecikleri de kararlı bir emülsiyon sistemi vermelidir. Ayrıca başlatıcının işlevini ve çoğalma reaksiyonunu ters yönde etkilememelidir. Emülsiyon yapıcı maddenin kalıntısı, polimerizasyon ürününden ayıramadığı için, polimerin özelliklerini bozmamalıdır. Emülsiyon sistemlerinde çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılmaktadır. Hidrofilik grupların etkilerine göre, anyonik, katyonik, amfoter ve noniyonik yüzey aktif maddeler kullanılabilir. Katyonik emülsiyon yapıcıların birçoğu başlatıcı sistemini ters yönde etkilemektedir. Anyonik yüzey aktif maddeler arasında alkil sülfatlar, alkilaril sülfonatlar ve fosfatlar bulunur. Bunların çoğu, sodyum lauril sülfat gibi sabunlardır. Noniyonik yüzey aktif maddeler ise, polialkollerin esterleri olup, poli(vinil alkol), poli(etilen oksit) türevleridir.

2.4. SU ESASLI AKRİLİK EMÜLSİYONLARIN ELDESİNE AİT YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yapılan kaynak araştırmalarında, su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların elde edilmesine ait çalışmalar ve bunların başlıca ayakkabı boyaları ve diğer bakım ürünlerinde kullanılabilirliğine ait çalışmaların olup olmadığı incelenmiştir. Bu çalışmalarda emülsiyon polimerizasyonu yönteminin kullanımı, akrilik monomerlerin, başlatıcıların, yüzey aktif maddelerin ve diğer katkı maddelerinin

reaksiyonları ne derece etkilediği, reaksiyon sisteminin ve çalışma şartlarının, elde edilen emülsiyonların fiziksel ve kimyasal yapılarına olumlu etkileri değerlendirilmiştir. Ayrıca elde edilen su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer emülsiyonların, çeşitli boyalarda (icephe/dış cephe) ve kaplama ürünlerindeki performansı ve boyaların uygulama alanları incelenmiştir.

Parouti ve diğ. [10], MMA/BA/AA terpolimerizasyonu ile elde edilen emülsiyonların özelliklerini değerlendirerek, polimerizasyon sıcaklığının anyonik yüzey aktif madde ve başlatıcı konsantrasyonunun, polimerizasyon hızı, ortalama partikül boyutu, kopolimer kompozisyonu ve camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkilerini incelemişlerdir.

Esser ve diğ. [11], emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen su esaslı yüzey kaplama ürünlerinin uygulama alanlarını, film oluşturma ve kuruma özelliklerini araştırmışlardır.

Naghash ve diğ. [12], silikon katkılı vinil asetat-akrilik emülsiyon kopolimerlerinin sentezini gerçekleştirerek, FTIR ve DSC analizleri ile yapılarını aydınlatmışlardır.

Piirma [13], Gilbert [14], Asua [15], Lovell ve M. S. El-Aasser [16], 1982-1997 yılları arasında yaptıkları farklı çalışmalarda, emülsiyon polimerizasyonu yöntemini kullanarak, su esaslı emülsiyonlar elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda kullanılan yüzey aktif maddelerin, elde edilen emülsiyonların performansını olumlu yönde etkilediğini açıklamışlar ve emülsiyonlara uygulanan pH, katı madde miktarı gibi standart testlerin sonuçlarını değerlendirmişlerdir.

Mizutani ve diğ. [17], i ve dış cephe boyalarında kullanılan silika katkılı nano-kompozit emülsiyonların yapılarını, evre şartları açısından değerlendirmişlerdir.

Ayrıca, Goldschmidh ve Streitberger [18], boya filmlerinde istenilen ve önemli kriterler olan sertlik, esneklik, stabilite, su geçirmezlik ve çözücü, yağ ve leke direnci değerleri için en uygun monomer seçimi incelemişlerdir.

Yaklaşık son 15 yılda yapılan kaynak araştırmasında, çalışmamızda üretimleri gerçekleştirilen su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonlar kullanılarak sıvı ayakkabı boyalarının üretilmesine, standart yöntemlere göre özelliklerinin belirlenmesine, yapay ve doğal derilerde kullanılabilirliklerinin araştırılmasına ait ve diğer su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonlar kullanılarak da sıvı ayakkabı boyalarının üretilmesine ait hiç bir bilimsel araştırmayı içeren çalışmaya rastlanmamıştır.

2.5. DOĞAL VE YAPAY AYAKKABI DERİLERİ

Deriler, yapıları bakımından doğal ve yapay olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Her iki grupta da döşemelik, giyimlik, ayakkabılık, çantalık, astarlık ve aksesuar yapımına uygun olabilecek çeşitler bulunmaktadır.

Doğal derilerden elde edilen ayakkabılar için kullanılan yüzlük deriler, kaynaklarına göre sınıflandırılır [19]. Örneğin, glase oğlak derisinden yapılır. Çok ince ve yumuşak tutumlu bir deri çeşididir. Kuzu derisinden de yapılanları vardır. Bunlar daha kalın ve dayanıksızdır. Rugan, küçükbaş hayvan derilerinden elde edilir. Parlaklığı, yumuşaklığı ve suyu geçirmemesi en önemli özelliğidir. Moraken, küçükbaş hayvan derisinden, bilhassa keçi derisine krom veya tanen sepisi yapılmasıyla elde edilir. Yüzeyinin taneli görünüşü en önemli özelliğidir. Vidala ise ağır, orta ve hafif sığır derileri ile dana ve at derilerinin krom tuzlarıyla sepilenmesinden elde olunan ve sırça tarafından finisaj görmüş, türlü renklerde ve yumuşak tutumlu derilerdir. Erkek ayakkabı yüzleri ve spor çantaları yapımında kullanılır.

Vaketa, orta ve hafif ham sığır derilerinin (dana, manda vs.) bitkisel tanenler ve diğer organik debağlayıcıların tek başına veya birlikte kullanılarak sepilenmesinden sonra yapılanmak ve sırça perdahlanmak suretiyle elde olunan, doğal renkte veya sırçadan sonra boyanmış yumuşak tutumlu derilerdir. Çatlamaz ve su geçirmez. Bu nedenle en uygun kullanım yeri, botlar ve asker postalarıdır. Kösele ve gön ise, sığır ve manda ham derilerinin, sepilme işleminden sonra elde edilen sert, sıkı tutumlu ve doğal renkte derilerdir. Kanat, vardalık, sabunlu, kayışlı ve kromlu kösele çeşitleri bulunmaktadır. Sahtiyen keçi derisinden yapılan doğal renkli veya boyanmış yumuşak derilerdir.

Yüzlük keçi deriler ise, ham keçi derilerinin sepileme işleminden elde edilen, finisaj görmüş ve türlü renklere boyanmış, yumuşak tutumlu yüzlük derilerdir.

Yapay derilerden elde edilen ayakkabılar için kullanılan yüzlük deriler ise, endüstride en çok PVC, PU gibi polimerlerden elde edilmektedir. Yüzlük derilerde istenilen et kalınlığına göre, üretimleri sırasında bıçak ayarlaması yapılarak kalınlıkları ayarlanır. Üst yüzey kısımları ise, desenli kağıtlardan desen transferi veya desenli silindirlerden sıcak baskı yöntemi ile biçimlendirilir. Ayrıca, yapay derilerin yüzey kısımlarına çeşitli finisaj işlemleri ve boyama yapılarak, mamül deri, istenilen yumuşaklıkta ve renklere elde edilir.

Çalışmamızın amacı su esaslı yeni akrilik emülsiyonların hazırlanması, yapılarının aydınlatılması, standart test yöntemlerine göre bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi bunların uygun özellikte olanlarından sıvı ayakkabı boyalarının üretilmesi, standart test yöntemlerine göre bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve bu boyaların doğal ve yapay derilerde kullanılabilirliğinin incelenmesidir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME-KİMYASAL MADDELER

3.1.1. Su Esaslı Akriklik Kopolimer/Terpolimer Emülsiyonu Oluşturmak İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

Monomer bileşikleri; Etil Akrlat (EA), Metil Metakrilat (MMA), Akrlil Amid (AAM), Stiren (St) ve Metakrilik Asit (MA) Merck ürünü “purum”, Butil Akrlat (BA), 2- Hidroksi Etil Metakrilat (2-HEMA) Aldrich ürünü, olup reaksiyonlarda kullanılmadan önce vakum altında döner buharlaştırıcı sistemde taze destillenerek kullanılmıştır. Emülgatörler ise; noniyonik emülgatörler Emülgatör 2106 Clariant ürünü, Nonil Fenol 10 (NP-10) Dow Corning ürünü, anyonik emülgatör Hostapur SAS 30 Clariant ürünüdür. Başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfat Merck ürünü, potasyum persülfat BioChemica Ultra, Fluka ürünü, sodyum bisülfat ACS reagent, Merck ürünüdür. Tampon bileşiği olarak ise Merck ürünü sodyum karbonat kullanılmıştır. Emülsiyonlardan polimer elde edilmesinde Merck ürünü Sodyum Klorür kullanılmıştır. Tüm reaksiyonlarda kullanılan su, destile sudur.

3.1.2. Vaks Emülsiyonu Eldesi İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

Vaks emülsiyonu eldesi için; Ortal ürünü Carnuba Vaks, Völpe ürünleri ester vaks Waradur ESL ve asit vaks Waradur S, BASF ürünleri polietilen oksit vaks Luwax OA Pastillen ve N-N Dietil Etanol Amin (DEEA), Clariant ürünü noniyonik emülgatör Emülgatör 2106, İldeş Kimya ürünü ester kolofon reçine İlrez 200 ve tampon bileşiği olarak ise Merck ürünü saf sodyum karbonat kullanılmıştır. Vaks emülsiyonu için kullanılan su, destile sudur.

3.1.3. Sıvı Ayakkabı Boyası Eldesi İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

Su esaslı kopolimer / terpolimer emülsiyonu ve vaks emülsiyonu olarak bu çalışmada sentezlenen kopolimer ürünler kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak Clariant ürünü Tri Butoksi Etil Fosfat, köpük kesici olarak Cognis ürünü Napco NXZ, küf ve bakteri önleyici olarak Bode ürünü Bodoxin-TX, donma önleyici olarak Shell ürünü monoetilen glikol (MEG), renklendirici olarak Aykim Kimya ürünü Color Mix 725 kullanılmıştır. Tüm sıvı ayakkabı boya eldesi için destile su kullanılmıştır.

3.1.4. Sıvı Ayakkabı Boyası Uygulama Testlerinde Kullanılan Deri Çeşitleri

Uygulama testlerinde, doğal ve yapay deriler kullanılmıştır. Doğal deri olarak, TS 8541 EN ISO 5403 e uygun, dolap boyalı, et kalınlığı 1.4 mm ile 1.6 mm arasında olan, manda derisinden oluşturulmuş yüzlük ayakkabı derisi kullanılmıştır. Yapay deri olarak ise, Flokser Group Suni Deri fabrikasına ait, PVC den üretilmiş, et kalınlığı 0.9 mm ile 1.2 mm arasında olan ve ince desen baskılı deri kullanılmıştır.

3.2. CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.2.1. Su Esaslı Akrilik Kopolimer/Terpolimer İçeren Emülsiyonların Elde Edilmesi Yöntemi ve Reaksiyon Sistemi

Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların üretimi ısı kontrollü su banyosu içerisine yerleştirilmiş 5 boyunlu 250 mL lik cam reaksiyon sisteminde gerçekleştirildi. Reaksiyon sisteminde orta boyunda ayarlanabilir hızda karıştırma sağlayabilen mekanik karıştırıcı, diğer boyunlarda geri soğutucu, termometre, gaz geçirme sistemi, monomer ve başlatıcı besleme sistemleri bulunmaktadır.

Reaksiyonlar 80 ± 1 °C da azot gaz akımı altında ham maddelerin kademeli olarak reaktöre ilave edilmesi şeklinde yürütüldü. Akrilik emülsiyonların üretimi serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre ve emülsiyon polimerizasyonu tekniği ile gerçekleştirildi. Monomer olarak akrilik esaslı alifatik yapıdaki (EA), (BA), (MMA), (AAm), (2-HEMA) kullanıldı. Bir emülsiyonun hazırlanmasında ise, etkisini incelemek amacıyla akrilik monomerlerle birlikte aromatik yapıdaki vinil gruplu monomer olan St monomeri kullanıldı.

Emülgatör olarak ise etkilerini incelemek amacıyla iki farklı yapıda noniyonik ve anyonik emülgatörler kullanıldı. Klasik emülsiyon polimerizasyonu başlatıcılarından olan amonyum persülfat başlatıcı olarak, sodyum karbonat ise tampon bileşiği olarak kullanıldı. Reaksiyon şarjında ham madde miktarları ağırlıkça kısım olarak; toplam monomer 39.78, su 59.96, başlatıcı 0.04, emülgatör 0.16, tampon ise 0.06 şeklinde kullanıldı. Monomerlerin tümü reaksiyondan önce vakum altında çalışan döner buharlaştırıcı sistemde taze destillenerek kullanıldı. Reaksiyonlarda kullanılan destile su ise vakum altında oksijeni giderildikten sonra reaktöre ilave edildi.

3.2.1.1. Emülsiyonlardan Kopolimerleri Ayrılması

Yukarıda 3.2.1 de üretimi verilen emülsiyonlardan likid ayakkabı boyası hazırlamak için kullanılanların kopolimerleri FTIR ve DSC analizleri için doymuş tuz çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Takiben süzüldü ve destile suyla süzüntüde klorür kontrolü yapılarak, klorür kalmayınca kadar yıkandı. Katı kopolimerler vakum etüvünde 35°C da kurutuldu.

3.2.2. Vaks Emülsiyonu Hazırlama Yöntemi

Vaks emülsiyonları iki şekilde hazırlanmaktadır.

- Water in Wax Yöntemi
- Wax in Water Yöntemi

Çalışmamızda, sanayide sıvı ayakkabı boyası üretiminde kullanılan bu iki yöntemden “Wax in Water Yöntemi” kullanıldı. Doğal ve sentetik vaks karışımı, emülgatör ve DEEA varlığında, destile suya belirli sıcaklık şartlarında ilave edilerek emülsiyon oluşturuldu. Uygun emülsiyonun eldesi için su kısmına sodyum karbonat ve modifiye kolofon reçine (dibazik asit esteri) ilavesi de yapıldı. Emülsiyonda ağırlıkça %80 destile su ve %20 ise yukarıda belirtilen vaks karışımı ve diğer katkı maddeleri kullanıldı. Uygulanan sıcaklık şartları aşağıda açıklanmıştır.

- a) 250 mL lik cam beherde, emülgatör ve vaks karışımı 105°C a kadar karıştırılarak eritildi,
- b) Emülgatör ve vaks karışımına amin ilavesi, 105°C da yapıldı ve karıştırıldı,

- c) Aminli vaks karışımı 120°C a kadar karıştırılarak ısıtıldı,
- d) 250 mL lik ikinci cam beherde destile suya, 40 °C da sodyum karbonat, 60 °C da reçine katılarak çözelti 90°C a karıştırılarak ısıtıldı,
- e) c ve d sıcaklıkları aminli vaks karışımını, reçine çözeltisine ilave etme sıcaklıklarıdır.
- f) Erimiş ve amini ilave edilmiş olan vaks karışımı, reçine çözeltisine aktarılarak 15 dakika karıştırıldı,
- g) Şok soğutma sıcaklığı 25°C olacak şekilde vaks emülsiyonu eşanjörden geçirildi,
- h) 25°C a soğutulan vaks emülsiyonu, sıvı ayakkabı boyası eldesi aşamasına kadar kapalı bir kapta saklandı.

Prosesteki şok soğutma yöntemi, vaks emülsiyonunun parlaklık değerini olumlu yönde etkilemektedir. Şok soğutma yapılmadan elde edilen vaks emülsiyonlarında parlaklık değerleri oldukça düşük sonuçlar vermektedir.

3.2.3. Sıvı Ayakkabı Boyası Üretim Yöntemi

250 mL lik bir cam behere, bir önceki aşamada oluşturulan vaks emülsiyonundan ağırlıkça %67 oranında alınarak karıştırmaya başlandı. Takiben çalışmamızda hazırlanan akrilik emülsiyondan %3 ve nihai boyada istenilen özelliklere göre, %30 katkı maddeleri (Color Mix 725 pigment pasta, Napco NXZ köpük kesici, MEG, küf ve mantar önleyici Bodoxin TX, plastikleştirici ve yüzey düzenleyici tri butoksi etil fosfat), oda sıcaklığında vaks emülsiyonuna karıştırılarak ilave edildi.

Katkı maddeleri vaks emülsiyonuna, destile su, pigment pasta, MEG, tri bütoksi etil fosfat, akrilik emülsiyonu, köpük kesici, esans ve küf-mantar önleyici sırasına göre ve karıştırılarak katıldı. Tüm ilavelerden sonra 30 dakika süre ile karıştırıldı. Bu şekilde belirli bir sıralama yöntemi ile elde edilen sıvı ayakkabı boyası homojen halde elde edildi. Ürünler testler için kapalı kapta saklandı.

3.2.4. Su Esaslı Akrilik Kopolimer/Terpolimer İçeren Emülsiyonlara Uygulanan Testler ve Kullanılan Cihazlar

Doğrudan emülsiyonlara uygulanan testler başlıca pH, viskozite, minimum film oluşturma sıcaklığı (MFFT), serbest monomer miktarı ve katı madde miktarı tayinleridir.

3.2.4.1. pH Tayini

Emülsiyonlara ait pH değerleri ölçümlerinde [20], Çığır Kimya San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge laboratuvarına ait WTW pH 526 marka pH metre kullanıldı. Ölçümler 25°C da 25 mL lik emülsiyon örneklerinde yapıldı.

3.2.4.2. Viskozite Tayini

Emülsiyonlara ait viskozite değerleri ölçümlerinde [21], Çığır Kimya San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge laboratuvarına ait Brookfield RVT döner viskozimetresi kullanıldı.

Emülsiyonlardan alınan 100 mL lik numunelerin viskozite değerleri, viskozimetrede, 20 RPM hızla dönen RV1 çubuğu kullanılarak 25°C da saptandı.

3.2.4.3. Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı (MFFT) Tayini

Emülsiyonlara ait minimum film oluşturma sıcaklık değerleri ölçümlerinde [22], Clariant firması Ar-Ge laboratuvarına ait Rhopoint / wp / unit marka cihaz kullanıldı.

Öncelikle emülsiyonlardan alınan 20 mL lik numunelerle, cihazın metal plakalı yüzeyine, 70 mikrometrelik aplikatör kullanılarak ince film çekildi. Takiben metal plaka ısıtma bölümü devreye alınarak, 90 numaralı çubuk vasıtasıyla, emülsiyonların ilk kuruma sıcaklık değerleri, minimum film oluşturma sıcaklıkları olarak kaydedildi.

3.2.4.4. Serbest Monomer Miktarı (SMM) Tayini

Emülsiyonlara ait serbest monomer miktarı tayininde [23], Clariant firması Ar-Ge laboratuvarına ait, Perkin Elmer marka, serbest monomer tayin cihazı kullanıldı.

Öncelikle emülsiyondan alınan 1 mL lik numune, cihazın örnek uygulama haznesine yerleştirildi. Takiben, monomerlerin ilk değerleri ile karşılaştırma yapabilmek için cihazın Clarius 500 programı devreye alındı. Karşılaştırma işlemi tamamlandıktan sonra cihaz ekranında görülen, emülsiyon içerisinde bulunan serbest monomer miktarları okunarak kaydedildi.

3.2.4.5. Katı Madde Miktarı Tayini

Emülsiyonlara ait katı madde miktarı ölçümlerinde [24], Çığır Kimya San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge laboratuvarına ait Ohaus marka nem tayin cihazı kullanıldı.

Öncelikle emülsiyondan alınan 1 g.lık numune, cihazın örnek uygulama haznesine yerleştirildi. Takiben, cihazın kapağı kapatılarak, sıcaklığın 105 °C a yükselmesi ve sabit kalması sağlandı. Nem kaybı işlemi tamamlandıktan sonra, cihaz ekranından yüzde katı madde miktarı değerleri kaydedildi.

3.2.5. Su Esaslı Akrilik Kopolimer/Terpolimerlere Uygulanan Testler ve Kullanılan Cihazlar

3.2.5.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizleri

Bu analizlerde çöktürülerek emülsiyondan ayrılmış kopolimerlerin/terpolimerlerin karakterizasyonu için, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanıldı. FTIR analizleri Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı laboratuvarına ait Digilab Excalibur-FTS 3000 MX model FT-IR cihazı ile gerçekleştirildi.

FTIR analizleri, örnek / KBr oranı 1/200 olacak şekilde seyreltilerek hazırlanmış tabletler kullanılarak, 400-2000 cm^{-1} dalga boyu aralığında kaydedildi.

3.2.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter DSC) Analizleri

Differential Scanning Calorimeter (DSC) analizleri [25] ile, polimerlerin camı geçiş sıcaklıkları T_g değerleri saptandı. Deneme 1, 3 ve 4 ürünü emülsiyonlardan çöktürülen kopolimerlerin DSC analizleri, Perkin Elmer Diamond DSC cihazında gerçekleştirildi.

Analizlerde uygulanan şartlar: 20 mg örnek miktarı ile, 20°C /dakika ısıtma hızı kullanılarak -20°C dan yaklaşık 100°C a kadar azot gazı akımı altında ısıtma şeklindedir. Deneme 8 ürünü emülsiyondan çöktürülen kopolimerin DSC analizi ise, Seteram 131 DSC cihazında 20 mg örnek miktarı ile, 20°C /dakika ısıtma hızı kullanılarak -20°C dan yaklaşık 100°C a kadar azot gazı akımı altında gerçekleştirildi.

3.2.6. Sıvı Ayakkabı Boyalarına Uygulanan Standart Testler ve Kullanılan Cihazlar

3.2.6.1. Kararlılık Tayini

Sıvı ayakkabı boyalarına uygulanan kararlılık tayini için, Çığır Kimya San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge laboratuvarına ait, sıcaklığı ayarlanabilen, Binder marka etüv kullanıldı ve tayin, TS 5556 standardına göre [26], iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi.

Plastik boya ambalajına koyulan, sıvı ayakkabı boyası (38 ± 2) °C da sabit tutulan etüve yerleştirildi ve 2 saat süreyle bekletildi. Bu sürenin sonunda ambalajın kapağı açılarak yaklaşık 45° eğilerek 1 dakika bekletildi. İşlem sonunda TS 5556 standardına göre sıvı ayakkabı boyasının kararlı olup olmadığı değerlendirildi.

Plastik boya ambalajına koyulan, sıvı ayakkabı boyası (5 ± 2) °C da sabit tutulan etüve yerleştirilmiş ve 2 saat süreyle bekletildi. Bu sürenin sonunda ambalajın kapağı açılarak yaklaşık 90° eğilerek 1 dakika bekletildi. İşlem sonunda TS 5556 standardına göre sıvı ayakkabı boyasının kararlı olup olmadığı değerlendirildi.

3.2.6.2. Parlaklık Derecesindeki Artışın Tayini

Boyanmış ve boyanmamış deri numuneleri parlaklıklarını ölçmek üzere TS 4318 EN ISO 2813 e uygun, Çığır Kimya San. Ve Tic. A.Ş. Ar-Ge laboratuvarına ait Dr. Lange parlaklık ölçme cihazı kullanıldı.

Deri numunelerini zımparalamak amacıyla TS 5878 e uygun P 180 sınıfı zımpara kağıdı kullanıldı. Boyama için kullanılacak doğal ve yapay deri numuneleri, bölüm 3.1.4. de belirtildiği gibi TS 8541 EN ISO 5403 ve TS 5556 standartlarına uygun olarak seçildi ve $120 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ boyutlarında hazırlandı.

Boyanmış ve boyanmamış, doğal ve yapay ayakkabı yüzlük deri numuneleri arasındaki farkın hesaplanması ile elde edilen sonuçlar TS 5556 standardına göre [26], değerlendirildi.

Doğal ve yapay deri numuneleri, sırça yüzeyi üzerinden zımpara kağıdı üzerine yatırılıp, bütün deri yüzeyini kaplamış 1 kg. lık bir yükü bastırılarak 30 kez ileri ve geri sürülerek parlaklık ölçme işlemine hazırlandı.

Hazırlanmış olan deri numunelerinin birine, TS 4318 EN ISO 2813'e göre 60° geliş açısı kullanılarak, orta kısımda yerleri işaretlenmiş dört farklı noktada parlaklık ölçümü yapıldı. Takiben bu dört ölçümün aritmetik ortalaması (PD₁) alındı.

Deri numunelerinin diğerinin yüzey kısmına, bir sünger ile, homojen bir dağılım sağlanacak şekilde, yaklaşık 0,25 g. boya uygulandı. Boyanın kuruması için 4 dakika beklendi. Aynı noktalarda tekrar parlaklık ölçümü yapıldı ve dört ölçümün aritmetik ortalaması (PD₂) alındı.

Parlaklık derecesindeki artış yüzdesi (% PDA), aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı:

$$\% \text{ PDA} = ((\text{PD}_2 - \text{PD}_1) / \text{PD}_1) \times 100 \quad (3.1.)$$

Burada;

PD₁: Boya uygulanmamış deri numunesinin ortalama parlaklık değeri,

PD₂: Boya uygulanmış deri numunesinin ortalama parlaklık değeridir,

Takiben bulunan değer TS 5556'ya uygun olup olmadığı değerlendirildi.

3.2.6.3. pH Tayini

Sıvı ayakkabı boyalarına ait pH tayininde de, yukarıda belirtildiği gibi Çığır Kimya San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge laboratuvarına ait WTW pH 526 marka pH metre kullanıldı.

Öncelikle, 5 g. sıvı ayakkabı boyası 0,01 g. hassasiyetle 250 mL lik behere tartıldı. Takiben karıştırılarak 100 mL destile su ilave edildi. Daha sonra kademeli olarak,

birinci aşamada tamamen çözününceye kadar 80°C a karıştırılarak ısıtıldı, ikinci aşamada ise 25°C a kadar soğutulması için bekletildi. Takiben süzgeç kağıdından süzülerek pH metrede ölçüm yapıldı.

Boya çözeltileri için pH metrede iki ölçüm yapıldı ve bu iki ölçümün aritmetik ortalaması sonuç olarak TS 5556 standardına göre [26], değerlendirildi.

3.2.6.4. Katı Madde Miktarı Tayini

Sıvı ayakkabı boyalarına ait katı madde miktarı ölçümlerinde de, yukarıda belirtildiği gibi Çığır Kimya San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge laboratuvarına ait Ohaus marka nem tayin cihazı kullanılmıştır.

Öncelikle sıvı ayakkabı boyasından alınan 1 g.lık numune, cihazın örnek uygulama haznesine yerleştirildi. Takiben, cihazın kapağı kapatılarak, sıcaklığı 105 °C a ulaştığında bu sıcaklıkta sabit kalacak şekilde ayarlandı. Nem kaybı işlemi tamamlandıktan sonra, cihaz ekranından yüzde katı madde miktarı değeri kaydedildi. Elde edilen değerler TS 5556 standardına göre [26], değerlendirildi.

3.2.6.5. Uygulanabilirlik Tayini

Uygulanabilirlik tayini için, hazırlanan sıvı ayakkabı boyaları ve bölüm 3.1.4. de belirtildiği gibi seçilen, standartlara uygun doğal ve yapay deri numuneleri kullanıldı.

Doğal ve yapay deri numunelerinin yüzey kısımlarına, hazırlanan sıvı ayakkabı boyası, sünger vasıtası ile sürüldü ve dört dakika sonra kuruması tamamlandığında boyanın homojen bir görünümde olup olmadığı kontrol edilerek TS 5556 standardına göre [26], değerlendirildi.

3.2.6.6. Kuruma Süresi Tayini

Sıvı ayakkabı boyası, 23 ± 2 °C da bir sünger ile doğal ve yapay deri numunesi yüzeyine uygulandı. Boyanın uygulandığı andan itibaren, bastırıldığında parmak izi kalmayınca kadar geçen süre kaydedildi. Bulunan sonucun TS 5556'ya [26], uygun olup olmadığı değerlendirildi.

3.2.6.7. Çatlamazlık Tayini

Çatlamazlık tayini için, hazırlanan sıvı ayakkabı boyları, TS 5878 e uygun P 180 sınıfı zımpara kağıdı ve bölüm 3.1.4. de belirtildiği gibi seçilen, standartlara uygun doğal ve yapay deri numuneleri kullanıldı.

Öncelikle doğal ve yapay deri numunelerinin yüzey kısımları zımpara kağıdı kullanılarak zımparalandı. Ardından zımparalanmış deri yüzeylerine, her boyama işleminden sonra dört dakika beklenerek, tüm yüzeye homojen bir dağılma sağlanacak şekilde 30 kez boya sürüldü. En son boyama işlemi yapıldıktan sonra deri 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Takiben deri numunesinin herhangi iki paralel kenarı birbirine değecek şekilde, önce bir yönde daha sonra diğer yönde büküldü. Her iki yönde tam bükülü halde iken gözle kontrol edilerek çatlama olup olmadığı TS 5556 standardına [26], göre değerlendirildi.

4. BULGULAR

4.1. SU ESASLI AKRİLİK KOPOLİMER/TERPOLİMER İÇEREN EMÜLSİYONLARIN ELDE EDİLMESİNE AİT DENEMELER

Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların elde edilmesi için yapılan ön denemelerin değerlendirilmesi sonunda toplam 11 adet deneme yapıldı.

4.1.1. Deneme 1

Reaktöre 44.97 g su, 0.16 g NP-10 noniyonik emülgatör ve 0.06 g sodyum karbonat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 5.97 g EA/12.89 g BA/20.92 g MMA dan oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.04 g amonyum persülfat / 14.99 g su dan oluşan başlatıcı çözeltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı çözeltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda emülsiyon haldeki reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve kapalı olarak analizler ve uygulamalar için saklandı.

4.1.2. Deneme 2

Reaktöre 44.97 g su, 0.16 g emülgatör 2106 noniyonik emülgatör ve 0.06 g sodyum karbonat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 5.97 g EA/12.89 g BA/20.92 g MMA dan oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.04 g amonyum persülfat / 14.99 g su dan oluşan başlatıcı çözeltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı çözeltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha

karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda emülsiyonun topaklanarak katılaşmış hale dönüştüğü görüldü. Reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve bu karışım için yapılabilecek analizler ve uygulamalar için kapalı olarak saklandı.

4.1.3. Deneme 3

Reaktöre 44.97 g su, 0.16 g HOSTAPUR SAS 30 anyonik emülgatör ve 0.06 g sodyum karbonat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 5.97 g EA/12.89 g BA/20.92 g MMA dan oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.04 g amonyum persülfat / 14.99 g su dan oluşan başlatıcı zltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı zltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda emülsiyon haldeki reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve kapalı olarak analizler ve uygulamalar için saklandı.

4.1.4. Deneme 4

Reaktöre 44.97 g su, 0.08 g NP-10 noniyonik emülgatör, 0.08 g HOSTAPUR SAS 30 anyonik emülgatör ve 0.06 g sodyum karbonat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 5.97 g EA/12.89 g BA/20.92 g MMA dan oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.04 g amonyum persülfat / 14.99 g su dan oluşan başlatıcı zltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı zltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda emülsiyon haldeki reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve kapalı olarak analizler ve uygulamalar için saklandı.

4.1.5. Deneme 5

Reaktöre 44.97 g su, 0.16 g NP-10 noniyonik emülgatör ve 0.06 g sodyum karbonat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 13 g EA/27 g BA dan oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.04 g amonyum persülfat / 14.99 g su dan oluşan başlatıcı çözeltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı çözeltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda emülsiyon haldeki reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve kapalı olarak analizler ve uygulamalar için saklandı.

4.1.6. Deneme 6

Reaktöre 44.97 g su, 0.16 g NP-10 noniyonik emülgatör ve 0.06 g sodyum karbonat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 27 g EA/13 g BA dan oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.04 g amonyum persülfat / 14.99 g su dan oluşan başlatıcı çözeltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı çözeltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda, elde edilen reaksiyon karışımının iki faz haline dönüştüğü görüldü. İki fazlı reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve bu karışım için yapılabilecek analizler ve uygulamalar için kapalı olarak saklandı.

4.1.7. Deneme 7

Reaktöre 44.97 g su, 0.16 g NP-10 noniyonik emülgatör ve 0.06 g sodyum karbonat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 6 g EA/17 g BA/17 g AAm den oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.04 g amonyum persülfat / 14.99 g su dan oluşan başlatıcı çözeltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve

bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı çözeltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımının topaklanarak katı hale dönüştüğü görüldü. Reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve kapalı olarak, bu katı haldeki karışım için yapılabilecek analizler ve uygulamalar için saklandı.

4.1.8. Deneme 8

Reaktöre 44.97 g su, 0.16 g NP-10 noniyonik emülgatör ve 0.06 g sodyum karbonat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 6 g EA/13 g BA/21 g Stiren den oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.04 g amonyum persülfat / 14.99 g su dan oluşan başlatıcı çözeltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı çözeltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda emülsiyon haldeki reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve kapalı olarak analizler ve uygulamalar için saklandı.

4.1.9. Deneme 9

Reaktöre 33.18 g su, 10.92 g HOSTAPUR SAS 30 aniyonik emülgatör ve 0.1 g sodyum bisülfat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 29.5 g EA/0.7 g MA/14.5 g MMA dan oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.1 g potasyum persülfat / 11 g su dan oluşan başlatıcı çözeltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı çözeltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımının topaklanarak katı hale dönüştüğü görüldü. Reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve kapalı olarak, bu katı haldeki karışım için yapılabilecek analizler ve uygulamalar için saklandı.

4.1.10. Deneme 10

Reaktöre 44.97 g su, 0.16 g NP-10 noniyonik emülgatör ve 0.06 g sodyum karbonat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 23 g 2-HEMA/17 g MMA dan oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.04 g amonyum persülfat / 14.99 g su dan oluşan başlatıcı çözeltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı çözeltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda, elde edilen reaksiyon karışımının iki faz haline dönüştüğü görüldü. İki fazlı reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve bu karışım için yapılabilecek analizler ve uygulamalar için kapalı olarak saklandı.

4.1.11. Deneme 11

Reaktöre 44.97 g su, 0.08 g NP-10 noniyonik emülgatör, 0.08 g HOSTAPUR SAS 30 anyonik emülgatör ve 0.06 g sodyum karbonat ilave edilerek azot gazı akımı altında karıştırılarak 80 °C a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 23 g 2-HEMA/17 g MMA dan oluşan monomer karışımının yaklaşık %10 u ve takiben 0.04 g amonyum persülfat / 14.99 g su dan oluşan başlatıcı çözeltisinin %10 u ilave edildi. İlaveleri takiben sıcaklıkta düşme meydana geldiği için tekrar 80 °C a ısıtıldı ve bu sıcaklıkta monomer karışımının ve başlatıcı çözeltisinin geriye kalan kısımları toplam 3 saat 20 dakikada bitecek şekilde aynı anda ve damla damla ilave edildi. İlavelerin tamamlanmasından sonra aynı sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda, elde edilen reaksiyon karışımının 2 saat sonra iki faz haline dönüştüğü görüldü. İki fazlı reaksiyon karışımı bir kap içerisine boşaltılarak soğutuldu ve bu karışım için yapılabilecek analizler ve uygulamalar için kapalı olarak saklandı.

4.2. VAKS EMÜLSİYONU ELDESİNE AİT DENEMELER

Bölüm 3.2.2 de ayrıntılı olarak belirtildiği şekilde “Wax in Water Yöntemi” kullanılarak vaks emülsiyonu elde edildi. Doğal vaks olarak carnauba vaks, sentetik vaks olarak

polietilen vaks Luwax OA Pastillen, emülgatör 2106 ve N-N Dietil Etanol Amin ve modifiye kolofon reçine olarak ise İlrez 200 (dibazik asit esteri) kullanıldı.

4.3. SU ESASLI LİKİT AYAKKABI BOYASI ELDESİNE AİT DENEMELER

Bölüm 3.2.3 de ayrıntılı olarak belirtildiği şekilde, bir önceki aşamada oluşturulan vaks emülsiyonundan ağırlıkça %67 ve çalışmamızda hazırlanan akrilik emülsiyonlardan %3 ve nihai boyada istenilen özelliklere göre toplamı %30 oranında olacak şekilde katkı maddeleri, oda sıcaklığında karıştırılarak su esaslı sıvı ayakkabı boyası elde edildi.

Çalışmamızda, üretimini yapmış olduğumuz akrilik polimer emülsiyonlarının özellikleri değerlendirildikten sonra, sıvı ayakkabı boyası üretimi için uygun olanlar Deneme1, 3, 4 ve 8 ürünü emülsiyonlar olarak belirlendi. Bu emülsiyonlar kullanılarak aşağıda verilen denemelere göre 4 adet sıvı ayakkabı boyası üretildi.

4.3.1. Deneme 12

Hazırlanan vaks emülsiyonundan ağırlıkça %67 ve Deneme1 ürünü emülsiyondan %3 ve karışım toplamı %30 olan katkı maddeleri oda sıcaklığında karıştırılarak, su esaslı sıvı ayakkabı boyası elde edildi.

Ürün, doğal ve yapay deriler üzerinde yapılacak testler için, plastik tüp ambalaj içerisinde, oda sıcaklığında kapalı olarak saklandı.

4.3.2. Deneme 13

Hazırlanan vaks emülsiyonundan ağırlıkça %67 ve Deneme 3 ürünü akrilik emülsiyondan %3 ve karışım toplamı %30 olan katkı maddeleri oda sıcaklığında karıştırılarak, su esaslı sıvı ayakkabı boyası elde edildi.

Ürün, doğal ve yapay deriler üzerinde yapılacak testler için, plastik tüp ambalaj içerisinde, oda sıcaklığında kapalı olarak saklandı.

4.3.3. Deneme 14

Hazırlanan vaks emülsiyonundan ağırlıkça %67 ve Deneme 4 ürünü akrilik emülsiyonundan %3 ve karışım toplamı %30 olan katkı maddeleri oda sıcaklığında karıştırılarak, su esaslı sıvı ayakkabı boyası elde edildi.

Ürün sıvı ayakkabı boyası, doğal ve yapay deriler üzerinde yapılacak testler için, plastik tüp ambalaj içerisinde, oda sıcaklığında kapalı olarak saklandı.

4.3.4. Deneme 15

Hazırlanan vaks emülsiyonundan ağırlıkça %67 ve Deneme 8 ürünü akrilik emülsiyonundan %3 ve karışım toplamı %30 olan katkı maddeleri oda sıcaklığında karıştırılarak, su bazlı sıvı ayakkabı boyası elde edildi.

Ürün sıvı ayakkabı boyası, doğal ve yapay deriler üzerinde yapılacak testler için, plastik tüp ambalaj içerisinde, oda sıcaklığında kapalı olarak saklandı.

4.4. SU ESASLI AKRİLİK KOPOLİMER/TERPOLİMER İÇEREN EMÜLSİYONLARA UYGULANAN TEST SONUÇLARI

Çalışmamızda elde edilen, su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren ve yapıları test edilmeye uygun emülsiyonlara pH, viskozite, minimum film oluşturma sıcaklığı (MFFT), serbest monomer miktarı ve katı madde miktarı testleri uygulandı. Karşılaştırma örneği (KÖ1) olarak Clariant ürünü Mowilith DM 772 [27] emülsiyonu kullanıldı.

4.4.1. pH Değerleri

Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonlara uygulanan, pH tayininde elde edilen sonuçlar, aşığıda Tablo 4.1 de gösterilmiştirtir.

Tablo 4.1: Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların pH değerleri

Deneme No	pH
1	8,00
2	8,00
3	8,20
4	8,10
5	8,10
6	8,50
7	8,00
8	8,30
9	8,20
10	8,20
11	8,70
KÖ1	8.50

4.4.2. Viskozite Değerleri

Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonlara uygulanan, viskozite tayininde elde edilen sonuçlar, aşağıda Tablo 4.2 de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların viskozite değerleri

Deneme No	Viskozite(mPa.s)
1	47
2	ölçülemedi
3	45
4	50
5	51
6	48
7	ölçülemedi
8	50
9	ölçülemedi
10	48
11	47
KÖ1	7000±3000

4.4.3. Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı (MFFT) Değerleri

Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların minimum film oluşturma sıcaklığı değerleri, aşağıda Tablo 4.3 de gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların MFFT değerleri

Deneme No	MFFT (°C)
1	25
2	lülemedi
3	26
4	12,5
5	ölçülemedi
6	ölçülemedi
7	ölçülemedi
8	ölçülemedi
9	ölçülemedi
10	ölçülemedi
11	lülemedi
KÖ1	12

4.4.4. Serbest Monomer Miktarı (SMM) Değerleri

Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların serbest monomer miktarları, aşağıda Tablo 4.4 de gösterilmiştir.

Tablo 4.4: Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların SMM değerleri

Deneme No	SMM (ppm)
1	BA: 698, EA: 538, MMA: 93
2	lülemedi
3	BA:7752, EA:2204, MMA:2577
4	BA: 336, EA:1822, MMA: 26
5	lülemedi
6	ölçülemedi
7	lülemedi
8	BA:1225, EA:657, St:1453
9	lülemedi
10	ölçülemedi
11	lülemedi
KÖ1	Her monomer için ≤ 2000

4.4.5. Katı Madde Miktarı (KMM) Değerleri

Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların, katı madde miktarları, aşağıda Tablo 4.5 de gösterilmiştir.

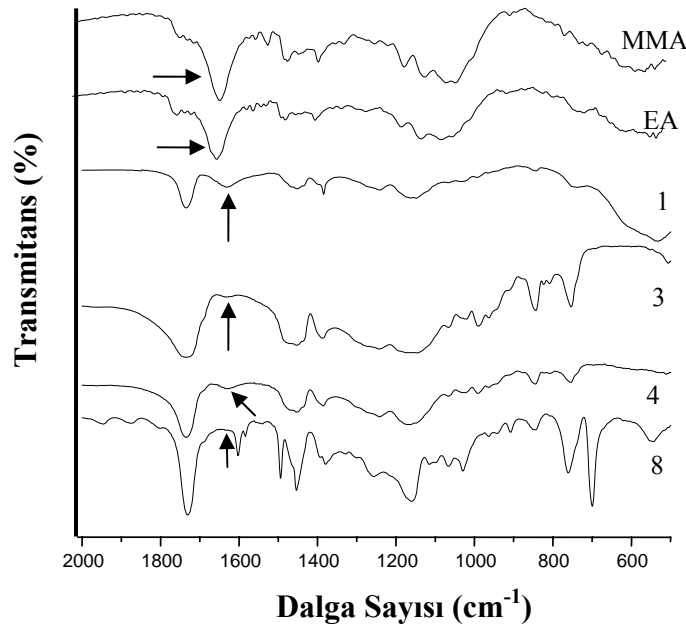
Tablo 4.5: Su esaslı akrilik kopolimer/terpolimer içeren emülsiyonların katı madde miktarları

Deneme No	KMM (%)
1	40,06
2	43,63
3	39,97
4	40,21
5	40,39
6	40,18
7	40,47
8	40,36
9	56,05
10	40,27
11	40,34
KÖ1	46 ± 1

4.5. SU ESASLI AKRİLİK KOPOLİMER/TERPOLİMERLERE UYGULANAN ANALİZ SONUÇLARI

4.5.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları

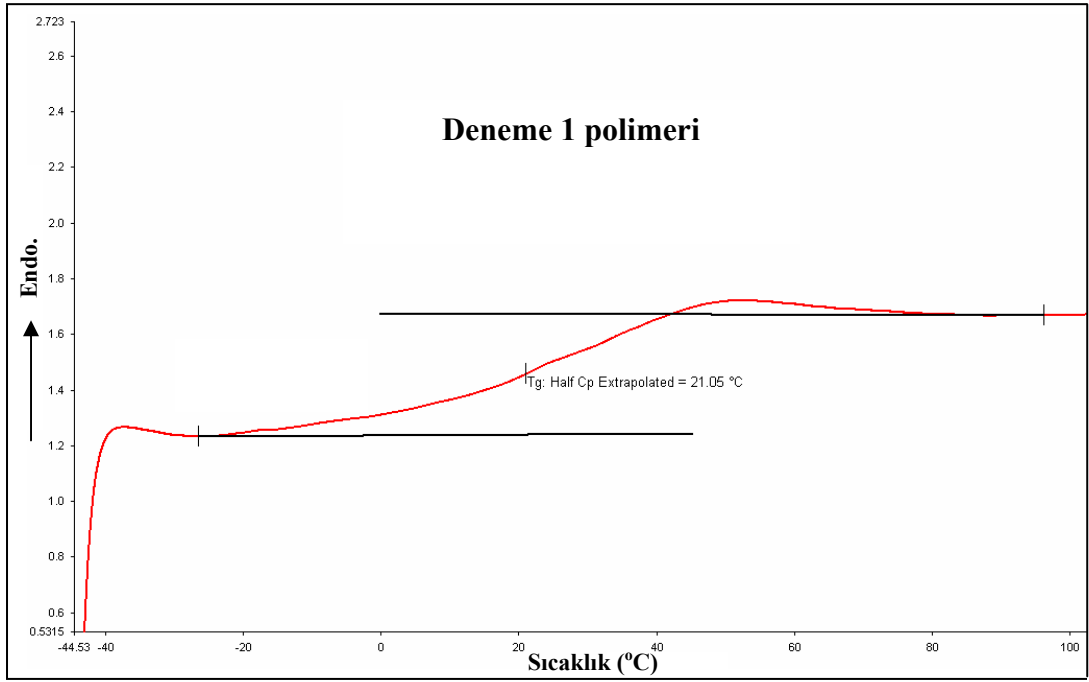
Bölüm 3.2.1.1 de belirtildiği şekilde emülsiyonlardan çöktürülen polimerlerin FTIR analizleri Bölüm 3.2.5.1 de belirtildiği şekilde gerçekleştirildi, spektra toplu halde aşağıda Şekil 4.1 de sunulmuştur.



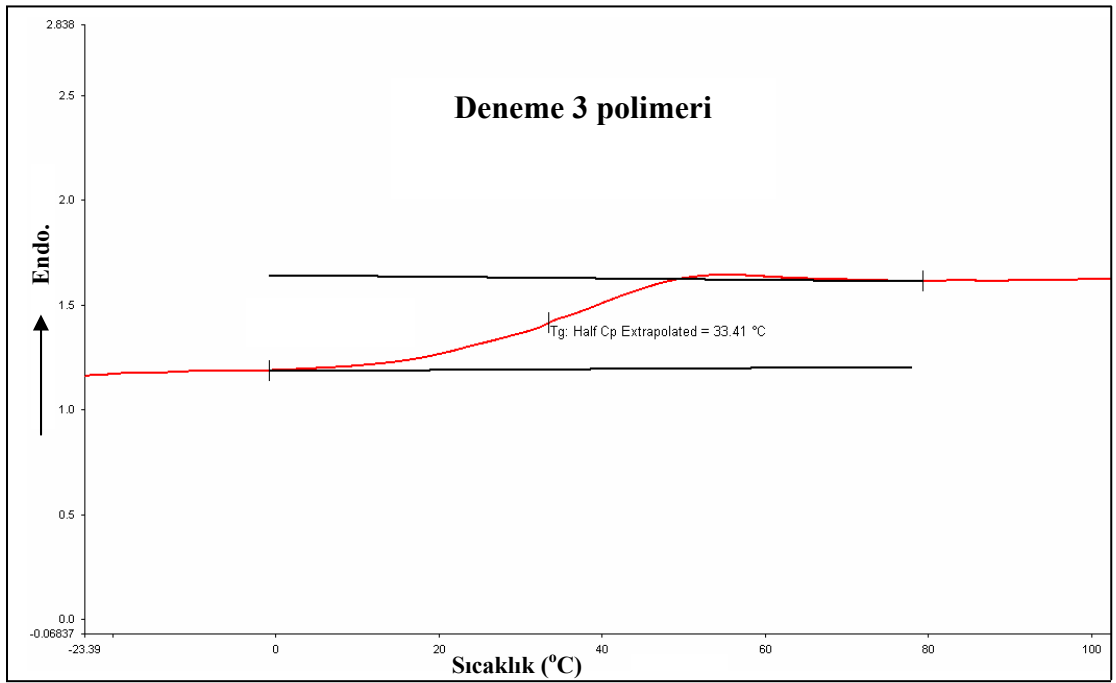
Şekil 4.1: MMA, EA, Deneme 1, 3, 4 ve 8 ürünlerine ait FTIR spektrası

4.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter DSC) Analizleri

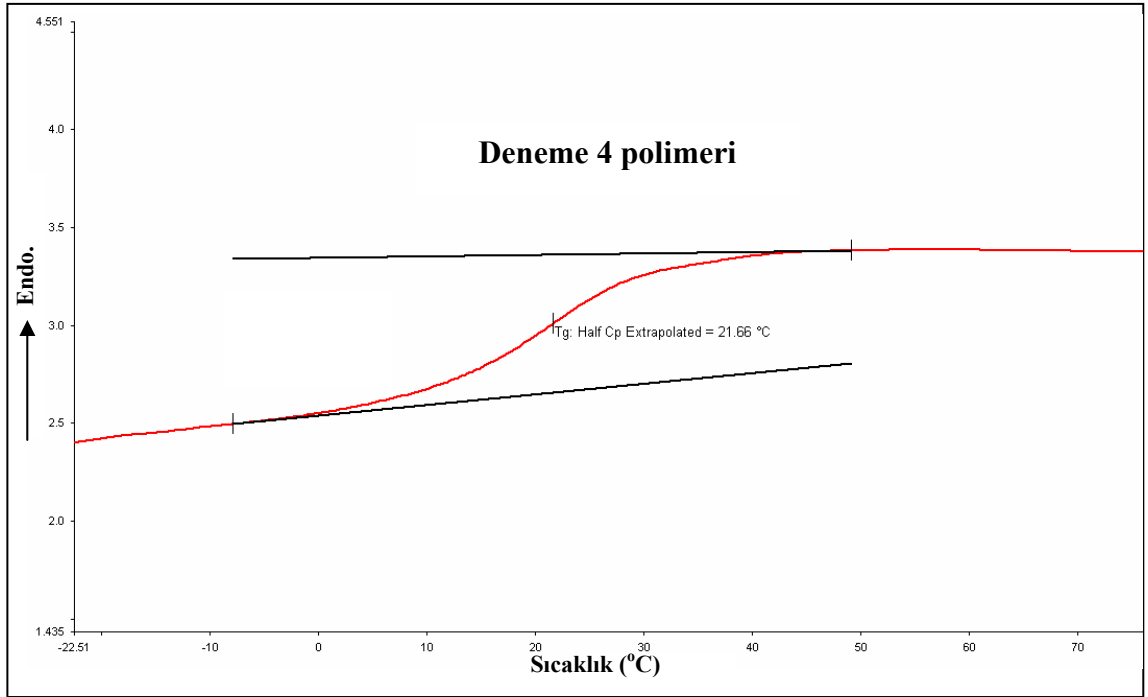
Bölüm 3.2.1.1 de belirtildiği şekilde emülsiyonlardan çöktürülen polimerlerin DSC analizleri Bölüm 3.2.5.2 de belirtildiği şekilde gerçekleştirildi, grafikler aşağıda Şekil 4.2-Şekil 4.5 de sunulmuştur.



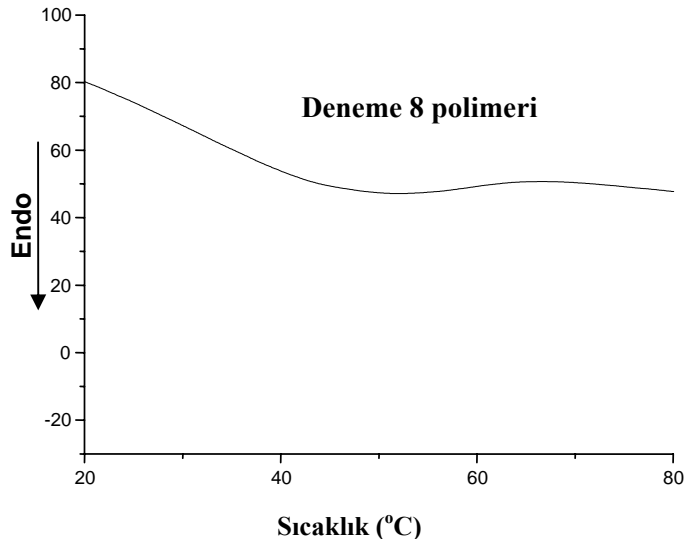
Şekil 4.2: Deneme 1 polimeri DSC grafiği



Şekil 4.3: Deneme 3 polimeri DSC grafiği



Şekil 4.4: Deneme 4 polimeri DSC grafiği



Şekil 4.5: Deneme 8 polimeri DSC grafiği

4.6. SU ESASLI LİKİT AYAKKABI BOYALARINA UYGULANAN STANDART TESTLERİN SONUÇLARI

Çalışmamızda, sıvı ayakkabı boyası üretimi için uygun olarak tercih edilen, Deneme 1, 3, 4 ve 8 emülsiyonlarından elde edilen su esaslı sıvı ayakkabı boylarına, uygun standart test yöntemlerini içeren TS 5556 standartlarında belirtilen, kararlılık, parlaklık derecesindeki artış, pH, katı madde miktarı, uygulanabilirlik, kuruma süresi ve çatlama testleri uygulandı. Bu bölümde uygulanan tüm testlerde karşılaştırma örneği (KÖ2) olarak Silver marka sıvı ayakkabı boyası kullanıldı.

4.6.1. Kararlılık Tayini Test Sonuçları

Sıvı ayakkabı boylarına uygulanan, Bölüm 3.2.6.1 de uygulaması ayrıntılı olarak sunulmuş olan test sonuçları ve TS 5556 standardında belirtilen değer aşağıda Tablo 4.6 da gösterilmiştir.

Tablo 4.6: Sıvı ayakkabı boylarının kararlılıkları

Deneme No	Kararlılık	
	38 ± 2 °C da 2 saat	5 ± 2 °C da 2 saat
12	akışkan	akışkan
13	akışkan	akışkan
14	akışkan	akışkan
15	akışkan	akışkan
KÖ2	akışkan	akışkan
TS 5556 Standardı	Her iki sıcaklıkta boya akışkanlığını sürdürmelidir.	

4.6.2. Parlaklık Derecesindeki Artış Tayini Test Sonuçları

Su esaslı sıvı ayakkabı boylarının, parlaklık derecesindeki artış testi sonuçları ve TS 5556 standardında belirtilen değer aşağıda Tablo 4.7 de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: Sıvı ayakkabı boyalarının parlaklık derecesindeki artış tayini test sonuçları

Deneme No	Parlaklık Derecesindeki Artış (%)
12	95
13	90
14	98
15	87
KÖ2	96
TS 5556 Standardı	En az 80 olmalı

4.6.3. pH Tayini Sonuçları

Su esaslı sıvı ayakkabı boyalarının pH değerleri ve TS 5556 standardında belirtilen değer aşağıda Tablo 4.8 de gösterilmiştir.

Tablo 4.8: Sıvı ayakkabı boyalarının pH değerleri

Deneme No	pH
12	8,7
13	8,3
14	8,5
15	8,3
KÖ2	8.3
TS 5556 Standardı	$4 < \text{pH} < 10$

4.6.4. Katı Madde Miktarı Tayini Test Sonuçları

Su esaslı sıvı ayakkabı boyalarının, katı madde miktarları ve TS 5556 standardında belirtilen değer aşağıda Tablo 4.9 da gösterilmiştir.

Tablo 4.9: Sıvı ayakkabı boyalarının katı madde miktarları

Deneme No	Katı Madde Miktarı (%)
12	19,8
13	20,2
14	20,0
15	20,1
KÖ2	20.4
TS 5556 Standardı	En az 5 olmalı

4.6.5. Uygulanabilirlik Testi Sonuçları

Su esaslı sıvı ayakkabı boyalarının uygulanabilirlik testi sonuçları ve TS 5556 standardında belirtilen değer aşağıda Tablo 4.10 da gösterilmiştir.

Tablo 4.10: Sıvı ayakkabı boyalarının uygulanabilirlik testi sonuçları

Deneme No	Uygulanabilirlik Testi
12	Dökülme yok, dalgalanma az
13	Dökülme yok, dalgalanma var
14	Dökülme yok, dalgalanma yok
15	Dökülme yok, dalgalanma var
KÖ2	Dökülme yok, dalgalanma yok
TS 5556 Standardı	Dökülme ve dalgalanma olmamalı

4.6.6. Kuruma Süresi Tayini Test Sonuçları

Su esaslı sıvı ayakkabı boyalarının kuruma süreleri ve TS 5556 standardında belirtilen değer aşağıda Tablo 4.11 de gösterilmiştir.

Tablo 4.11: Sıvı ayakkabı boyalarının kuruma süresi tayini test sonuçları

Deneme No	Kuruma Süresi (dak.)
12	4,5
13	5,5
14	3,5
15	5,5
KÖ2	4.0
TS 5556 Standardı	En fazla 4 olmalı

4.6.7. Çatlamazlık Tayini Test Sonuçları

Su esaslı sıvı ayakkabı boyalarının çatlamazlık testi sonuçları ve TS 5556 aşağıda Tablo 4.12 de gösterilmiştir.

Tablo 4.12: Sıvı ayakkabı boyalarının çatlamazlık testi sonuçları

Deneme No	Çatlamazlık Testi
12	Çatlama ve kırılma yok
13	Çatlama ve kırılma yok
14	Çatlama ve kırılma yok
15	Çatlama ve kırılma yok
KÖ2	Çatlama ve kırılma yok
TS 5556 Standardı	Çatlama ve kırılma olmamalı

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızın amacı su esaslı yeni akrilik emülsiyonların hazırlanması, yapılarının aydınlatılması, standart test yöntemlerine göre bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi bunların uygun özellikte olanlarından sıvı ayakkabı boyalarının üretilmesi, standart test yöntemlerine göre bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve bu boyaların doğal ve yapay derilerde kullanılabilirliğinin incelenmesidir.

Bu amaçla öncelikle kaynaklarda yaklaşık son 15 yılda su esaslı akrilik emülsiyonların hazırlanması yöntemleri ve bu emülsiyonların ayakkabı boyalarının üretiminde kullanılabilirliğine ait çalışmaların olup olmadığı araştırılmıştır. Yapılan kaynak araştırmasında, bölüm 2.4 de de belirtildiği gibi akrilik ve metakrilik esterlerinin sulu polimer emülsiyonlarının, başlıca boya, kağıt, tekstil, yer cilası ve deri endüstrilerinde bağlayıcı olarak kullanıldığı görülmektedir [10]. Su esaslı emülsiyonların çözücü esaslı olanlara göre birçok alanda tercih edilmelerinin başlıca nedenlerinin de çevre dostu olmalarının yanında maliyetlerinin de düşük olduğu belirtilmektedir [17]. Kaynaklarda bulunan ve su esaslı akrilik emülsiyonlar konusunda yapılan çalışmaların tamamı, gerek dekoratif ve gerekse de koruyucu kaplama olarak kullanılabilen iç/dış yüzey boyaları amaçlı üretimlere yöneliktir [11], bunların ayakkabı boyalarında kullanılmalarına dair hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çalışmalarımızda, öncelikle yukarıda belirtilen kaynaklarda bulunan su esaslı akrilik emülsiyonların üretim reçeteleri esas alınarak bu konuyla ilgili temel bilgiler ışığında yeni su esaslı akrilik emülsiyonların üretim reçeteleri oluşturulmuş ve ön denemelerle üretimleri gerçekleştirilerek optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Üretim reçeteleri oluşturulurken emülsiyonlarda istenilen üstün kararlılık, son üründe uygun sertlik, su dayanımı, kirlenmeye, çözücülere, yağlara karşı dayanıklılık sağlanması amacıyla monomerlerin seçiminde MMA, yine son üründe istenilen esnekliğin sağlanması amacıyla da EA ve BA monomerleri tercih edilmiştir [18].

Bu tezle sunulan çalışmanın özgün yanı; ilk defa sıvı ayakkabı boyalarının hazırlanması amacıyla kullanılacak olan su esaslı yeni akrilik emülsiyonların (Deneme 1-11) kaynaklarda bulunanlardan farklı üretim reçeteleri oluşturularak elde edilmesi, bunlardan sıvı ayakkabı boyalarının hazırlanması, emülsiyonların ve boyaların standart test yöntemlerine göre özelliklerinin saptanması, doğal ve yapay derilerde kullanılabilirliklerinin araştırılması ve gerek yeni emülsiyonların ve gerekse de sıvı ayakkabı boyalarının özelliklerinin piyasadan temin edilen karşılaştırma ürünlerinin özellikleri ile karşılaştırılarak sonuçların değerlendirilmesidir.

5.1. SU ESASLI AKRİLİK POLİMERLERİ İÇEREN EMÜLSİYONLARIN ELDE EDİLMESİ

Bu tezle sunulan çalışma iki ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm, yapılan ön denemelerin sonuçlarından çıkılarak, sıvı ayakkabı boyalarının üretiminde kullanılabilicek yeni, su esaslı akrilik emülsiyonların hazırlanmasıdır. Bu emülsiyonlar bölüm 3.2.1 de belirtilen yöntemle göre bölüm 4.1 de belirtilen denemelerle (Deneme 1-11) elde edilmişlerdir.

Emülsiyonlar, serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre ve emülsiyon tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Bir grup denemelerde akrilik monomer olarak, alifatik ester bileşiklerinden EA, BA, MMA, 2-HEMA, asit monomer olan MA, amid monomer olarak AAm kullanılmıştır, diğer bir denemede ise aromatik yapının etkilerini inceleme amacıyla klasik aromatik yapılı monomer olan St. Kullanılmıştır. Başlatıcı olarak klasik sulu emülsiyon polimerizasyonu başlatıcısı olan amonyum persülfat, bir denemede ise inceleme yapmak amacıyla potasyum persülfat-sodyum bisülfid kullanılmıştır. Emülgatörün etkisini incelemek amacıyla iki farklı yapıda noniyonik emülgatör (nonil fenol esaslı ve alkil aril etoksilat esaslı) ve sodyum alkil sülfonat esaslı anyonik emülgatör kullanılmıştır. Tüm emülsiyonlar, beyaz renkli olup Deneme 1, 3, 4, 5, 8 ürünü emülsiyonlar homojen görümlü ve kararlı halde elde edilmişlerdir. Deneme 2, 7, 9 ürünleri topaklanmış katı halde ve Deneme 6, 10, 11 ürünleri ise iki fazlı olarak elde edilmişlerdir.

Emülsiyonlarda terpolimerlerin yapılarını incelemek amacıyla Deneme 1, 3, 4 ve 8 ürünü emülsiyonlardan bölüm 3.2.1.1 de belirtildiği şekilde terpolimerler çöktürülerek FTIR Spektroskopi analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1). Şekilde sunulan FTIR spektradan da görüldüğü gibi MMA ve EA monomerlerinde bulunan vinil grubunun C=C bağının gerilme titreşiminden ileri gelen 1680-1620 cm^{-1} (maksimumu 1630 cm^{-1}) de bulunan [28], keskin absorpsiyon tepesinin Deneme 1, 3, 4 ve 8 ürünlerinin terpolimerlerinin spektrasında kaybolması/şiddetinin oldukça azalmış olması/küçük bir omuz haline dönüşmüş olması polimerizasyon reaksiyonunun meydana geldiğini dolayısıyla terpolimerlerin oluştuğunu belirtmektedir.

Deneme 1, 3, 4 ve 8 ürünü emülsiyonlarda elde edilen terpolimerlerin DSC analizleri bölüm 3.2.5.2 de belirtildiği şekilde gerçekleştirilerek camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) saptanmıştır. Şekil 4.2-Şekil 4.5 de görüldüğü gibi T_g değerleri sırasıyla 21.05, 33.41, 21.66 ve 54°C bulunmuştur. Karşılaştırma örneği (KÖ1) olarak tüm testlerde Clariant ürünü Mowilith DM 772 emülsiyonu kullanılmıştır. T_g sonuçları KÖ1 (T_g =yaklaşık 25°C) e göre değerlendirildiğinde en yakın değerler 1 ve 4 numaralı ürünler için elde edildiği görülmüştür.

5.2. SU ESASLI AKRILIK POLİMERLERİ İÇEREN EMÜLSİYONLARA UYGULANAN TESTLER

Çalışmamızda elde edilen emülsiyonlara uygulanan test sonuçları bölüm 4.4 de verilen Tablo 4.1-Tablo 4.5 de sunulmuştur. Tablo 4.1 den görüldüğü gibi emülsiyonların pH değerleri 8-8.7 arasında değişmektedir. Sonuçlar KÖ1 in pH değeri olan 8.5 ile uyumludur.

Tablo 4.2 de ise emülsiyonların viskozite değerleri görülmektedir. Viskozite ölçümleri homojen kararlı emülsiyonlar ve iki fazlı emülsiyonlar için yapılmıştır. Topaklanan emülsiyonlar için ölçülememiştir. Viskozite değerleri 45-50 mPa.s arasında değişmektedir. KÖ1 için ise belirtilen değer 7000±3000 mPa.s gibi büyük bir değer olmasının nedeni içerisine viskozite ayarlamak amacıyla katılmış olan selüloz türevi bileşikten ileri gelmektedir.

MFFT değerleri ise Tablo 4.3 de sunulmuştur. Ölçülebilenler için bu değer 12.5, 25 ve 26°C olarak bulunmuştur. Deneme 4 ürünü emülsiyonun MFFT değeri KÖ1 için verilen yaklaşık 12 °C değeri ile uyumludur.

Tablo 4.4 de emülsiyonların serbest monomer miktarı tayini sonuçları görölmektedir. KÖ1 ürünü için standartlara uygun ve uygulamalarda kabul edilebilir serbest monomer miktarının 2000 ppm in altında olması ifade edilmektedir. Bu durumda Tablo 4.4 den de görüldüğü gibi Deneme 1, 4 ve 8 ürünleri kabul edilebilir emülsiyonlardır.

Katı madde miktarı sonuçları Tablo 4.5. den de görüldüğü gibi genelde yaklaşık %40 civarında, Deneme 9 ürünüde ise %56 olarak bulunmuştur. Sonuçlar denemelerimizin üretim reçetelerinde kullanılan katı madde miktarları ile ve KÖ1 için belirtilen %46 değeri ile uyumludur.

5.3. SU ESASLI LİKİT AYAKKABI BOYALARININ ÜRETİMİ VE UYGULANAN TESTLER

Çalışmamızın diğer özgün yönü olan ikinci bölümünde, birinci bölümde hazırlanan yeni su esaslı akrilik polimer içeren emülsiyonlardan, test sonuçları uygun olan Deneme 1, 3, 4 ve 8 ürünleri kullanılarak bölüm 3.2.3 ve bölüm 4.3 de belirtildiği şekilde standartlara uygun olarak 4 adet sıvı ayakkabı boyası üretimi yapılmıştır. Bunlara bölüm 3.2.6 da belirtilen standart test yöntemleri uygulanarak özellikleri saptanmıştır. Karşılaştırma Örneği olarak (KÖ2), standart test yöntemi TS 5556 ya göre üretilmiş olan Silver marka sıvı ayakkabı boyası kullanılmıştır.

Tablo 4.6 dan çalışmamızda elde edilmiş olan tüm boyaların standarda uygun kararlılıkta olduğu görölmektedir.

Boyaların parlaklık derecesindeki artışın tayini testi sonuçları (Tablo 4.7) standartta belirtilen en az %80 olmalı değeri ile uyumludur ve %87-98 arasında bulunmuştur.

pH değerleri ise 8.3 ila 8.7 arasında değişmektedir. Dolayısıyla bu değerler de standartlarda belirtilen pH aralığı değerlerine uymaktadır (Tablo 4.8).

Tablo 4.9 dan boyaların katı madde miktarları görülmektedir. Bu değer ürünlerin tümünde aynı olmakta ve %20 civarındadır. Dolayısıyla standartta belirtilen en az %5 olmalı koşulunu sağlamaktadır.

Uygulanabilirlik testi sonuçları (Tablo 4.10) Deneme 14 ürünü boyanın standartlara uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.11 den görüldüğü gibi çalışmamızda elde edilen boyalar 3.5-5.5 dakikada kurumaktadırlar. Dolayısıyla standartta belirtilen kuruma süresi en fazla 4 dakika olmalı değerine uygun ürünün Deneme 14 ürünü olduğu görülmüştür.

Tüm boyaların çatlama özelliğinin belirtilen standarda uygun olduğu Tablo 4.12 de görülmektedir.

Doğal ve yapay derilere uygulanan fiziksel testlerin (uygulanabilirlik, kuruma süresi tayini, çatlama tayini) sonuçları tüm örneklerde gerek karşılaştırma örneği (KÖ2) gerekse ilgili TS standartları ile büyük oranda uyumlu olduğu görülmüştür. Ancak uygulanabilirlik testi, kuruma süresi ve parlaklık derecesindeki artış tayini test sonuçları göz önüne alındığında; Deneme 4 ürünü emülsiyon ile üretilen su bazlı sıvı boya örneğinin (Deneme 14) beklenen en yüksek değerlere ulaştığı dikkati çekmiştir.

Deneme 4 ürünü emülsiyonun bileşimi incelendiğinde; diğer emülsiyon içerikleri ile arasındaki farkın Hostapur SAS 30 anyonik emülgatör kullanımı olduğu görülmektedir. Ancak Hostapur SAS 30 anyonik emülgatör kullanılan Deneme 3, 9, 11 ürünü emülsiyonlarda aynı derecede başarılı test sonuçlarının alınamaması; anyonik emülgatörün noniyonik emülgatörle birlikte kullanılmasının deri yüzeyindeki olumlu etkileri açısından daha doğru bir tercih olduğunu düşündürmektedir.

5.4. SONUÇ

Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, Deneme 1,3,4 ve 8 ürünü emülsiyonların sıvı ayakkabı boyası üretimi için uygun emülsiyonlar olduğu, bunlardan hazırlanan sıvı ayakkabı boyalarının, genelde, TS 5556 da belirtilenlere uygun özelliklere sahip olduğu, bunların içerisinde üretiminde MMA /EA/BA monomerlerinin, nonil fenol esaslı noniyonik emülgatör ve anyonik emülgatörün birlikte kullanılmasıyla elde edilen su esaslı emülsiyonun (Deneme 4 ürünü) ve bundan hazırlanan sıvı ayakkabı boyasının (Deneme 14 ürünü) yapay ve doğal derilerde kullanılabilecek, TS 5556 da belirtilenlere en uygun özelliklere sahip olduğu dolayısıyla çalışmanın amacına ulaştığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. BOVEY, F.A. and WINSLOW, F.H., 1979, *Macromolecules: An Introduction to Polymer Science*, Academic Press, New York, 0121197557.
2. SAÇAK, M., 2005, *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara, 975-8895-82-6.
3. BILLMEYER, F.W., 1984, *Textbook of Polymer Science*, 3. ed., John Wiley and Sons., Inc., New York, 0-471-03196-8.
4. ODIAN, G., 1970, *Principles of Polymerization*, McGraw Hill Book Co., New York, 0070475857.
5. YOUNG, R.J. and LOVELL, P.A., 1991, *Introduction to Polymers*, second ed., Chapman and Hall Ltd., New York, 0-412-30640-9.
6. FLORY, P.J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 0801401348.
7. BOENIG, H.V., 1973, *Structure and Properties of Polymers*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3-13-493301-2.
8. SHREVE, R.N. and BRINK, J.A., 1977, *Chemical Process Industries*, 4. ed., McGraw Hill Book Co., New York, 0070571457.
9. BRANDRUP, J. and IMMERGUT, E.H., 1999, *Polymer Handbook*, John Wiley and Sons., Inc., New York, 0-471-16628-6.
10. PAROUTI, S., KAMMONA, O., KIPARISSIDES, C. and BOUSQUET, J., 2003, A comprehensive experimental investigation of the Methyl Methacrylate/Butyl Acrylate/Acrylic Acid emulsion terpolymerization, *Polymer Reaction Engineering*, 11 (4), 829-853.
11. ESSER, R.J., DEVONA, J.E., SETZKE, D.E. and WAGEMANS, L., 1999, Waterbased crosslinkable surface coatings, *Progress in Organic Coatings*, 36, 45-52.
12. NAGHASH, H.J., MALLAKPOUR, S. and MOKHTARIAN, N., 2006, Synthesis and characterization of silicone-modified vinyl acetate-acrylic emulsion copolymers, *Progress in Organic Coatings*, 55, 375-381.
13. PIIRMA, I., 1982, *Emulsion Polymerisation*, Academic Press, New York, 0-12-556420-1.

14. GILBERT, R.G., 1995, *Emulsion Polymerisation a Mechanistic Approach*, Academic Press, London, 0-12-283060-1.
15. ASUA, J.M., 1997, *Polymeric Dispersions: principles and applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NATO ASI Series: E 335217.
16. LOVELL, P.A. and EL-AASSER, M.S., 1997, *Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers*, Wiley, Chichester, 0471967467.
17. MIZUTANI, T., ARAI, K., MIYAMOTO, M. and KIMURA, Y., 2006, Application of silica-containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance, *Progress in Organic Coatings*, 55, 276-283.
18. GOLDSCHMIDT, A. and STREITBERGER, H.J., 2003, *BASF Handbook on Basics of Coating Technology*, Trimedia, Hannover, 3-87870-798-3.
19. <http://www.ismek.ibb.gov.tr/portal/bransicerik> [Ziyaret Tarihi: 10 Temmuz 2007].
20. DIN 53785, Revision: 71 Chg: Date: 12/00/71, Testing of Polymer and Copolymer Aqueous Dispersions; Determination of pH.
21. ISO 2555, Revision: 89 Chg: W/REPG Date: 02/01/90, Plastic-Resins in the Liquid State or as Emulsions or Dispersions-Determination of Apparent Viscosity by the Brookfield Method.
22. ASTM D 2354, Revision: 98 Chg: Date: 10/10/98, Standard Test Method for Minimum Film Formation Temperature (MFFT) of Emulsion Vehicles.
23. DIN EN 12963:2001, Adhesives-Determination of Free Monomer Content in adhesives based on synthetic polymers.
24. DIN 53189, Revision: 72 Chg: Date: 01/00/72, Testing of Polymer and Copolymer Aqueous Dispersions; Determination of the Solid Content at 105 °C.
25. DIN 53765, Revision: 94 Chg: Date: 03/00/94, Testing of Plastics and Elastomers; Thermal Analysis of Polymers; DSC-Method.
26. TS 5556, Revizyon Tarihi: 23/03/2006, Ayakkabı Boyası (Shoe Polish), ICS 61.060, 87.040.
27. <http://clariant.com/corporate/internet.nsf> [Ziyaret Tarihi: 10 Temmuz 2007].
28. BELLAMY, L.J., 1975, *The Infrared Spectra of Complex Molecules (Infra-Red)*, 3rd ed., Chapman and Hall, London, 0 412 138506.

ÖZGEÇMİŞ

1970 Yılında Kayseri’de doğdum. 1987 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü’nde başladığım lisans eğitimimi 1991 yılında tamamladım ve aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans eğitimime başladım. 1992 yılında Yüksek Lisans Yabancı Dil Hazırlık programını tamamladım ve aynı yıl İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı’na Araştırma Görevlisi olarak atandım. Haziran 1996’da ‘Fenolik Reçinelerin Seramik ve Refrakter Malzemelerde Kullanımı’ başlıklı yüksek lisans tezimi tamamladıktan sonra III. Uluslararası Seramik Kongresi’nde poster olarak sundum. Aynı yıl Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı’nda Doktora eğitimime başlarken, akademik bilgilerimi endüstride en verimli biçimde kullanmak amacıyla, özel sektöre Kimya Yüksek Mühendisi olarak geçiş yaptım. 1997 yılından 2002 yılına kadar sırası ile Sancak Tül San. ve Tic. A.Ş. firmasında poliester iplik üretimi Ar-Ge sorumlusu, Arpaş kuyumculuk’ta üretim müdürü, Flokser Group’ta ayakkabılık, çantalık ve terliklik süet üretimi Ar-Ge sorumlusu ve İnci Grup’ta poliester düğme üretim ve Ar-Ge müdürü olarak görev aldım. 2002 Yılından itibaren Silver marka ayakkabı boyaları ve bakım ürünlerinin üretimini ve satışını gerçekleştiren Çığır Kimya San. ve Tic. A.Ş. firmasında Ar-Ge müdürü ve Sorumlu müdür olarak görev yapmaktayım.