

**Gaziantep Halı Sektöründe Kullanılan Tutkalların Yapıları
ve Sentezleri Üzerine Bir Çalışma**

**Gaziantep Üniversitesi
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman
Prof. Dr. Hasan Karaman**

**Nurcan Karaman
Ocak 2008**

ÖZET

GAZİANTEP HALI SEKTÖRÜNDE KULLANILAN TUTKALLARIN YAPILARI VE SENTEZLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

KARAMAN Nurcan
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Hasan KARAMAN
Ocak 2008, 70 sayfa

Bu çalışmada, Gaziantep halı sektöründe kullanılan tutkallar üzerine araştırmalar yapıldı. Sektörden alınan tutkal örneklerinin çeşitlerini tespit etmek için görsel muayeneler ve katı madde oranlarının hesaplanması ile beraber en çok Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrometresinden elde edilen spektrumlar kullanıldı. Halı endüstrisinde daha çok polivinilasetat (PVAc) türü tutkalların kullanıldığı tespit edildi. PVAc türü tutkalların yanı sıra az da olsa stiren akrilik ve stiren butadien türü tutkalların da kullanıldığı anlaşıldı.

Yapılan laboratuvar çalışmalarında PVAc homopolimer, PVAc akrilik kopolimerleri ve stiren akrilik kopolimerleri sentezlendi. Laboratuvarda sentezlenen tutkal örnekleri ile bunların muadili olan ticari ürünlerin karşılaştırılmaları FTIR ve diğer yöntemlerle yapıldı. Sonuçlar benzer olduklarını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Gaziantep, Halı, Tutkal, Emülsiyon.

ABSTRACT

AN ATTEMPT TO IDENTIFY AND SYNTHESIZE ADHESIVE USED IN CARPET SECTOR OF GAZIANTEP

KARAMAN Nurcan
M.Sc. in Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Hasan Karaman
January 2008, 70 pages

In this study, types of adhesives used in carpet sector of Gaziantep were investigated. Mainly, FTIR spectras were used for identifying type of adhesives, together with other visual examinations. It was observed that mostly polyvinylacetate (PVAc) type adhesives are being used in carpet industry. In addition to PVAc, lesser amount of other types, such as, styrene-acrylic and styrene-butadiene type are also used.

In laboratory scale studies, PVAc homopolymer emulsion, PVAc acrylic copolymer and styrene acrylic copolymer emulsions were synthesized. Comparizon of laboratory scale synthesized samples with commercial equivalents were carried by FTIR and other way. The results showed that they are identical.

Key Words: Gaziantep, Carpet, Adhesive, Emulsion.

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın gerekleőmesinde ve diğer projelerimizde bana yol gsteren, neri ve eleőtirileriyle projelere bambaőka bir boyut kazandıran, yapıcı konuőmalarıyla çalışma azmi aőılayan Prof. Dr. Hasan Karaman' a saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tutkal rneklelerini temin edip sanayi ile iletiőim halinde olmamızı sağladığı ve en nemlisi çalışma süresince bana karşı hep sabırlı olduğu için eőim Orkun Karaman' a; laboratuvar ve bina imkanlarından yararlanmama izin verdikleri için Gaziantep Üniversitesi Gıda Mühendisliği Blm' ne ve her zaman bana destek olan sevgili aileme teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	viii
BÖLÜM 1: GİRİŞ.....	1
1. 1. Gaziantep Halı Sektörü.....	1
1. 2. Tutkal	3
1. 2. 1. Tutkalın halı sektöründeki yeri	3
1. 2. 2. Tutkal ile ilgili genel sorunlar	3
1. 2. 3. Emülsiyon tutkalın kısa tarihçesi	4
1. 2. 4. Serbest radikal katılım polimerizasyonunun kısa özeti	5
1. 2. 5. PVAc emülsiyon tutkalın sentezi	9
1.2.5.1. Genel bakış.....	9
1.2.5.2. Monomer dışında kullanılan maddeler.....	11
1.2.5.2.1. Başlatıcılar.....	11
1.2.5.2.2. Emülgatörler.....	11
1.2.5.2.3. Koruyucu kolloidler	14
1.2.5.2.4. pH ve iyonik güç kontrolleri	14
1.2.5.2.5. Zincir transfer ajanları	14
1.2.5.2.6. Geciktiriciler	15
1.2.5.2.7. Köpük kesiciler	15
1.2.5.2.8. Plastikleştirici ve çöktürücüler.....	15
1.2.5.2.9. Biyosit ve fungusitler.....	15
1.2.5.2.10. Antioksidanlar ve uv stabilizatörleri.....	16
1. 2. 6. Diğer homo ve kopolimer emülsiyonlar	16
1. 2. 7. Bu çalışmanın kapsamı	16
BÖLÜM 2: MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
2. 1. Materyaller.....	17
2.1.1. Kullanılan aletler.....	17
2.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	19
2. 2. Yöntemler.....	22
2.2.1. Sentez.....	22
2.2.1.1. Genel sentez yöntemi.....	22
2.2.1.2. Yapılan sentezler.....	23
2.2.2. Analiz.....	26
2.2.2.1. Katı madde tayini.....	26
2.2.2.2. FTIR spektrumlarının elde edilmesi.....	26
2.2.2.3. Fiziksel özellikler.....	27
BÖLÜM 3: BULGULAR, TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	28

	Sayfa
3.1. Bulgular.....	28
3.2. Tartışma ve Sonuçlar.....	29
3.2.1. Polivinil asetat homopolimeri ve akrilik kopolimer tutkalları.....	29
3.2.2. Polistiren kopolimer tutkallar.....	32
3.2.3. Polimerizasyon bittikten sonra eklenen ajanlar.....	34
BÖLÜM 4: GELECEKTE NE YAPILABİLİR	35
BÖLÜM 5: KAYNAKLAR	36
BÖLÜM 6: EKLER.....	38
6. 1. Ek 1 Ticari Ürün FTIR spektrumları.....	38
6. 2. Ek 2 Sentez Edilen Ürünlerin FTIR spectrumları	59

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Şematik polimerizasyon.....	12
Şekil 1.2. Misel oluşumu.....	12
Şekil 1.3. Emülsiyon.....	13
Şekil 1.4. Sudaki emülsiyon.....	14
Şekil 2.1. ATR nin çalışma prensibi.....	18
Şekil 2.2. Vinil asetat.....	19
Şekil 2.3. Stiren.....	19
Şekil 2.4. Bütil akrilat.....	19
Şekil 2.5. 2-etil hegzil akrilat.....	20
Şekil 2.6. Akrilik asit.....	20
Şekil 2.7. Akril amid.....	20
Şekil 2.8. Veova 10.....	20
Şekil 2.9. Sodyum karbonat.....	21
Şekil 2.10. Sodyum bikarbonat.....	21
Şekil 2.11. Amonyum persülfat.....	21
Şekil 2.12. Texafon(sodyum lauril eter sülfat).....	21
Şekil 2.13. Tutkal sentezlerinin yapıldığı düzenek.....	23
Şekil 2.14. ATR ye tutkal filmini yerleştirirken.....	26
Şekil 2.15. ATR de tutkal filmini sıkıştırırken.....	26
Şekil 3.1. Vinil asetatın komşu VeoVa grubu sayesinde hidroliz olmaya karşı korunması.....	29
Ek 1 Ticari Ürün FTIR Spektrumları.....	38

Ek 2 Sentez Edilen Ürünlerin FTIR Spektrumları.....	Sayfa 59
---	-------------

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Güneydoğu Anadolu İhracatçı Birlikleri sektörel bazda 01.01.2007-01.10.2007 tarihleri arası İhracat Kayıt Rakamları.....	2
Tablo 2.1. Tutkal denemelerinde reaksiyonda kullanılan maddelerin toplam monomer miktarına göre yüzdeleri, reaksiyon süreleri ve tohumlama yüzdesi.....	24
Tablo 2.1. (devam) Tutkal denemelerinde reaksiyonda kullanılan maddelerin toplam monomer miktarına göre yüzdeleri, reaksiyon süreleri ve tohumlama yüzdesi.....	25
Tablo 2.2. Hesaplanan katı madde oranları.....	28

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1. 1. Gaziantep Halı Sektörü

‘Gaziantep’ denince ‘halı’; ‘halı’ denince de ‘Gaziantep’ akla gelmektedir. Aslında, rakamlara bakıldığı an bu çağrışımın ne kadar isabetli olduğu görülmektedir. TOBB (Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği) internet sitesinde Gaziantep ilinde kapasite raporu almış halı firması sayısı 206 olarak görülmektedir. Çalışan kayıtlı eleman sayısı 7813 olarak belirtilmiştir [1] . Yine Gaziantep Sanayi Odasına (GSO) kayıtlı halı firması sayısı 257 olarak belirtilmiştir [2] . Bu rakamlara halı ipliği ve diğer yardımcı hizmetleri üreten firmalar da dahil edildiğinde, Gaziantep sanayinin çok büyük bir kesiminin halı ile doğrudan veya dolaylı olarak ilgili olduğu görülür. Gaziantep Ticaret Odası (GTO) başkanının 2006 yılında verdiği bir bilgiye göre, Gaziantep’te 2005 yılı sonu itibarı ile ‘WandeWill’ ve benzeri makine sayısı 650 dir [3]. Şu anda bu rakamın 800 civarında olduğu tahmin edilmektedir. Her bir makinenin alış zamanına göre 750.000 ile 2.000.000 \$ olduğu varsayıldığına, bu alandaki yatırımın devasa büyüklüğü ortaya çıkmaktadır. Türkiye halı üretiminin yüzde 80’ lik bölümünü karşılayan Gaziantep’ li halıcılar, 2007 için koydukları 500 milyon dolarlık ihracat hedefine adım adım yaklaşıyor. 2006 yılının ilk 3 ayında 93,3 milyon dolar olan ihracatlarını, bu yılın ilk 3 ayında yüzde 33,6’lık artışla 124,7 milyon dolara çıkararak halı firmaları [4], yıllık 300 milyon metrekare olan üretim kapasitelerini artırmak için yeni yatırımlara yoğunlaştılar. Bu yatırımların sonucu, Tablo 1.1. de [5] açık olarak gözükmektedir.

Tablo 1.1 incelendiğinde, ihraç edilen tüm ürünler arasında ‘halı’ kaleminin % 40 artışla en büyük değer olarak görülmektedir. Tabii bu rakamların sadece Güneydoğu Anadolu İhracatçı Birlikleri’ nin verisi olduğu, Türkiye geneli olmadığı da akılda tutulmalıdır.

Tablo 1.1. Güneydoğu Anadolu İhracatçı Birlikleri sektörel bazda 01.01.2007-01.10.2007 tarihleri arası İhracat Kayıt Rakamları

SEKTÖR	2007	2007	Değişim %
I. TARIM	439.036.569	512.715.072	17
A. BİTKİSEL ÜRÜNLER	410.752.435	470.713.317	15
Hububat, Bakliyat Yağlı Toh. ve Mam.	306.885.145	340.017.008	11
Yaş Meyve ve Sebze	699.005	2.278.353	226
Meyve Sebze Mamulleri	12.825.149	12.838.436	0
Kuru Meyve ve Mamulleri	86.586.793	110.680.136	28
Fındık ve Mamulleri	178.306	792.832	345
Zeytin ve Zeytinyağı	3.567.749	4.099.296	15
Tütün	0	0	0
Kesme Çiçek	10.289	7.256	-29
B. HAYVANSAL ÜRÜNLER	3.387.049	3.790.138	12
Canlı Hayvan, Su Ürünleri ve Mamulleri	3.387.049	3.790.138	12
C. AĞAÇ VE ORMAN ÜRÜNLERİ	24.897.084	38.211.617	53
Ağaç Mamulleri ve Orman Ürünleri	24.897.084	38.211.617	53
II. SANAYİ	1.180.164.161	1.479.974.721	25
A. TARIMA DAYALI İŞLENMİŞ ÜRÜNLER	768.737.405	1.024.520.376	33
Tekstil ve Hammadeleri	452.082.020	586.370.698	30
Deri ve Deri Mamulleri	9.235.103	8.150.791	-12
Halı	307.420.282	429.998.887	40
B. İŞLENMİŞ PETROL ÜRÜNLERİ	172.339.994	188.346.172	9
Kimyevi Maddeler ve Mamulleri	172.339.994	188.346.172	9
C. SANAYİ MAMULLERİ	239.086.762	267.108.172	12
Hazırgiyim ve Konfeksiyon	90.391.913	109.013.113	21
Taşıt Araçları ve Yan Sanayi	3.956.613	5.153.301	30
Elektrik-Elektronik	8.315.578	12.566.660	51
Makine ve Aksamları	18.906.035	25.939.267	37
Demir ve Demir Dışı Metaller	14.788.736	17.531.695	19
Çimento ve Toprak Ürünleri	102.308.001	96.474.554	-6
Diğer Sanayi Ürünleri	350.565	381.913	9
Değerli Maden ve Mücevherat	69.322	47.669	-31
III. MADENCİLİK	1.497.002	2.197.281	47
Madencilik Ürünleri	1.497.002	2.197.281	47
Not: 07.12.1998 tarih ve 6702 sayılı talimat gereğince (transit ve reexport ticaret,bedelsiz ihracat,geçici ihracat, sınır ve kıyı ticareti,mahrecine iade,geçici kabul ile Irak transit ihracat) değerleri dahil değildir.			

Yukarıda anlatılmaya çalışıldığı üzere, Gaziantep halı sektörünün Gaziantep ve Türkiye ekonomisine katkısının büyüklüğü, inanılmaz boyuttadır. Ancak, bu alanda yaşanan sorunların çözümüne yönelik ciddi çalışma sayısı yok denecek kadar azdır.

1. 2. Tutkal

1. 2. 1. Tutkalın halı sektöründeki yeri

Bildiğimiz ev dokuması halılarda atılan değişik ilmiklerden ötürü, dokunun halıdan ayrılması gibi bir sorun yoktur. Doku halının ömrüyle eşittir. Ancak halı makinelerinde dokunan halılarda, el ile atılan ilmikler olmadığı için, dökülmesini önlemek amacı ile, bir çeşit tutkalın kullanılması olmazsa olmazlardandır. Tutkalsız bir makine halısı düşünülemez.

Makine halıcılığının ilk yıllarında, sadece yün ve akrilik elyaf kullanıldığı için, bu elyafların jüt ile bir arada tutulması için alelade bir tutkal yeterli olmakta idi. Ancak son yıllarda polipropilen elyafın çok miktarda kullanılması, yapıştırma sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Korona veya başka bir işlem görmemiş nonpolar bir polipropilen elyafı, jüt gibi polar yapıya sahip elyafa yapıştırmak için, klasik polivinilasetat (PVAc) esaslı tutkalların kullanımını sınırlamakta, daha değişik özellikli tutkalların kullanımını zorunlu kılmaktadır. Bu zorunluluk ise, zaten çok fazla bilinmeyenleri olan tutkal işini daha da zorlaştırmaktadır.

1. 2. 2. Tutkal ile ilgili genel sorunlar

Yukarıda da bahsedildiği üzere, tutkal makine halısının olmazsa olmazıdır. Hal böyle iken, Gaziantep’li halıcının bu konuda çözüm alabileceği bir merci yok gibidir. Halı makinesinin temellerini teşkil eden halı ipliği, gelişmiş makinelerde üretilmekte olup, her konuda destek alınabilmektedir. Yine son yıllarda kullanılan halı dokuma makineleri de son derece gelişmiş olup, sorunsuz halı üretebilmektedir. Halı sektörünün üçüncü ayağı olan tutkal ise, halıcının en çok sorun yaşadığı alan olmaktadır. Çok değişik firmalardan, çok değişik içerikli tutkal alınabilmektedir. Özellikle halı ihracatında dış ticarete yaşanan sorunlar, tutkal kaynaklı olmaktadır. İhraç edilen üründe küflenme, dokularda atma, fazla tok olup bükülmeme gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Yaptığımız araştırmada, adı üstünde tutkal olan ürünün,

neyi ne kadar tuttuğu hakkında hiçbir bilgi bulunmamaktadır. Örneğin kullanılan tutkal jütü polipropilen elyafa yapıştırıyor mu? Yapıştırıyorsa ne kadar yapıştırıyor? Yine benzer şekilde, hangi tür bakterilere karşı korunmakta? Korunuyorsa ne kadarlık bir süre korunabiliyor? Bir başka sorun, tutkalın kuruması, özellikle kış aylarında büyük sorun yaratmaktadır. Kullanılan tutkalların hiçbirini üzerinde özelliklerini belirtir herhangi bir değere rastlanmamıştır.

Halıcılar genellikle, tutkalın kalınlığının içine konan reoloji değiştiriciler tarafından sağlandığını bilmemekte, dolayısıyla çabuk kuruyan bir tutkal istiyorsa, tok durma isteğinden vazgeçmesi gerektiğini de bilmemektedir.

Özet olarak; halı sektöründeki sorunların büyük bir çoğunluğunun tutkal kaynaklı olduğu tespit edilmiştir.

1. 2. 3. Emülsiyon tutkalın kısa tarihçesi

Sulu emülsiyon polimerin tarihçesi, Hoffman ve arkadaşlarının [6] 1909 dan 1912' ye kadar aldıkları Bayer patentlerine kadar inmektedir. Hoffman ve arkadaşları, jelatin, yumurta akı, nişasta, un ve kan plazması gibi maddeleri koruyucu kolloid olarak kullanarak dien monomerini suda, tabii kauçuk lateksine benzer bir maddeye dönüştürmeye çalıştılar. Ancak polimerizasyon çok yavaş olduğu için ürün eldesi uzun süre almakta idi. Polimerizasyonu hava oksijeni ile yapıyorlardı. 1914' de başka bir Alman patentinde, oksijen üreten bir bileşik, aktivatör olarak kullanıldı. O zaman da, bütün tabii kauçukların, sulu lateks halinde olduğu biliniyordu. Dolayısı ile reaksiyonun sulu ortamda, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmeyen bir ortam olması gerektiği düşünülüyordu. Bugün ise, reaksiyonun bir dien fosfat türünün kondenzasyon ürünü olduğu bilinmektedir.

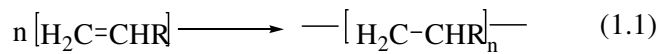
Dinsmore [7], Goodyear da çalışan 1929' da ilk sentetik kauçuk patentini alan bilim adamıdır. Emülsiyon polimer diye adlandırılması ise, polimerizasyonda sabun kullanarak, hidrokarbonu emülsiyon haline getirmesidir. Dinsmore da hava oksijeni kullanmıştır. Luthen ve Huck [8], polimerizasyonda ilk defa hidrojen peroksit gibi, oksijenin dışında, katalizör kullanmıştır. Yağa dayanıklı bütadien akrilik kauçuğu, 1939' da Amerika' da yapılmıştır. 1944' de, Hohenstein ve Mark [9] ilk defa, çözelti süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon yöntemlerini birbirinden ayıran makalelerini yayınladılar. Daha sonraki yıllarda yapılan araştırmalarla olaylar bütününüyle anlaşılmış ve günümüze gelmiştir.

Polivinilasetat lateksi, 1930' larda Almanya' da polivinil alkolü emulgatör olarak kullanılarak sentezlenmeye başlanmış ve günümüze kadar büyüyerek devam etmiştir.

1969' a kadarki çok sayıda patent ve literatürün bilgisi Hoelseher' in kitabında [10] toplanmıştır. O kitapta vinil asetat emülsiyon tutkalının yapımı 1934' de alınan bir patentle Starck ve Freudenberg' e mal edilmektedir. II. Dünya harbinde BIOS ve FIAT raporlarıyla çalınan Alman patentleri ile 1948 den itibaren İngiltere' de üretilmeye başlanmıştır. 1970' lerde iki tür vinil asetat emülsiyon polimeri mevcuttu. Biri 0,1-0,2 mikron boyutunda, anyonik ve (veya) katyonik emulgatör ile koruyucu kolloid kullanılarak üretilen türü, bir diğeri ise, 0,5-3,0 mikron boyutundaki, genelde polivinilalkol veya hidroksietilselüloz koruyucu kolloid olarak kullanılarak üretilen türü idi. Şu anda ise sayısız türü mevcut olup, endüstrinin hemen her alanında kullanılmaktadır.

1.2.4. Serbest radikal katılım polimerizasyonunun kısa özeti

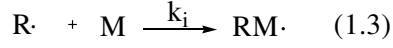
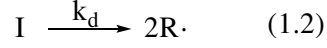
Vinilasetat akrilik esterleri gibi vinil monomerleri sadece katılım polimerizasyon yolu ile polimerize olur [11]. Katılım polimerizasyonunda zincirleme başladıktan sonra çok sayıda monomer molekülü zincire katılır. Sonunda bu katılım bir sonlandırma mekanizması ile sonuçlanır. Katılım polimerizasyonu genel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Katılım polimerizasyonu başlatıcının cinsine bağlı olarak serbest radikal, anyonik veya yüksek enerji diye de sınıflandırılabilir. Ancak bu mekanizmaların üçü de başlatıcı, yayılma ve sonlandırıcı diye bilinen adımlarla birbirlerinin aynısıdır.

Serbest radikal, çok kısa ömürlü, çiftlenmemiş bir elektron içeren, yüksek enerjili bir molekül parçacığıdır. Doymamış monomerin çift bağıyla hemencecik reaksiyona girerek polimer zincirini başlatır. Radikaller, genelde ısı, ışık veya bir indirgen yardımıyla oluşturulabilirler. Radikal iyonu monomerle reaksiyona girerek bir başka radikali, bu radikal bir başka monomerle reaksiyona girerek polimer zincirini büyütür. Büyüyen polimer zinciri, oransız kenetleme (disproportion) biradikal bağlanma (biradikal coupling) veya bir radikal yakalayıcısı ile sonlandırılır.

Başlama: Başlatıcı (I) simetrik olarak ayrılarak bir radikal çifti ($2R\cdot$) oluşturur. Bunu radikalın monomerle (M) reaksiyonu takip eder.

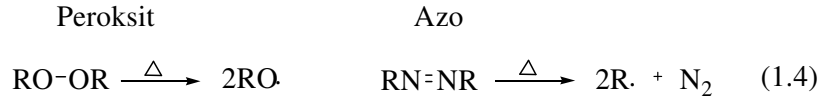


k_d = başlatıcı ayrılma (dissosiation) hız sabiti

k_i = başlatıcı hız sabiti

Serbest radikaller iki yolla oluşturulabilir. Birincisi; ısı enerjisi ile, ikincisi ise; elektron transferinin olduğu kimyasal bir reaksiyon ile gerçekleşir. Bununla beraber, yeterli enerji soğurulduğunda bütün bağlar kırılrsa da, genelde çok az bağ serbest radikal olarak kullanılabilir. Eğer bağ kırılım enerjisi çok yüksek ise, serbest radikal oluşturma hızı çok yavaş olacağından pratik olarak kullanılamaz. Yine benzer şekilde çok az ise, serbest radikal oluşturma hızı çok yüksek olacağından, depolama ve taşıma problemi ile karşılaşmaktadır.

Serbest radikal oluşturmak için güvenli, pratik ve çok yönlülük olarak sadece iki bağ, peroksit (O-O) ve azo (-N=N) bağları vardır. Tipik homolitik kırılmaları aşağıda gösterilmiştir.



Isısal kırılma hızı, R_d (1.5) te gösterilmiştir.

$$R_d = 2f k_d [I] \quad (1.5)$$

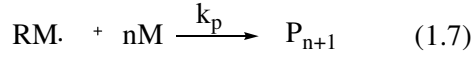
[I] = başlatıcı konsantrasyon

f = başlatıcı verimliliği

Oluşan serbest radikalın monomerle reaksiyonu radikal oluşumundan çok daha hızlı olduğu için f değeri genelde 1 den küçük olur. Bu yüzden başlatıcının oluşum hızı reaksiyon hızını tanımlayan adımdır.

$$R_i = 2fk_d [I] \quad (1.6)$$

Yayıma: monomer radikalının ($M\cdot$) ilave monomerlerle reaksiyonu sonucu büyümesidir.



k_p = yayılma hızı

Bu adımda, çok sayıda monomer molekülü polimere dönüşür. Monomer hem başlangıç, hem de yayılma adımlarında tüketilir. Monomer tüketim hızı, polimerizasyon hızıyla aynıdır;

$$\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (1.8)$$

R_p = yayılma hızı

Ancak, başlangıçta reaksiyona giren monomer sayısı, yayılma adımındaki monomer sayısına göre çok az olduğundan, polimerizasyon hızı yayılma hızı olarak kabul edilebilir.

$$\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad (1.9)$$

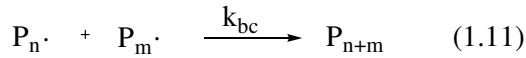
Sonuç olarak, polimerizasyon hızı, her adımın toplamı olacağından ve de polimerizasyon hızının, yayılma hızı ile aynı olacağından polimerizasyon hızı aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$R_p = k_p[M][M\cdot] \quad (1.10)$$

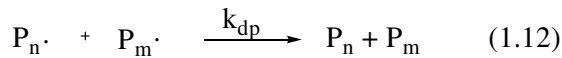
$[M]$ = monomer konsantrasyonu

$[M\cdot]$ = radikal konsantrasyonu

Sonlandırma: Polimer zincirinin büyümesi bir noktada durur ve sonlanır. Bu iki yolla olur. Birincisi iki polimer radikalinin birbiriyle bağlanarak yaptığı biradikal bağlanmayla sonlanmadır (1.11).



İkincisi bir polimer radikalinin, diğer bir polimer radikalinden bir hidrojen alarak bir çift bağ oluşturduğu orantısız bağlanmadır (1.12).



Oransız bağlanma (disproportionation), biradikal bağlanmaya (biradikal coupling) göre daha az oluşur. Biri doymamış, biri doymuş polimer molekülleri ile sonlanır. Biradikal bağlanma oluşumu daha büyük polimer molekülünün oluşumuna sebep olur. Polimerizasyon kinetiğinde, radikal konsantrasyonunun ilk etapta arttığı, hızı bir süre sonra sabitlenerek, kararlı duruma (steady state) ulaşır. Bunun anlamı, polimerizasyon boyunca radikal konsantrasyonu sabit kalır. Bir başka deyişle polimerizasyon başlangıç hızı ile sonlanma hızı aynıdır.

$$R_i = R_t = \frac{[R\cdot]}{d_t} = 2 k_t [M\cdot]^2 \quad (1.13)$$

Tipik bir katılım polimerizasyonunda sabitlenme süresi birkaç saniyedir. (1.13) deki denklem yeniden düzenlenirse;

$$[M\cdot] = \left[\frac{R_i}{2k_t} \right]^{1/2} \quad (1.14)$$

(1.14) ve (1.10) daki eşitlikler birleştirilirse aşağıda gösterildiği gibi, radikal konsantrasyonu içermeyen bir polimerizasyon hız denklemi çıkar:

$$R_p = k_p [M] \left[\frac{R_i}{2k_t} \right]^{1/2} \quad (1.15)$$

Denklem (1.15) te R_i nin eşitliği (1.6) da konursa:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1.16)$$

Polimerizasyon hızının başlatıcı konsantrasyonu kare kökü ile orantılı bir hız denklemi çıkar. Bu bağlantının doğruluğu çok sayıda monomer ve başlatıcının kombinasyonları ile geniş bir konsantrasyon arasında doğrulanmıştır.

Polimerizasyon derecesi:

Ortalama polimerizasyon büyüklüğü sayısı (DP) , her polimere bağlı ortalama monomer sayısıdır ve polimer büyüme hızının, polimer sonlanma hızına oranının iki katıdır.

$$DP = \frac{2R_p}{R_t} = \frac{2k_p[M][M\cdot]}{2k_t[M\cdot]} \frac{k_p[M]}{(fk_d k_t[I])^{1/2}} \quad (1.17)$$

DP başlatıcı konsantrasyonun karekökü ile ters orantılıdır. Ortalama polimer molekül ağırlığı ise;

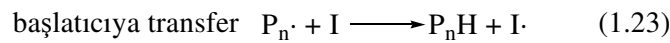
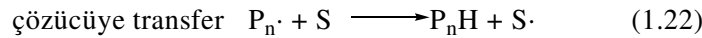
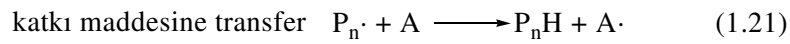
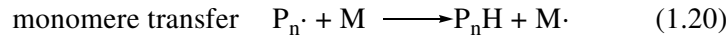
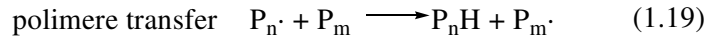
$$\bar{M}_n = DP M_o \quad (1.18)$$

M_o = monomer molekül ağırlığı

DeneySEL olarak bulunan polimer molekül ağırlıklarının hesaplamalardan daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum bimoleküler bağlanma ve orantısız bağlanma (disproportionation) nın da dışında polimer, monomer, çözücü, katkı maddeleri safsızlıklar veya başlatıcılarla da zincir transfer reaksiyonlarının olduğu açıklanabilir.

Zincir transferi:

Çoğu polimerizasyon reaksiyonlarında, polimer ağırlığının, bimoleküler bağlanma(bimolecular coupling) veya orantısız bağlanma (disproportionation) dan beklenenden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu değişimin aşağıda verilen daha değişik terminasyonlardan olabileceği bilinmektedir.



1.2.5. PVAc emülsiyon tutkalın sentezi

1.2.5.1. Genel bakış

Vinil asetat monomeri, yığın, çözelti, emülsiyon veya süspansiyon yöntemleri kullanılarak polimerize edilebilir [12]. Ancak, endüstriyel uygulamada bazı teknik kısıtlamalar bulunmaktadır.

Vinil asetatın polimerizasyon ısısı $21 \pm 0,5$ kcal/mol [10] olarak bulunmuştur. Hem polimerizasyon ısısının alınmasındaki zorluk ve bunun neticesi olarak polimerizasyon reaksiyonun kontrolündeki zorluk, hem de yüksek monomer- polimer oranlarında çalışıldığında dallanmanın verdiği çözünmezlik, yığın polimerizasyon

sisteminin çekiciliğini azaltmaktadır. Endüstride ticari olarak satılan PVAc(polivinil asetat) ın çoğu, emülsiyon polimerizasyon tekniği ile üretilmektedir. PVAc yapıştırıcı olarak satılması düşünüldüğünde etil asetat veya toluendeki çözültisi polimerleştirilmekte, PVAc polivinil alkol üretiminde kullanılacaksa, PVAc metanoldeki çözültisi ya da süspansiyon yöntemi ile elde edilmektedir.

Endüstride beç, yaribeç veya sürekli olmak üzere üç önemli yöntem kullanılmaktadır. Beç prosesinde, bütün kimyasallar reaktöre yüklenir. Sistem 65-66 °C' ye ısıtılır. Bir süre sonra, polimerizasyon ısı çıkarmaya başlar ve reaksiyonun soğutulması gerekir. Uygun soğutmayla polimerizasyon yaklaşık 90°C de bitirilir. Bu yöntemle üretilen tutkalın karakteristik özelliği yüksek molekül ağırlığı ve partikül büyüklüğüdür.

Isı veren tepkime sonucu kontrol edilemeyen kaynama ve neticesinde taşma veya kontrolsüz 'geciktirilmiş ilave' daha sonra sürekli proseslerin doğuşuna yol açmıştır.

Yaribeç proste, monomer (emülsifiye veya emülsifiye edilmemiş) ve diğer içerikleri, reaktöre karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilir. Reaktör bir geri soğutucu ve dıştan soğutmalı şekildedir. Bu yöntem endüstride en çok kullanılan yoldur. Bu yaklaşımda, monomerin %0-10 arasında bir oran, su, başlatıcı ve diğer içindekiler reaktöre ilave edilir ve ısıtmaya başlanır. Isı sonucu başlatıcı radikal oluşturur ve monomer polimerleşir. Kalan monomer ve başlatıcı belli bir süre içinde (3-5 saat) düzgün bir akış hızı ile reaktöre ilave edilir. Bu süre zarfında reaksiyon sıcaklığı 75-85 °C derecede tutulmaya çalışılır. Bu yolla elde edilen polimer kolloidi daha kararlı olup , partikül büyüklüğü daha küçüktür.

Yukarıda anlatılan temel yöntemin parametreleri ile çok çeşitli şekilde oynanabilir. Örneğin, ilk şarj, sıcaklık, başlatıcı konsantrasyonu, ilave süresi, kullanılan katkıları, karıştırma şekli v.s. karıştırıcılı kesiksiz reaktör yöntemi, ülkemizde uygulanmayan, iki veya daha fazla reaktörün kullanıldığı bir proses olup, ileri bir teknik olarak bilinir.

1.2.5.2. Monomer dışında kullanılan maddeler

1.2.5.2.1. Başlatıcılar

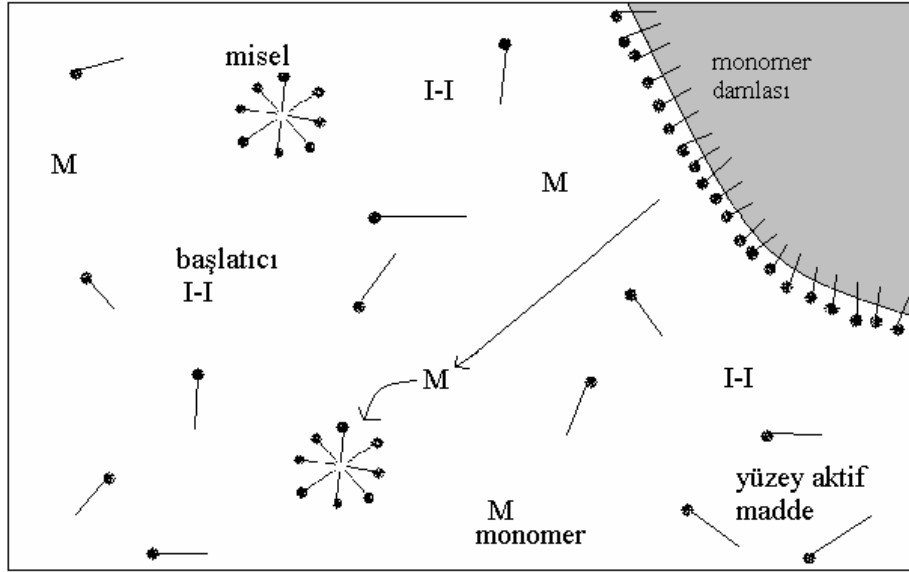
Başlatıcının fonksiyonu, serbest radikal oluşturarak polimerizasyonu başlatmaktır [13]. Emülsiyon polimerizasyonunun tamamına yakını serbest radikal oluşturan başlatıcılarla olmaktadır. Suda çözünür serbest radikal başlatıcıları, yağda çözünür serbest radikal başlatıcılarına göre daha çok kullanılırlar. Bütün başlatıcılar iki ana gruba ayrılabilirler: a) ısıyla serbest radikal oluşturanlar; b) redoksla serbest radikal oluşturanlar. Isıyla serbest radikal oluşturan katalizörler; persülfatlar, hidrojenperoksit, organik peroksitler, hidroperoksitler, diaçilperoksitler, perasitler, peresterler ve bazı azo bileşikleridir. Redoksla radikal oluşturanlar ise; persülfat-bisülfid, persülfat-tiyosülfat, persülfat-formaldehidsülfoksilat, peroksit-formaldehit sülfoksilat, peroksit peroksit-metal iyonu, persülfat-metal iyonu, hidroperoksit-benzensülfonik asit, benzilperoksit- benzenfosfinik asitlerdir. Bunların dışında daha değişik maddelerle ve metotlarla reaksiyonu başlatmak mümkündür. Tutkal üretiminde genellikle amonyum persülfat veya potasyum persülfat başlatıcıları kullanılmaktadır.

1.2.5.2.2 Emulgatörler

Emülsifiye ajanı, monomer, oluşan polimer ve su fazı arasındaki arayüzey gerilimini düşürmek için kullanılır. Genel olarak, emülsifiye miktarı ile polimer partikül büyüklüğü ters orantılıdır. Anyonik, katyonik, noniyonik ve amfoterik olan çok çeşit ve sayıda emülsifiye ajanı kullanılabilir. Genellikle anyonik emulgatör olarak LABSA (lineer alkil benzen sülfonik asit) ve sodyum lauril eter sülfat; noniyonik emulgatör olarak da NP 10, NP 20, NP 30 kullanılmaktadır. NP serisi nonil fenol polioksi etilen glikollerdir. İçerdiği etilen oksit grubunun sayısına göre özellikleri değişir ve genelde bu sayı 1-70 arasında değişir [11]. Aşağıdaki proses boyunca emülsifiye ajanı ve polimer partikülü arasındaki bağlantı anlatılmış ve gösterilmiştir.

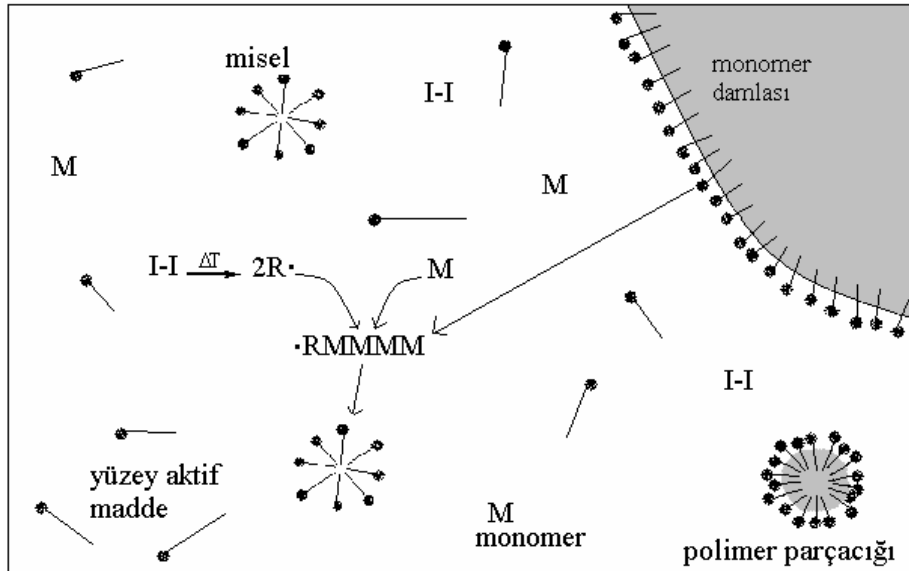
Reaktör, su, surfaktan ve başlatıcının bir kısmı eklendikten sonra reaksiyon sıcaklığına ısıtılır. Toplam monomer miktarının % 5-10 gibi bir kısmı da asıl yerinde lateks oluşturmak için reaktöre konulur; bunun sebebi en iyi şekilde partikül oluşum aşamalarını kontrol edebilmektir. Başlatıcının serbest radikal oluşturmasıyla

polimerizasyon başlar. Serbest radikallerle monomer ve oligomer oluşturmak üzere reaksiyona girerler (Şekil 1.1.) .



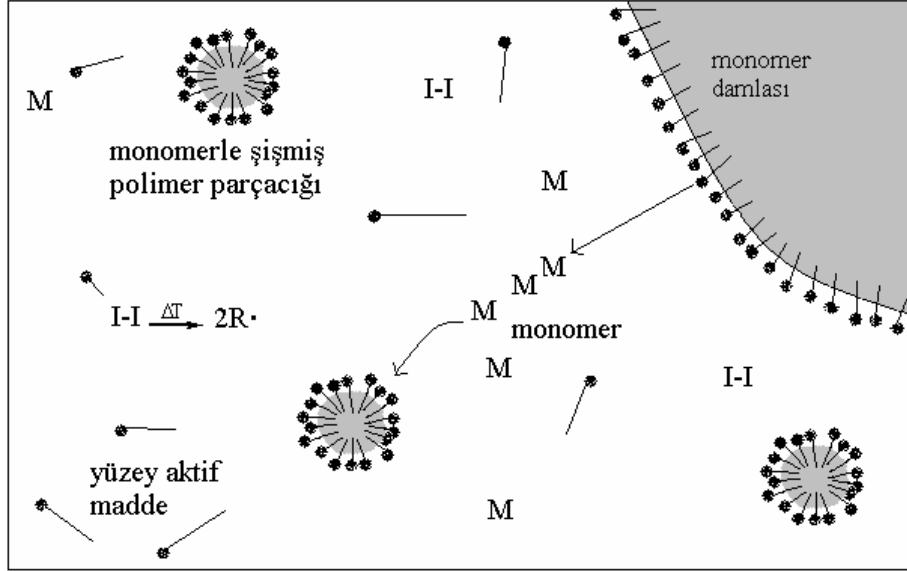
Şekil 1.1. Şematik polimerizasyon

Bu oligomerler miseller tarafından absorblanır veya büyümeye devam ederler ve surfaktan moleküllerini adsorblarlar. Her iki yolla da polimer parçacığı oluşmuş olur (Şekil 1.2.).



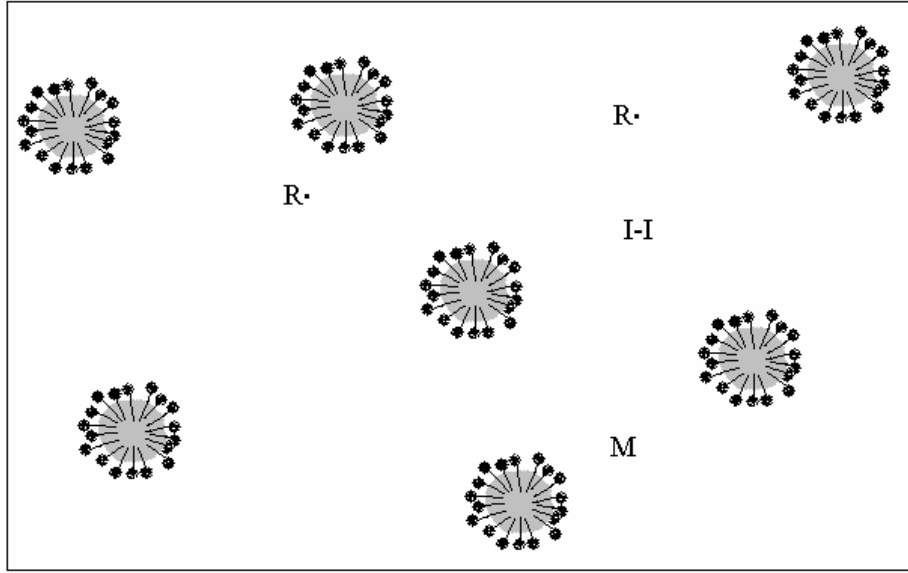
Şekil 1.2. Misel oluşumu

Misel kalmayıncaya kadar proses devam eder. Böylece tohum lateks oluşmuş olur. Polimer parçacıkları monomer absorblamaya devam ederler. Yeni parçacıklar oluşmadan polimerizasyon bu şekilde devam eder (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Emülsiyon

Sürekli monomer eklemekle polimer partiküllerinin tüketilmesi engellenmiş olur. Monomer çözeltisi bittiğinde polimerizasyon hızı yavaşlamaya başlar ve sıfırlanır (Şekil 1.4.). Monomerlerin tamamının reaksiyona girdiğinden emin olabilmek için bir süre daha karıştırmaya ve ısıtmaya devam edilir.



Şekil 1.4. Sudaki emülsiyon

1.2.5.2.3. Koruyucu kolloidler

Koruyucu kolloidler, lateks içindeki partikül kararlılığını artırmak ve pıhtılaşmayı önlemek için kullanılır. Genelde, suda çözünen, büyük molekül ağırlığına sahip polimerlerdir. Polivinil alkol, metil selüloz, hidroksietil selüloz tipik örnekleridir [14].

1.2.5.2.4. pH ve iyonik güç kontrolörleri

Lateks kararlılığının sağlanması ve polimerizasyonun en iyi şekilde gerçekleşmesi için her sistemin ayrı bir pH aralığında olması gerekiyor [11]. PVAc emülsiyonu pH 4,5-5,5 arasında en kararlı halindedir. Çeşitli tampon ajanları ile pH bu arada sabit tutulmaya çalışılır. Sodyum karbonat, sodyum bikarbonat ve sodyum hidroksit bu amaçla kullanılabilir.

1.2.5.2.5. Zincir transfer ajanları

Bazı anlarda, polimer molekülünün çok fazla büyümesini önlemek için, ya da bir sonraki prosesde gerektiği için, zincir transfer ajanları kullanılabilir. Tersiyer-bütül merkaptan, aldehitler, klorlu alifatikler, disülfidler gibi çok değişik zincir

transfer ajanları kullanılmaktadır. En bilinen örneği tersiyer-dodesil merkaptandır [15].

1.2.5.2.6. Geciktiriciler

Bazı durumlarda polimerizasyon çok hızlı olmakta ve reaksiyon kontrol edilememektedir. Bu durumlarda, geciktiriciler kullanılarak reaksiyon kontrol altına alınabilir. Tipik geciktiriciler o-nitrofenol, konjuge dien, trien ve bazı vinil monomerleri de olabilmektedir [16].

1.2.5.2.7. Köpük kesiciler

Bazı yüzey aktif maddeleri (emülsifiye ajanları) çok fazla köpürmeye neden oldukları için, köpük kesici kullanma zorunluluğu doğmaktadır. Köpük kesicilerin formülü bilinmekle beraber, alifatik solventler, silikon yağları, bazı ağır metal sabunları tipik köpük kesicilerdir.

1.2.5.2.8. Plastikleştirici ve çöktürücüler

Dibütilftalat, trikresilfosfat gibi plastikleştiriciler, polimerleşme esnasında ya da sonra ilave edilirler. Bu katkı maddeleri polimerin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) düşürerek, esneklik sağlar. Bunun yanında çöktürücüler (coalescing agent), film oluşumunu hızlandırır. Hekzilen glikol tipik çöktürücüdür. MFFT (minimum film oluşturma sıcaklığı) polimer emülsiyonunun çatlama ve kırılma olmadan film oluşturabileceği en düşük sıcaklıktır. PVAc (polivinil asetat) polimerlerinin MFFT ı 15-21 °C arasında olduğu için oda sıcaklığında kırılmalar gözlenir. Plastikleştirici ve çöktürücü eklemekle T_g yi düşürerek düzgün film yapmaya yardımcı olunur [11].

1.2.5.2.9. Biyosit ve fungusitler

PVAc kaplama ve lateksleri, mikrobiyolojik yolla bakteri ve mantar üretebilirler. Bunların oluşumunu engellemek için çeşitli antimikrobiyal ajanları kullanılır. Formaldehit ucuz ve uygun bir biyosit olarak polivinilalkol bazlı PVAc tutkallarında kullanılabilir [11].

1.2.5.2.10. Antioksidanlar ve UV stabilizatörleri

Güneşe maruz kalan PVAc tutkalları, serbest radikal oluşturarak, oksidatif bozunmaya uğrarlar. Bunları önlemek için, antioksidan ve UV stabilizatörleri kullanılır.

1.2.6. Diğer homo ve kopolimer emülsiyonları

Polivinil asetat homopolimer emülsiyonun T_g ' si yaklaşık 30°C dir. MFFT ise 20 °C dir. Bu değerler, bir yapıştırıcı için çok fazla, elastik olmayan plastik için ise çok düşüktür. Ancak, diğer vinil monomerleri ve özellikle de akrilik monomerleri ile pratik olarak sonsuz sayıda emülsiyon hazırlamak mümkündür. Tipik akrilik monomerleri metil akrilat, etil akrilat, bütül akrilat ve 2-etil hekzil akrilatlardır.

1.2.7. Bu çalışmanın kapsamı

Bölüm 1.1. ve 1.2.1. de anlatılmaya çalışıldığı gibi, tutkal Gaziantep halı sanayinde çok önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada, Gaziantep halı endüstrisinde hangi tür tutkalların kullanıldığı araştırılacak ve mümkün olanların sentezi yapılmaya çalışılacak. Ancak çalışmalar, hem analiz imkanlarının, hem de sentez imkanlarının kısıtlı olmasından dolayı sınırlı kalacaktır.

2. BÖLÜM

MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan aletler

- FTIR Spektrofotometresi

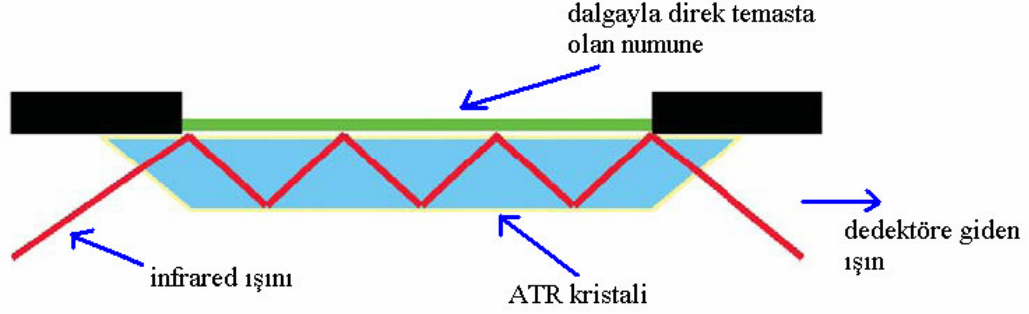
Markası : Perkin Elmer

Modeli : Spectrum One ATR (Azaltılmış Toplam Yansıma) aksesuarı ile

Teorisi:

ATR (attenuated total reflectance), azaltılmış toplam yansıma olarak Türkçe'ye çevrilebilir. Bunun anlamı prensibini anlayarak çıkartılabilir. ATR aparatı (Şekil 2.1.) kristal içeren bir plakadan ibarettir. Numune kristalin üzerine yerleştirilir. Kristale gönderilen infrared ışını yansımalar yaparak dedektöre gider. Bu yansımalar sırasında numune enerji absorbe eder. Dolayısıyla kristale gönderilen ışın enerjisi azalmış bir şekilde dedektöre ulaşır. Böylelikle sistem infrared spektrumunu oluşturmuş olur. Bu çalışmada kullanılan aletin ATR aparatı elmas kristal içermektedir. Elmas güçlü ve dayanıklı olması nedeniyle ATR kristalleri arasında en iyisidir [17].

Bu aleti kullanırken dikkat edilmesi gereken en önemli şey maddenin kristalle temasının tam olarak sağlanmasıdır. Bu nedenle katı madde analizlerinde madde kristalin üzerine yerleştirildikten (Şekil 2.14.) sonra mevcut aparatı sayesinde sıkıştırılır (Şekil 2.15.). Böylelikle düzgün ve doğru spektrumlar elde edilmiş olur.



Şekil 2.1. ATR nin çalışma prensibi

- Etüv

Markası : Heraeus

Modeli : RT 500

- Terazi

Markası : Shimadzu

Modeli : Ay 220

Özellikleri : 0,1 mg hassasiyette maksimum 220 g tartabilen

- Su Banyosu

Markası : Gerhardt

Özellikleri : maksimum 85°C ye kadar ayarlanabilen

- Karıştırıcı ayağı

Markası : Juchheim

Özellikleri : 29/32 rodajlı sızdırmazlık sağlayabilen mekanik salmastralı

- Karıştırıcı

Markası : Velp Scientifica

Modeli : Stirrer Es

Özellikleri : dönüş hızı 50-1300 RPM arasında ayarlanabilen

- Peristaltik Pompa

Markası : Watson Marlow

Modeli : 505u

- Peristaltik Pompa

Markası : Pharmacia

Modeli : Peristaltic Pump P-3

- Homojenizatör

Markası : Art-Miccra

Modeli : D-8

Özellikleri : 10.500-39.000 min⁻¹ aralığında 5 kademedede ayarlanabilen

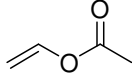
- Magnetik karıştırıcı/ Isıtıcı

Markası : Northward

Modeli : HP220

2.1.2. Kullanılan kimyasallar

- Vinil asetat:



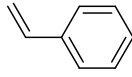
Molekül ağırlığı : 86,09 g/mol

Yoğunluk : 0,933-0,935 g/ml

Kaynama noktası : 72-73 °C

Şekil 2.2.

- Stiren:



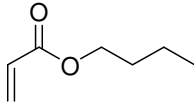
Molekül ağırlığı : 104,15 g/mol

Yoğunluk : 0,906 g/ml

Kaynama noktası : 145-146 °C

Şekil 2.3.

- Bütil akrilat:



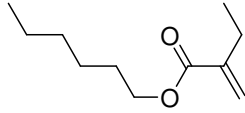
Molekül ağırlığı : 128,2 g/mol

Yoğunluk : 0,898 g/ml

Kaynama noktası : 148 °C

Şekil 2.4.

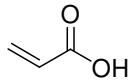
- 2-etil hegzil akrilat:



Molekül ağırlığı	: 184,3 g/mol
Yoğunluk	: 0,887 g/mol
Kaynama noktası	: 216 °C (bu sıcaklıkta bozunur)

Şekil 2.5.

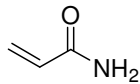
- Akrilik asit:



Molekül ağırlığı	: 72,06 g/mol
Yoğunluk	: 1,05 g/ml
Kaynama noktası	: 141 °C

Şekil 2.6.

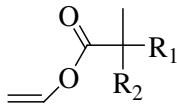
- Akril amid:



Molekül ağırlığı	: 71,1 g/mol
Yoğunluk	: 1,12 g/ml
Erime noktası	: 84,5 °C
Kaynama noktası	: 125 °C

Şekil 2.7.

- Veova 10:



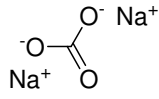
Molekül ağırlığı	: 198 g/mol
Yoğunluk	: 0,875-0,885 g/ml
Kaynama noktası	: 133-136 °C (100 mmHg)

Şekil 2.8.

- Sodyum hidroksit (NaOH)

Molekül ağırlığı	: 40 g/mol
Çözünürlük	: 1090 g/ lt (suda 20 °C)

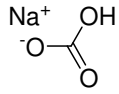
- Sodyum karbonat:



Molekül ağırlığı : 106 g/mol

Şekil 2.9.

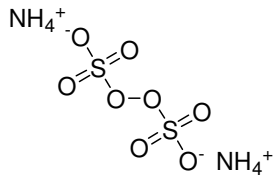
- Sodyum bikarbonat



Molekül ağırlığı : 85 g/mol

Şekil 2.10.

- Amonyum persülfat:

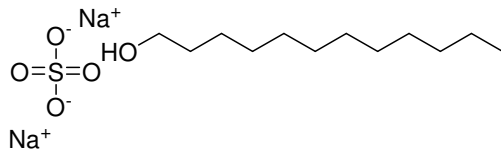


Molekül ağırlığı : 228,2

Çözünürlük : 620 g/lit (suda 20°C)

Şekil 2.11.

- Texafon (sodyum lauril eter sülfat):



Açık sarı jel

Şekil 2.12.

- Köpük kesici:

Özgül ağırlık : 0,973

Fiziksel özellik : açık saman sarı renğinde sıvı

- NP30 (katı), NP10 (sıvı)

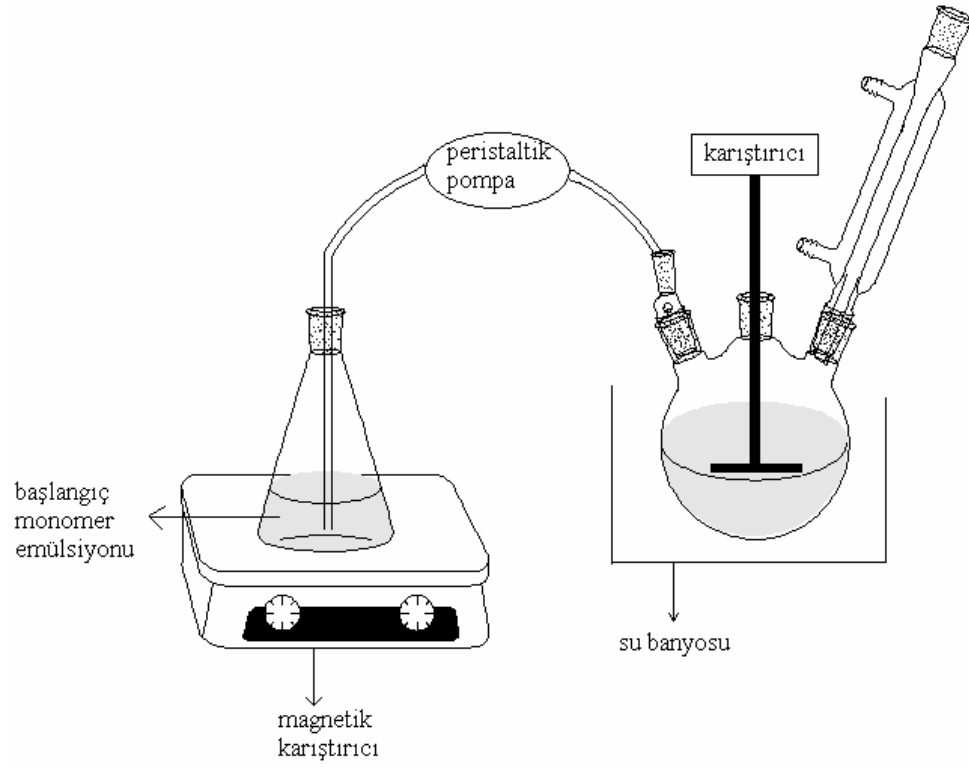
- Amonyak (NH₃)
- Kurutucu- teksonal
- Hidroksietil selüloz

2.2. Yöntemler

2.2.1. Sentez

2.2.1.1. Genel sentez yöntemi

- Su ve köpük kesici tartılıp başlangıç şarjı olarak balonun içine konulur. Bununla birlikte ayrıca prosedürde konulmaya karar verildiyse toplam miktarın gerekli kısmı kadar başlatıcı, emülgatör, koruyucu kolloid tartılır; magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır ve balona eklenir. Isıtılmaya başlanır (Şekil 2.1.).
- Bu sırada kalan miktarlar kadar su, başlatıcı, emulgatör, pH ayarlayıcı, monomerler ve diğer ajanlar gerekli miktarda tartılarak karıştırılır. Karıştırma emülsiyon yapabilecek düzeyde olmalıdır. Magnetik karıştırıcı yeterli olmazsa homojenizatör kullanılır. Böylece başlangıç monomer emülsiyonu hazırlanmış olur.
- Başlangıç şarjının sıcaklığı 80 °C ye ulaşınca tohumlama yapılacaksa başlangıç monomer emülsiyonundan gerekli miktar tartılır ve balona eklenir ve tohumlamanın gerçekleşebileceği süre kadar karıştırılır. Kalan monomer emülsiyonu 2-4 saat sürecek şekilde peristaltik pompa yardımıyla balonun içine eklenmeye başlanır.
- Monomer emülsiyonu bittikten sonra bir süre daha başlatıcı eklenmeye devam edilir; daha sonra polimerizasyonun tamamlanması için karıştırmaya bir süre daha devam edilir.
- Polimerizasyon tamamlandıktan sonra gerekli diğer ajanlar (plastikleştirici, kurutucu veya çöktürücü, pH ı ayarlamak için amonyak, ve antibakteriyeller gibi) sıcaklığa dikkat edilerek eklenir ve gerekli karıştırma sağlanır.
- 30°C civarına soğutulup filtre edilir.
- Polimerizasyon reaksiyonunda karıştırma çok önemlidir; bu yüzden karıştırıcıya ve karıştırma hızına çok dikkat edilmelidir.
- Reaksiyon süresince sıcaklığın ve dozajlamanın sabit olmasına dikkat edilmelidir [18].



Şekil 2.13. tutkal sentezlerinin yapıldığı düzenek

2.2.1.2. Yapılan sentezler

Laboratuar çalışmalarında yapılan tutkallar yukarıda anlatıldığı şekilde sentezlenmiştir. Yapılan denemeler her tutkalda ne tür maddeden ne kadar konulduğu, reaksiyonun ne kadar sürdüğü, tohumlama yapıldıysa oranını içerecek şekilde özetlenerek tablo halinde sunulmuştur (Tablo 2.1.).

Tablo 2.1. Tutkal denemelerinde reaksiyonda kullanılan maddelerin toplam monomer miktarına göre yüzdeleri, reaksiyon süreleri ve tohumlama yüzdesi

Tutkal	KK	B	AE	NE1	NE2	pH-A	KKo	VEO	VAM	2EHA	AAMI	AACI	BA	STI	TRS	TY
1	0,1	0,2	1,4		2	0,1		20	60			0,06	20		6	2,5
2	0,1	0,33	0,5		2	0,4	0,5	20	55	25					6	10
3	0,1	0,2	1,4		2	0,1			98		1	1			5,5	2,5
4	0,1	0,2	1,4		2	0,1			94		5	1			6	2,5
5	0,1	0,2	1,4		2	0,1			96,5		2,5	1			6	2,5
6	0,1	0,2	1,4	2		0,1			96		3	1			6	2,5
7	0,1	0,2	1,4	1	1	0,1			99			1			6	2,5
8	0,1	0,2	1,4	1	1	0,1			96		3	1			6	2,5
9	0,1	0,2	1,4	1	1	0,1			96		3	1			5,5	5
10	0,1	0,2	1,4	1	1	0,1			96		3	1			5	10*

KK: köpük kesici, B: başlatıcı, AE: anyonik emulgatör, NE1: noniyonik emulgatör 1; NE2: noniyonik emulgatör 2; pH-A: pH ayarlayıcı, KKo: koruyucu kolloid, VEO: veova, VAM: vinilasetat monomer, 2EHA: 2-etilhegzil akrilat, AAMI: akril amid, AACI: akrilik asit, BA: bütül akrilat, STI: stiren, TRS: toplam reaksiyon süresi, TY: tohumlama yüzdesi
* 7. tutkal kullanıldı

Tablo 2.1. (devam) Tutkal denemelerinde reaksiyonda kullanılan maddelerin toplam monomer miktarına göre yüzdeleri, reaksiyon süreleri ve tohumlama yüzdesi

Tutkal	KK	B	AE	NE1	NE2	pH-A	KKo	VEO	VAM	2EHA	AAMI	AACI	BA	STI	TRS	TY
11	0,1	0,2	1,4		2	0,1			70			0,05	30		6	2,5
12	0,1	0,2	1,4		2	0,1			90			0,05	10		6	2,5
13	0,1	0,2	1,4		1,9	0,1			87			3	10		5,5	2,5
14	0,1	0,2	1,4		2	0,1			85			5	10		5	2,5
15	0,1	0,2	1,4	1	1	0,1			93		1	1	5		6	2,5
16	0,1	0,7	0,7		0,7	0,5	0,81**					2,5	49,5	48	5	-
17	0,1	0,2	1,4		2	0,1			59,5			0,05	20	20,5	6	2,5
18	0,1	0,7	0,7		0,7	0,5						2,5	50	47,5	6	0,81***
19	0,1	0,7	0,7	0,35	0,35	0,5						2,5	50	47,5	6	5
20	0,1	0,7	0,7	0,35	0,35	0,5						2,5	50	47,5	6,5	10
21	0,1	0,7	0,7	0,35	0,35	0,5						2,5	50	47,5	6,5	15

KK: köpük kesici, B: başlatıcı, AE: anyonik emulgatör, NE1: noniyonik emulgatör 1; NE2: noniyonik emulgatör 2; pH-A: pH ayarlayıcı, KKo: koruyucu koloid, VEO: veova, VAM: vinilasetat monomer, 2EHA: 2-etilhegzil akrilat, AAMI: akril amid, AACI: akrilik asit, BA: bütül akrilat, STI: stiren, TRS: toplam reaksiyon süresi, TY: tohumlama yüzdesi
** PVC ekledik. Hem koruyucu koloid hem de tohumlama yüzeyi olacağını düşünerek
*** R& H in tutkalını kullandık.

2.2.2. Analiz

2.2.2.1. Katı madde tayini

Tutkal saat camı üzerine film yapacak şekilde sürülür ve tartılır. Önceden 105 ±2 °C ye ısıtılmış etüve konulup 2 saat etüv içerisinde bekletildikten sonra çıkarılır ve tartılır. Tartılan miktarlar kullanılarak aşağıdaki denkleme (2.1) göre hesaplamalar yapılır ve yüzde olarak katı madde miktarı elde edilir [19].

$$\% \text{ katı madde} = \frac{m_{ts}}{m_{tb}} \quad (2.1)$$

m_{ts} = kurutma işleminden sonra tutkalın kütlesi

m_{tb} = başlangıçtaki tutkalın kütlesi

2.2.2.2. FTIR Spektrumlarının elde edilmesi

Tutkal düzgün bir yüzey üzerinde film haline getirilir ve kurutulur. Daha sonra FTIR ın ATR aparatına konulur (Şekil 2.14.), sıkıştırılır (Şekil 2.15.) ve spektrum çekilerek elde edilir.



Şekil 2.14. ATR ye tutkal filmini yerleştirirken



Şekil 2.15. ATR de tutkal filmini sıkıştırırken

2.2.2.3. Fiziksel özellikler

Gerekli aletler imkanlar dahilinde olmadığı için tutkalların fiziksel özellikleri göz ile muayene edilebildi.

Film özelliklerini inceleyebilmek için düz cam parçaları kestirildi. Tutkallar düz cam parçalarının üzerine ince ve düzgün film yapacak şekilde sürüldü. Daha sonra kurumaları esnasında incelendi. Kururken çatlayıp çatlamadıkları, düzgün film yapıp yapamadıkları, filmlerde kuruma esnasında kopukluklar veya kabarcıklar oluşup oluşmadığı, saydamlığı ve kuruyan tutkalın esnekliği gibi konularda incelemeler yapıldı.

3. BÖLÜM

BULGULAR, TARTIŞMA ve SONUÇLAR

3.1. Bulgular

- Ticari ürünlerin ve sentezlenen ürünlerin hesaplanan katı madde oranları Tablo 2.2. de listelenmiştir. Katı madde oranları su miktarıyla oynanarak istenilen değere getirilebilirler.

Tablo 2.2. Hesaplanan katı madde oranları

Tutkal	Katı madde oranları	Tutkal	Katı madde oranları
Ticari ürün 1	% 43,6	Tutkal deneme 5	% 51
Ticari ürün 2	% 43,6	Tutkal deneme 6	% 51
Ticari ürün 3	% 40,64	Tutkal deneme 7	% 51
Ticari ürün 5	% 46,65	Tutkal deneme 8	% 46
Ticari ürün 6	% 50	Tutkal deneme 9	% 45
Ticari ürün 7	% 49	Tutkal deneme 10	% 45
Ticari ürün 8	% 47,64	Tutkal deneme 11	% 51
Ticari ürün 9	% 50	Tutkal deneme 12	% 51
Ticari ürün 10	% 40	Tutkal deneme 13	% 51
Ticari ürün 11	% 50,2	Tutkal deneme 14	% 51
Ticari ürün 12	% 49	Tutkal deneme 15	% 46
Ticari ürün 13	% 49	Tutkal deneme 16	% 45,5
Ticari ürün 14	% 51	Tutkal deneme 17	% 51
Tutkal deneme 1	% 51	Tutkal deneme 18	% 45,5
Tutkal deneme 2	% 54	Tutkal deneme 19	% 45,5
Tutkal deneme 3	% 51	Tutkal deneme 20	% 45,5
Tutkal deneme 4	% 51	Tutkal deneme 21	% 45,5

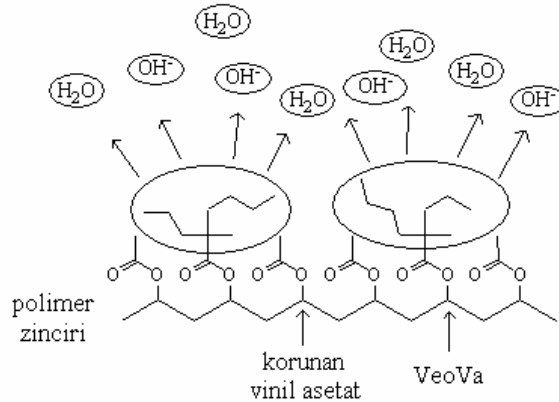
- FTIR dan elde edilen spektrumlar eklerde sunulmuştur.

3.2. Tartışma ve Sonuçlar

3.2.1. Polivinil asetat homopolimeri ve akrilik kopolimer tutkallar

▪ Bu çalışmanın genel anlamda halı tutkalları üzerine olmasına rağmen çıkan fiziksel özelliklerin çok güzel olması nedeniyle 2 farklı tutkal denemesi (Tablo 2.1. de sunulan 1. ve 2. denemeler) daha bilgi olarak verildi. Bu tutkalların ikisinde de VeoVa monomer 10 kullanıldı. VeoVanın aşağıda belirtilen özellikleri sayesinde vam ile kopolimerinin boya tutkalına çok uygun olduğu anlaşılmıştır.

VeoVa monomer 10 versatik asit 10 un vinil esteridir. oka dallanmış yapı 10 karbon atomuna sahiptir. Şekil 2.8 de gösterildiği üzere R_1 ve R_2 grupları alkil gruplarıdır[20]. Bu dallanmış bol karbonlu yapısı sayesinde ester grubunu hidroliz olmaktan korur. Daha da önemlisi komşu asetat gruplarını da korur. Bu olaya şemsiye etkisi adı verilmektedir [21] (şekil 3.1). Böylece polimerin sağlamlığı ve stabilitesi sağlanır. Reaktivitesinin vinil asetatla çok yakın olmasından dolayı polimerleşme düzenli olur dolayısıyla bu özellik amacına tam anlamıyla ulaşmış olur.



Şekil 3.1 Vinil asetatın komşu VeoVa grubu sayesinde hidroliz olmaya karşı korunması

VeoVa kullanılan polimerlerin avantajlarından biri de düşük miktarda uçucu organik madde içermesidir. Uçucu organik maddelerin sebeplerinin başlıcaları: Çöktürücü olarak kullanılan organik çözücüler ve reaksiyona girmemiş monomerlerdir. Şöyleki; VeoVa nın homopolimerinin dallanmış yapısı sayesinde T_g (camsı geçiş noktası) si -3 °C dir. Bu nedenle MFFT (minimum film oluşturma

sıcaklığı) 1 düşen polimer için çöktürücü eklenmesine gerek kalmaz. Ayrıca reaktivitesi vinil asetatla çok yakın olduğu için de düzgün polimerizasyon olur ve reaksiyona girmemiş monomer miktarı minimuma düşer. Diğer avantajlı yanları ise ışığa ve aşınmaya karşı dayanıklı olması, kir tutmaması ve yine dallanmış yapısı sayesinde esneklik sağlamasıdır.

Reaktivitesi diğer akrilik monomerlerle de düzgün polimerleşmesine imkan verir. Bu bilgilerin ışığında T_g si -50 olan 2-etilhegzil akrilat ve T_g si -40 olan bütül akrilatla tutkal denemeleri yapıldı. En iyi sonuç veren iki çalışma bu çalışmada sunulmuştur. Bu tutkallar imkanlar doğrultusunda incelemeler yapılmış ve düzgün, şeffaf, esnek film yaptıkları; 2 hafta sodyum hidroksit içeren suda kaldıkları halde hala yapılarının bozulmayıp esnek ve şeffaf kaldıkları; monomer kokusu içermedikleri tespit edilmiştir. Ayrıca 2. tutkalın etiket tutkalı özelliklerine yakın özellikte olduğu ve üzerinde çalışılırsa güzel bir sonuç elde edilebileceği anlaşılmıştır.

- Çalışmanın amacı doğrultusunda Gaziantep’ te kullanılan tutkal numuneleri toplandı ve fiziksel özellikleri ve katı madde oranlarıyla birlikte FTIR spektrumları elde edildi (ek1 şekil 1-41). Bu spektrumlar ve diğer incelemeler doğrultusunda aynı özellikleri verebileceği tahmin edilen monomer kompozisyonları denendi. Bu tutkalların da analizleri yapıp spektrumları elde edildi (ek2 şekil 42-65). Ticari ürünlerle karşılaştırılıp ne gibi iyileştirmeler yapılabileceği düşünüldü. İmkanlar doğrultusunda bazı çalışmalar yapıldı.

- Ticari ürün 1 (Şekil 1) üretim aşamaları ve girdileri bilinen bir firmanın ürettiği polivinil asetat homopolimeridir. Ticari ürün 2 (Şekil 2) ile karşılaştırıldığında spektrumlarının çakıştığı gözlenmiştir (Şekil 3). Dolayısıyla ticari ürün 2’ ye de polivinil asetat homopolimeridir denilebilir.

- Ticari ürün 3 (Şekil 4) ve 4 (Şekil 5) spektrumlarına bakıldığında eşdeğer oldukları gözlenmiştir. Bu iki ürünün spektrumları ticari ürün 1 in spektrumuyla karşılaştırıldığında (Şekil 6) ikisinin de PVAc (polivinil asetat) homopolimer olduğu anlaşılmakta ancak, bu ürünlerin ticari üründen farklı olarak 1120 ve 1073 cm^{-1} lere sivrilmiş 2 farklı piki (Şekil 7) ve 3200-3600 cm^{-1} arasındaki alkol pikinin daha büyük olduğu (Şekil 8) fark edilmiştir. Bu üç farklı pikin iki sebebi olabileceği düşünülmektedir. Sebeplerden ilkinin homopolimerde kullanılan polivinil alkolden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şöyleki; ticari ürün 1 de kullanılan PVA (polivinil alkol) yüksek molekül ağırlıklı olup %2-3 oranında kullanıldığında bile tutkala

istenilen viskoziteyi verebilmektedir. Düşük yoğunluklu PVA kullanıldığında ise bu oran %10 lara kadar çıkabilmektedir. Böylelikle spektrumda alkol pikleri daha belirgin hale gelirler. % 2-3 yerine % 10 oranında kullanılan PVA maliyeti yükseltmesine rağmen üretilen tutkalın yapışkanlık özelliğini artırmaktadır. Bu da tutkalın kalitesini otomatik olarak yükseltir. İkinci olası sebep ise bu piklerin polietilen glikol (PEG) den kaynaklanabileceği yönündedir. Gerçek sonuca ulaşabilmek için denemeler yapıp spektrumları çekilip karşılaştırılmaları gerekmektedir.

- Akril amit piklerinin FTIR spektrumlarında yerlerini belirlemek amacıyla tutkal denemeleri (3-10) yapıldı (Şekil 44-49). 6,8,9 ve 10. tutkal denemeleri aynı spektrumları (Şekil 52) vermiştir. 3,4,5,7 ve 8. tutkal denemelerin spektrumları üst üste konulduğunda (Şekil 50); akril amidin $1650-1700\text{ cm}^{-1}$ frekansları arasında geniş pikler verdiği anlaşılmaktadır (Şekil 51).

- 11,12,13,14 ve 15. tutkal denemeleri ise bütül akrilat ve akrilik asit piklerinin yerlerini belirlemek ve tutkala kazandırdığı fiziksel özellikleri gözlemek amaçlı yapılmıştır (Şekil 53,54,56,57,59). Bütül akrilat piklerini incelemek için 11 ve 12. denemelerin ve ikisinin fark spektrumları üst üste konulup (Şekil 55). İncelendiğinde 2960 cm^{-1} lerdeki pikin belirginleştiği; fakat bundan daha belirleyici olan 1170 cm^{-1} lerdeki pikin konsantrasyon arttıkça büyüdüğü gözlemlenmiştir. Şekil 58 incelendiğinde ise akrilik asitin $870,1170$ ve 1700 cm^{-1} frekanslarında kendini gösterdiği fark edilmiştir.

- Ticari ürün 5,6,7 sentezlenen tutkallarla karşılaştırılmış 11,12 ve 15. deneyler kullanılarak olası monomer kompozisyonu tespit edilmiştir. Şekil 9,10 ve 11 dikkate alınıp 1170 cm^{-1} deki bütül akrilat piki incelendiğinde ticari ürün 5'in %10-30 bütül akrilat içerdiği; Şekil 12,13 ve 14 incelendiğinde ticari ürün 6' nın %5-10 bütül akrilat içerdiği ve şekil 15,16,17 incelendiğinde ise ticari ürün 7 nin %5 ten az bütül akrilat içerdiği anlaşılmıştır. Ayrıca deneme 11,12,15 ve ticari ürün 5,6,7 fiziksel testlere tabi tutulmuş filmleri karşılaştırılmıştır. Önce aynı incelikte filmleri çekilmiş kuruma aşamasında filmler takip edilmiş hepsinin de şeffaf film yaptığı gözlemlenmiştir. Filmler tam kuruma olduktan sonra camdan ayrılmış ve esneklikleri karşılaştırılmıştır. Gözlemler sonucunda bütül akrilatın polimere esneklik kazandırdığı anlaşılmıştır.

- Şekil 18 ve 19 incelendiğinde ticari ürün 8' in deneme 15' le eşdeğer gözüktüğü fakat biraz daha fazla akril amit içerdiği anlaşılmıştır. Spektrumları

deneme 15' le aynı olmasına rağmen, fiziksel özelliklerine bakılırsa daha viskoz olduğu anlaşılmaktadır.

- Ticari ürün 9 ve 10 aynı FTIR spektrumuna sahip olup deneme 15 le aynı fakat yine akril amitin daha fazla olduğu anlaşılmıştır (Şekil 20,21,22).
- Şekil 23-26 incelendiğinde ticari ürün 11 in %5 den az bütül akrilat (şekil 25); %2 civarı akril amit (Şekil 26) içerdiği anlaşılmaktadır.
- Ticari ürün 12' nin Akril amit içerdiğini tahmin ettikten sonra kompozisyonunu anlayabilmek için deneme 3,4,5,6,7,8,9,10 tutkalları sentezlenmiş ve spektrumları elde edilmiştir. Ticari ürün 12 nin deneme 8 ve 9 a daha benzer olduğu anlaşılmıştır (Şekil 27-29). Fiziksel özelliklerine bakıldığında ise deneme 4 ün diğerlerine göre çok daha yapışkan olduğu anlaşılmıştır. Buradan çıkarılacak sonuç sa akril amidin tutkala çok fazla yapışkanlık vermesidir. Akril amitle ilgili bilinmesi gereken başka bir bilgi ise akril amitin oranı arttıkça tutkalın viskozitesinin artmasıdır.
- Yapılan bir başka deneyde ticari ürün 12, deneme 11 ve 12 tutkallarının filmlerinin şeffaf olduğu gözlenmiştir. Daha sonra bu üç tutkal suya konulmuştur. Ticari ürün 12' nin filmi suyu alınca süt beyaz rengini almış ama tutkal denemeleri şeffaf kalmıştır. 1 hafta bu su içinde bırakılan filmlerden ticari ürün 12' nin esnekliğini kaybedip koptuğu deneme 11 ve 12 nin ise esnekliğini ve şeffaf görüntüsünü hala koruduğu görülmüştür. Bu inceleme sonucundan anlıyoruz ki vam-bütül akrilat kopolimeri vam-akril amid kopolimerine göre suya daha dayanıklıdır.
- Şekil 30,31,32 incelendiğinde ticari ürün 13 ün deneme 3 e benzeyip %2 civarında akril amit içerdiği tahmin edilmektedir.

3.2.2 Polistiren kopolimer tutkallar

- Bütün ticari ürünlerde olduğu gibi tutkalda da maliyetin düşük olması çok önemlidir. Bu sebeple monomer fiyatları araştırılmış ve vinil asetatın (vam) stirene ve bu çalışmada kullanılan diğer monomerlere göre daha ucuz olduğu tespit edilmiştir. Bu araştırma sonucunda vam ile stiren monomerlerini içeren bir tutkal yapılabilir mi sorusu üzerine tekrar bir araştırma yapıldı. Araştırma sonucunda vam ile stirenin reaktivitelerinin çok farklı olduğu [11] ve bu reaksiyonun mümkün olmadığı anlaşıldı. Bunun üzerine bu bilgiyi doğrulamak amaçlı 17. deneme yapıldı. Deney sırasında aşırı refluks gözlemlendi ve soğutma yapılmıyaya kadar bu böyle devam

etti. Yani reaksiyon gerçekleşmedi ve ciddi miktarda monomer reaksiyona girmeden kaldı.

- Deneme 16,18-21 tutkallarının sentezleri 14,15,16 ve 17. ticari ürünlerine yönelik olarak yapılmıştır. En iyi sonuç 21. denemede alınmış olup sebepleri aşağıdaki maddelerde verilmiştir.

- Stirenli tutkalı deneme 16 da PVC tohum olarak kullanarak yapılmaya çalışıldı [22]. Ama denememiz sonucunda olamayacağını görüldü. Kalan monomer kokusu yüzünden polimerizasyonun tamamlanamadığını ve fiziksel özelliklerinin istediğimiz gibi olmadığını gözlemledik.

- Deneme 18 de stirenli tutkal ticari ürün 11' i tohum olarak [22] sentezlenilmeye çalışıldı ve çok iyi sonuç alındı. Film özelliklerinin çok güzel olduğu gözlemlendi.

- 16. denemede olduğu gibi çok fazla olmasa da 18. denemede de monomer kokusu hissedildi. Bunun üzerine polimerizasyon süresi bittikten sonra tersiyerbütül hidroperoksit eklenerek kalan monomerlerin de tepkimeye girmesi sağlandı.

- Literatürde neden kaynaklandığına dair bir bilgi bulunmamakla beraber tutkalın parlak mavilikte olması gerektiği bilgisine ulaşıldı. Şu ana kadar stirenli tutkalda bu amaca yönelik bir sonuç alınamamıştır. Bulduğumuz makalede [22] yazan tohumlama olayının mantıklı gözükmesi üzerine 19,20,21 denemelerde değişik oranlarda tohumlamayla mavilik yakalanmaya çalışıldı ve 21. denemede amaca ulaşıldı. % 10 tohumlamayla da yakalanan mavilik 21. denemede %15 tohumlamayla daha güzel elde edildi.

- Film özelliklerine bakıldığında 18-21. denemelerin 14-17. ticari ürünlere oranla daha güzel özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır. Şöyleki; bahsedilen tutkalların birer filmleri çekildiğinde denemelerin filmlerinin daha az çatlayarak kuruduğu; çöktürücü eklenerek film oluşturulduğunda ise hiçbirinde çatlama gözlenmediği fakat ticari ürünlere göre denemelerde daha düzgün filmler elde edildiği gözlenmiştir.

- FTIR spektrumlar incelendiğinde ticari ürün 14 ve 15' in aynı olduğu ve 18-21. denemelerdeki monomer oranlarıyla benzer oldukları anlaşılmaktadır (Şekil33-35).

- Ticari ürün 16 ve 17 nin spektrumlarının aynı olduğu tespit edilmiştir.

- Ticari ürün 18, 19 ve 20 hakkında bazı tahminlerde bulunmamıza rağmen yapıları hakkında henüz bir yorum yapamadık.

3.2.3 Polimerizasyon bittikten sonra eklenen ajanlar

- pH çok önemli dolayısıyla reaksiyon sonunda NH_3 ile pH ayarlanır.
- Küflenme çok sık karşılaşılan bir sorun bunun için biyosit kullanılmak zorundadır. Bu amaçla piyasada birçok çeşit ve özellikte antimikrobiyal bulunmakta. Üretim şartlarına ve tutkalın türüne bağlı olmak üzere seçilebilecek pek çok ürün bulmak mümkündür.
- Kurutucu, çöktürücü: halı tutkalının hızlı ve herhangi bir çatlama ve kırılma olmadan kuruması çok önemlidir. Bunu sağlamak için ise kurutucu ve çöktürücüler kullanılmaktadır. Fakat boya tutkalında biraz daha geç kuruma istenebileceğinden tutkalın kuruma süresine bağlı olarak bu tür katkılara gerek kalmayabilir.
- 21. denemeye viskozitesini artırmak amacıyla polieter eklendi ve karıştırıldı. Tutkalda elde edilen mavilik polieter eklendikten sonra da gitmedi. Düzgün bir karıştırma ile stiren bazlı ve v-am-bütül akrilat bazlı tutkallara kalınlaştırıcı eklenip boya tutkalı olarak kullanılabilir. 14 ve 8. ticari ürünler boya sektöründe de talep edilen tutkallardandır.

Özetle, bu çalışma piyasada en çok kullanılan tutkalların imkanlar dahilinde monomer kompozisyonlarının ve fiziksel özelliklerinin tespit edilmesi ve bu sonuçlar üzerine tutkallar sentezlenip örnek tutkalların özelliklerinin iyileştirilmesi üzerinedir. FTIR sayesinde örnek tutkalların monomer kompozisyonları tespit edilmiştir. Ancak FTIR ile monomer miktarları % 2 nin altında olan değerler tespit edilememektedir. Bu monomer oranlarına göre tutkallar sentezlenmiş; monomer dışındaki tutkala, sentezi sırasında veya polimerizasyon sonrasında eklenebilecek ajanlar tespit edilmiş, değişik oranlarda uygulanmış ve en iyi fiziksel ve yapısal özellikler elde edilmeye çalışılmıştır. Reaksiyon sıcaklığını ölçmemek, düzgün karıştırma yapamamak, tutkalın mekanik özelliklerini ve molekül büyüklüğünü test edememek gibi engellere rağmen şu ana kadar yapılabilecek denemeler yapılmış ve güzel sonuçlar elde edilmiştir.

4. BÖLÜM

GELECEKTE NE YAPILABİLİR

- Gerekl malzeme ve ekipmanlar temin edilip mekaniksel özellikler incelenebilir.
- Değişik surfaktanlar, başlatıcılar, kalınlaştırıcılar denenip sonuçları incelenebilir.
- Boya tutkalları üzerine de çalışmalar yapılabilir. VeoVa monomerler kullanılabilir.

5. BÖLÜM

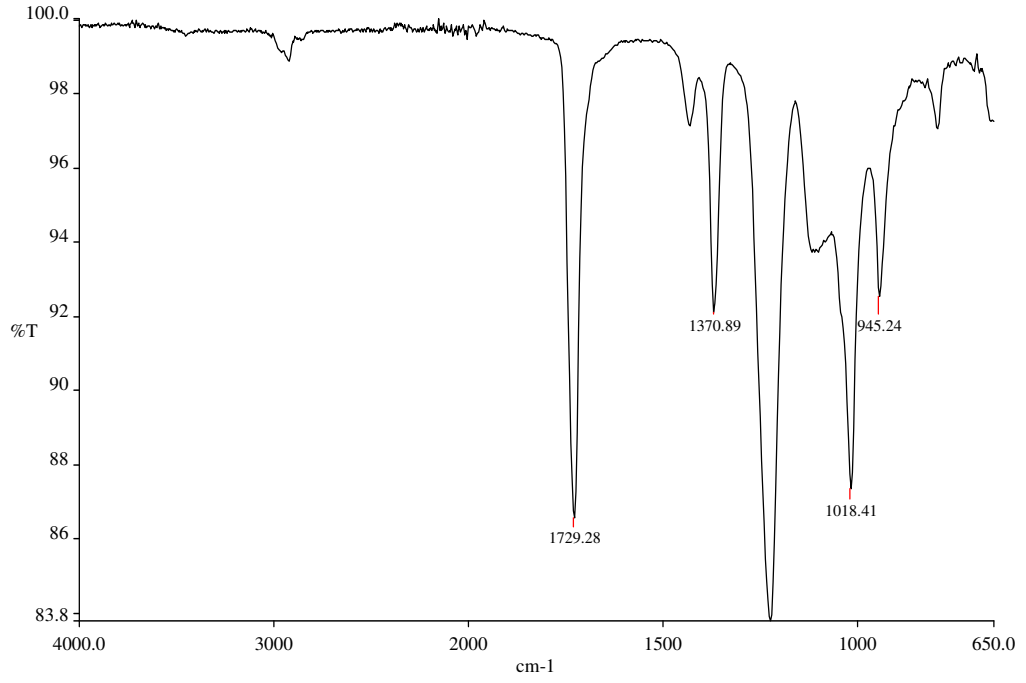
KAYNAKLAR

1. <http://www.tobb.org.tr>
2. <http://www.gso.org.tr>
3. Gaziantep Üniversitesi Açılış Töreni Ticaret Odası Başkanının konuşması,2006
4. Dünya Gazetesi Haberi 14.04.2007
5. <http://www.gaib.org.tr>
6. Hoffman, F. And Delbrück, K. And Bayer, A.G.(1912). German Pat. 255,129
7. Dinsmore,R.P.(1927). Goodyear Tire&Rubber Co., B.Patent 297 050
8. Luther, M. And Heuck, C., I.G. Farbenindustrie, U.S. Patent 1,860,681, 1927
9. Hohenstein, W.P. and Mark, H., J. Polymer Sci. 1, (6), 549,1946
10. Hoelscher, I.(1969). *Dispersion Synthetic*, Part 1, New York, Springer-verlag.
11. Erbil, H.Y.(2000). *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization with Acrylic Monomers*. Florida,CRC Pres.
12. Lovell, P. A. and El-Aasser, M.S.(1997). *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. New York, John Wiley and Sons.
13. Bovey, F.A., Kolthoff, I.M., Medalia, A.I. and Meehan, E.J.(1955). *Emulsion polymerization*. New York, Interscience Publisher.
14. Karsa, D.R.(2003). *Surfactants in polymers, coatings, inks and adhesives*.USA, CRC Pres.
15. Blackley, D.C.(1975). *Emulsion polymerisation theory and practice*. New York, John Wiley and Sons.
16. Piirma, I. And Gardon, J.L.(1976). *Emulsion polymerization*. Philadelphia, ACS Symposium Series.
17. <http://las.perkinelmer.com>
18. Resolution Performance Products.(2001). *Design of VeoVa Based Latices with Low Odor/VOC for Flat Interior Wall Paints*. USA

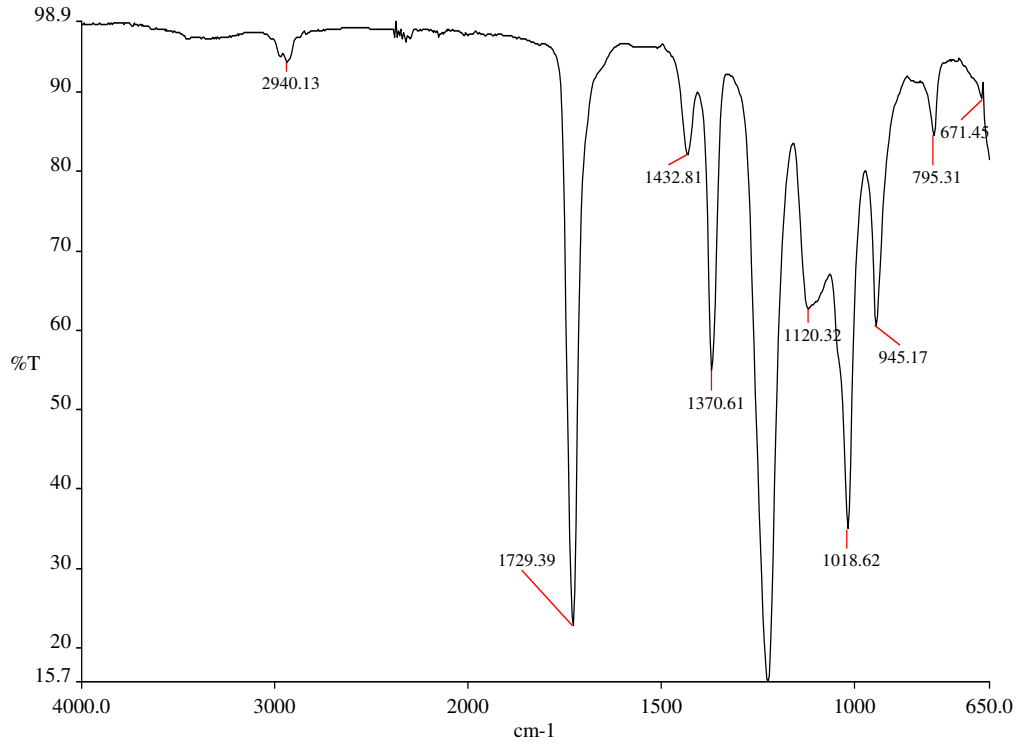
19. Kline, G.M.(1963). *Analytical Chemistry of Polymers*. New York, Interscience publisher
20. Resolution Performance Products.(2002). *Veova Monomer 10*. USA
21. Resolution Performance Products.(2002). *Characteristics and Reactivity Parameters of Veova Monomers*. USA
21. Li, H., Kan, C., Du, Y. and Liu, D.(2003). Morphology of P(BA-St-DAAM) Latex Particles Prepared by Seeded-emulsion Polymerization. *Polymers for Advanced Technologie*, 14, 212-215

6. BÖLÜM EKLER

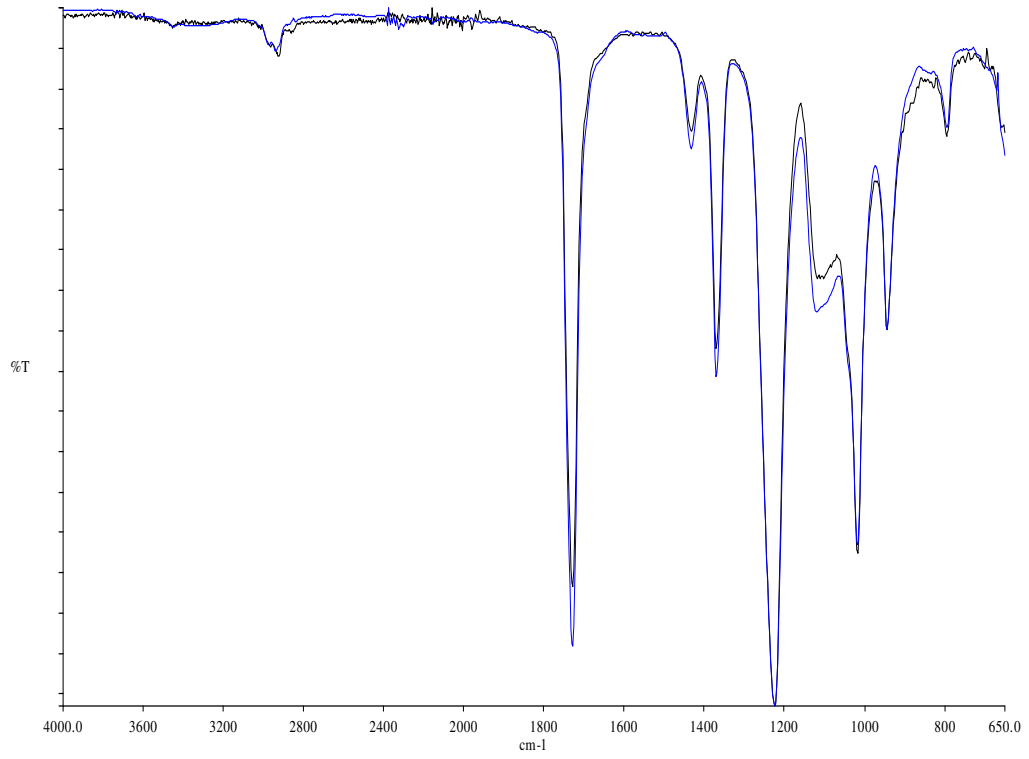
6.1. Ek 1 Ticari Ürün FTIR Spektrumları



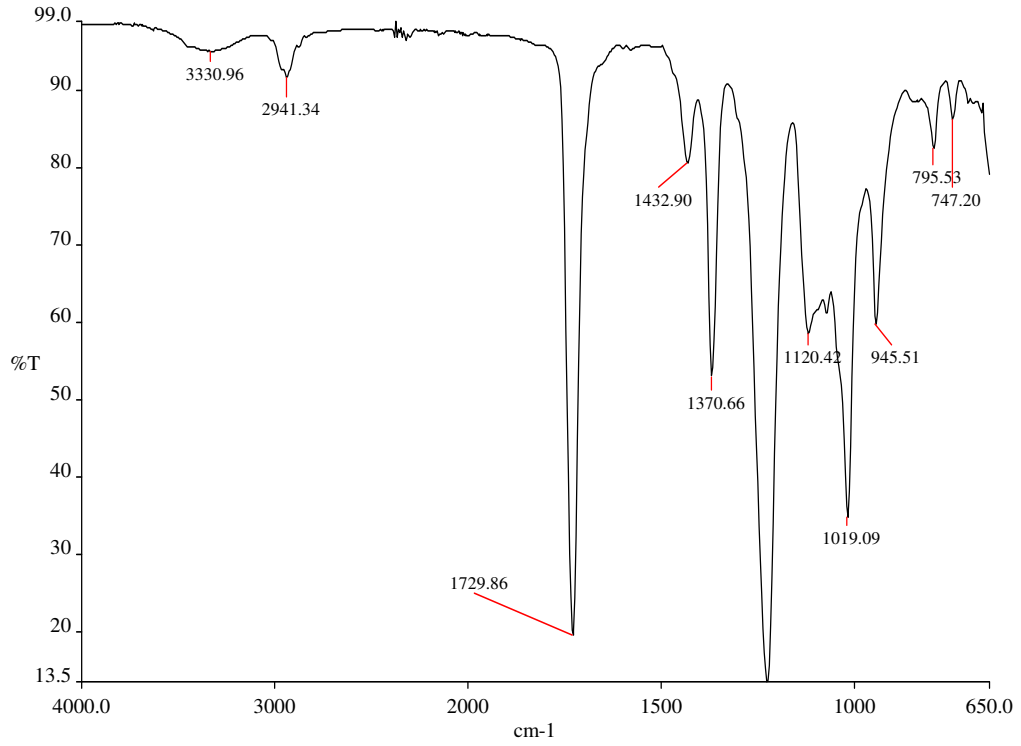
Şekil 1. Ticari ürün 1



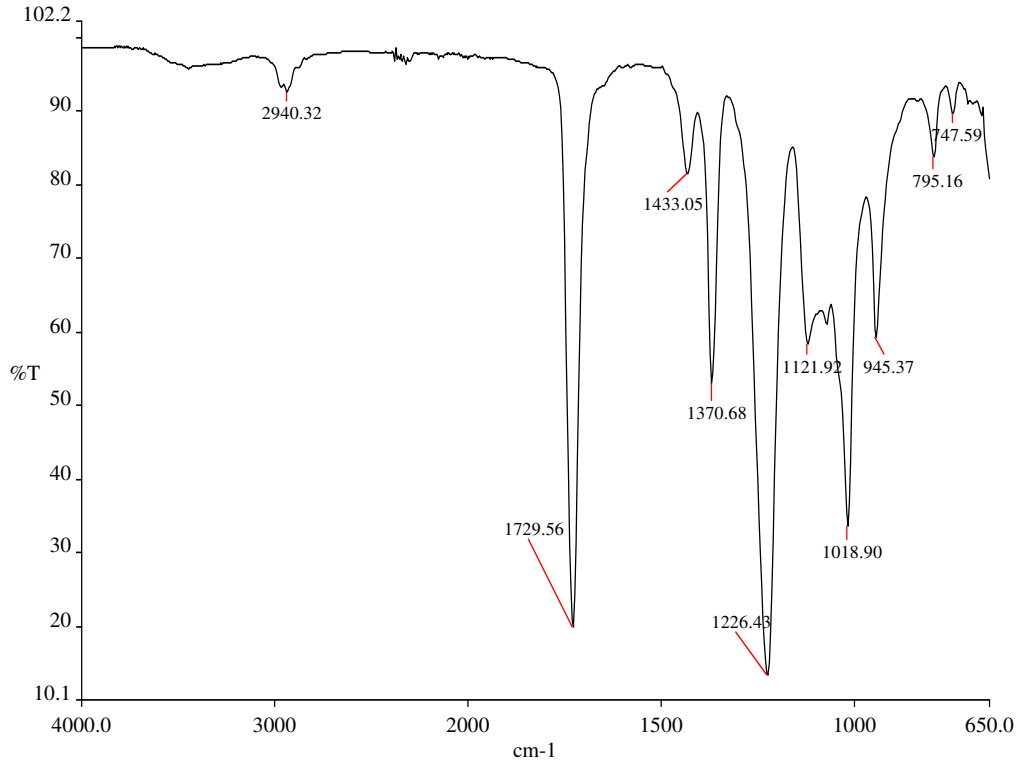
Şekil 2. Ticari ürün 2



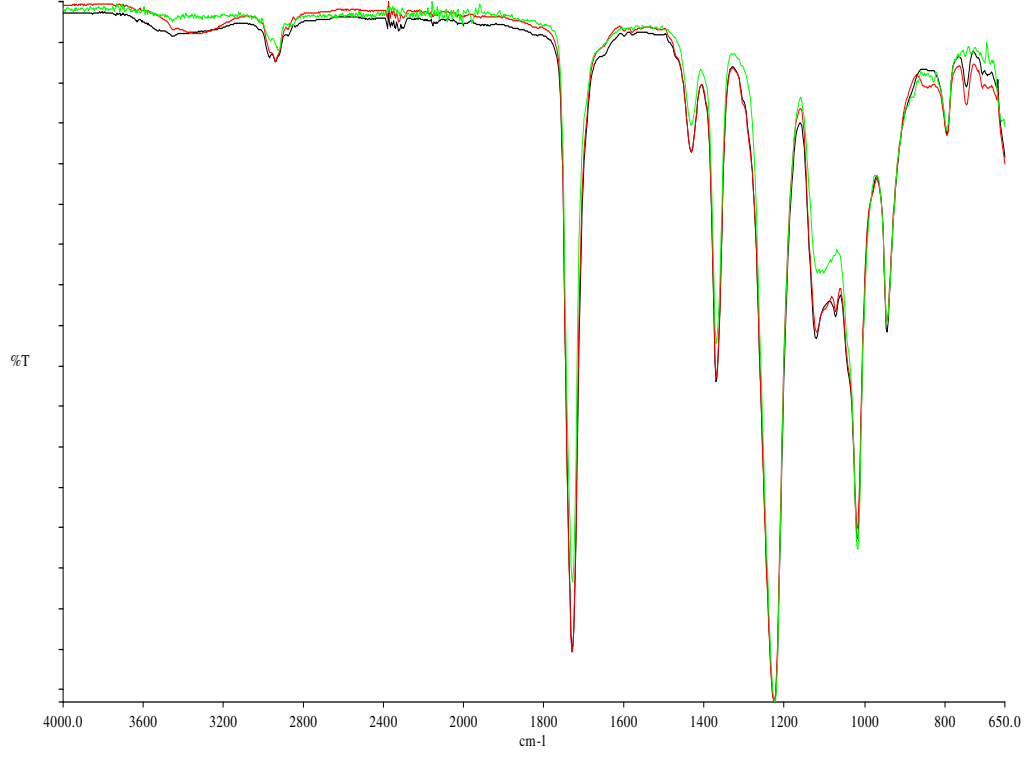
Şekil 3. --- Ticari ürün 1; ---Ticari ürün 2



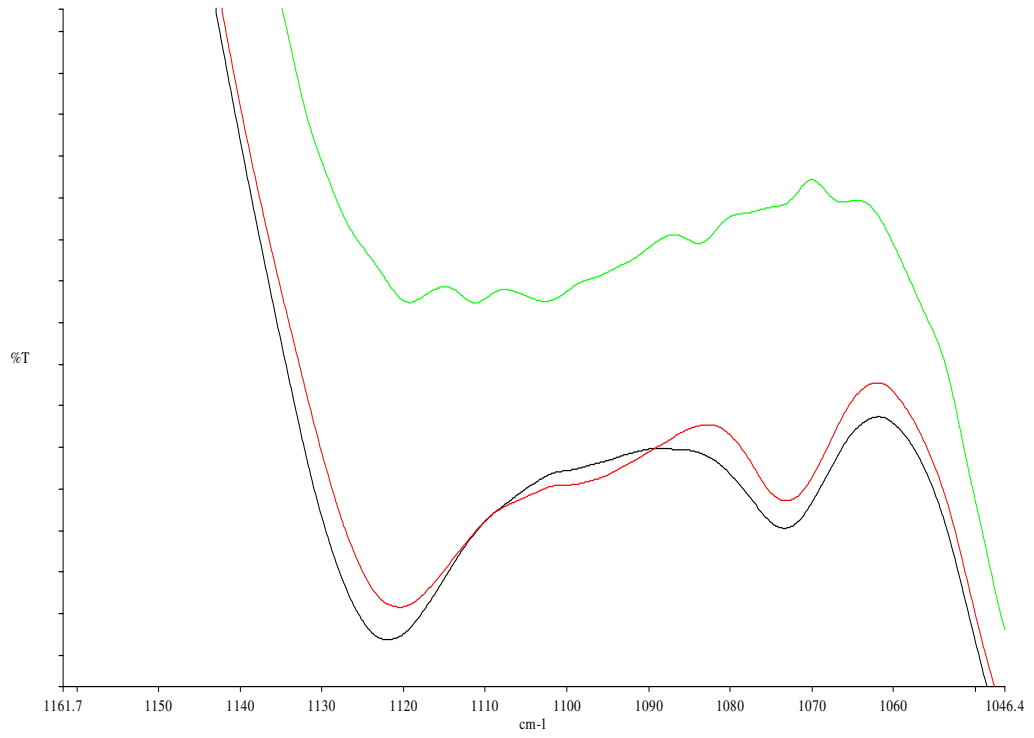
Şekil 4. Ticari ürün 3



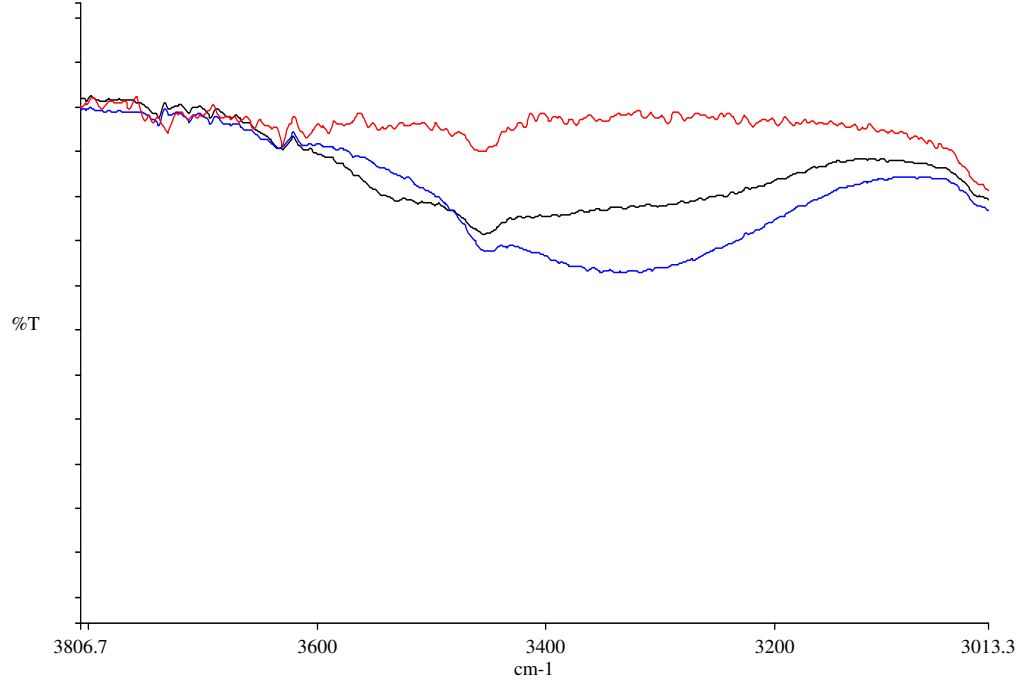
Şekil 5. Ticari ürün 4



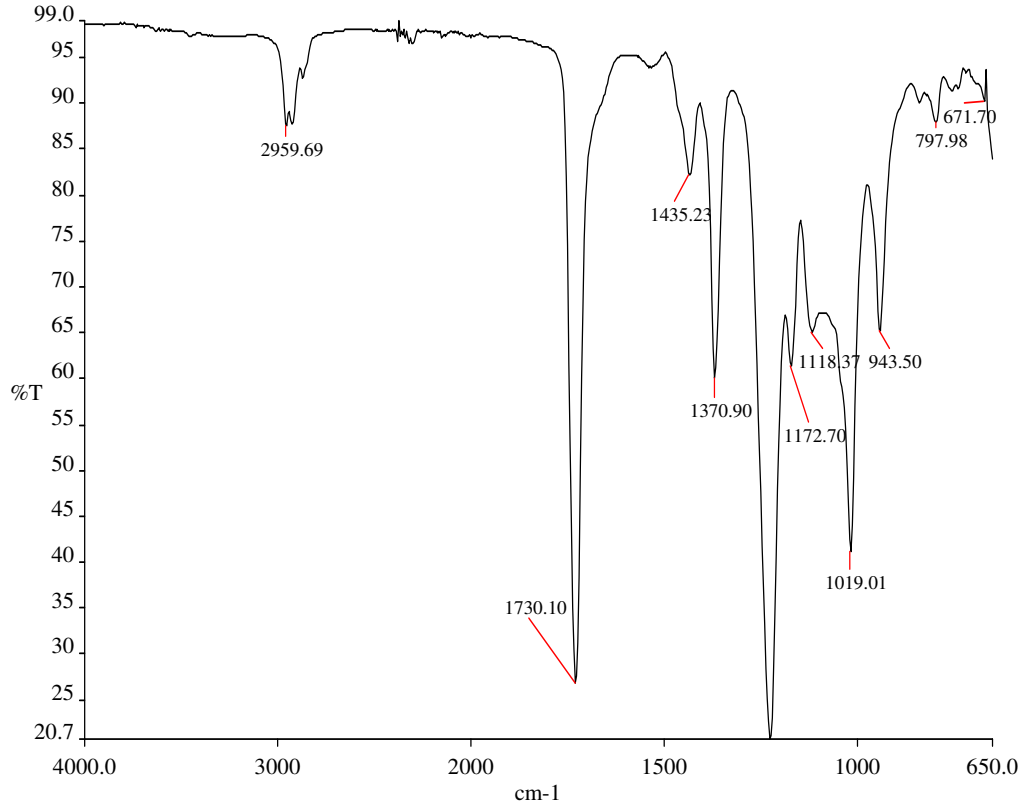
şekil 6. ---Ticari ürün4; ---Ticari ürün 3; ---Ticari ürün 1



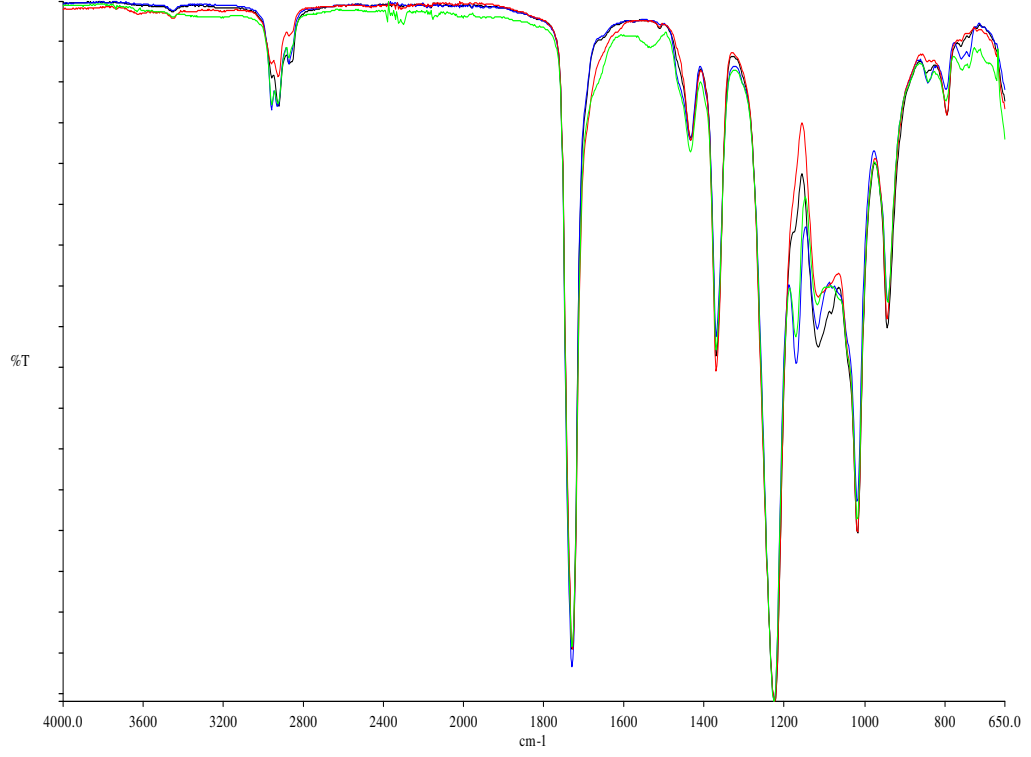
Şekil 7. ---Ticari ürün4; ---Ticari ürün 3; ---Ticari ürün 1



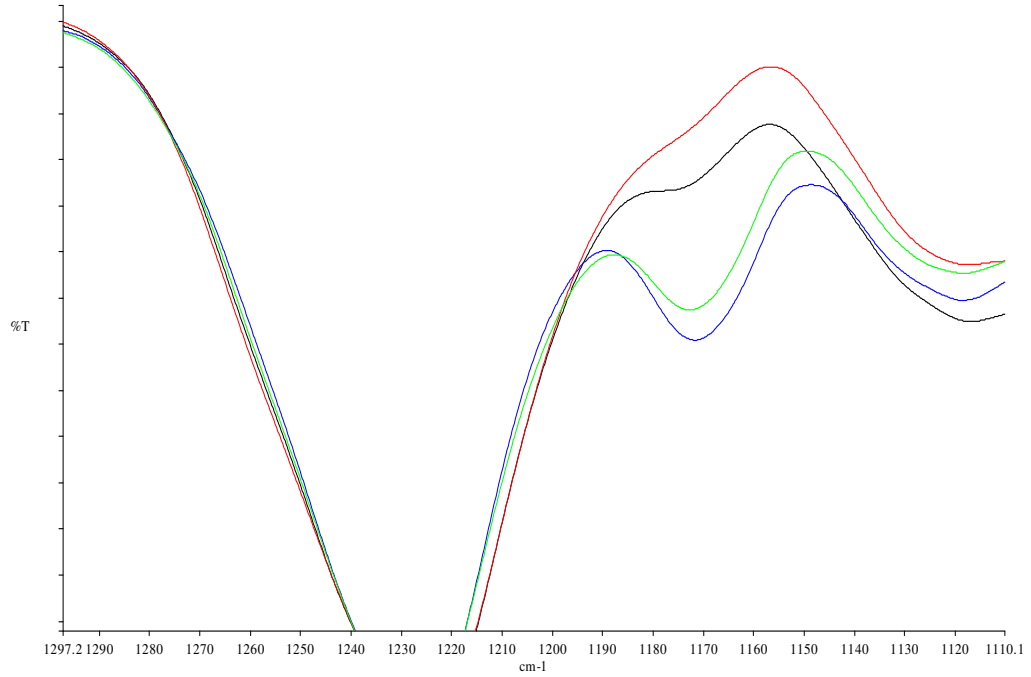
Şekil 8. ---Ticari ürün4; ---Ticari ürün 1; ---Ticari ürün 3



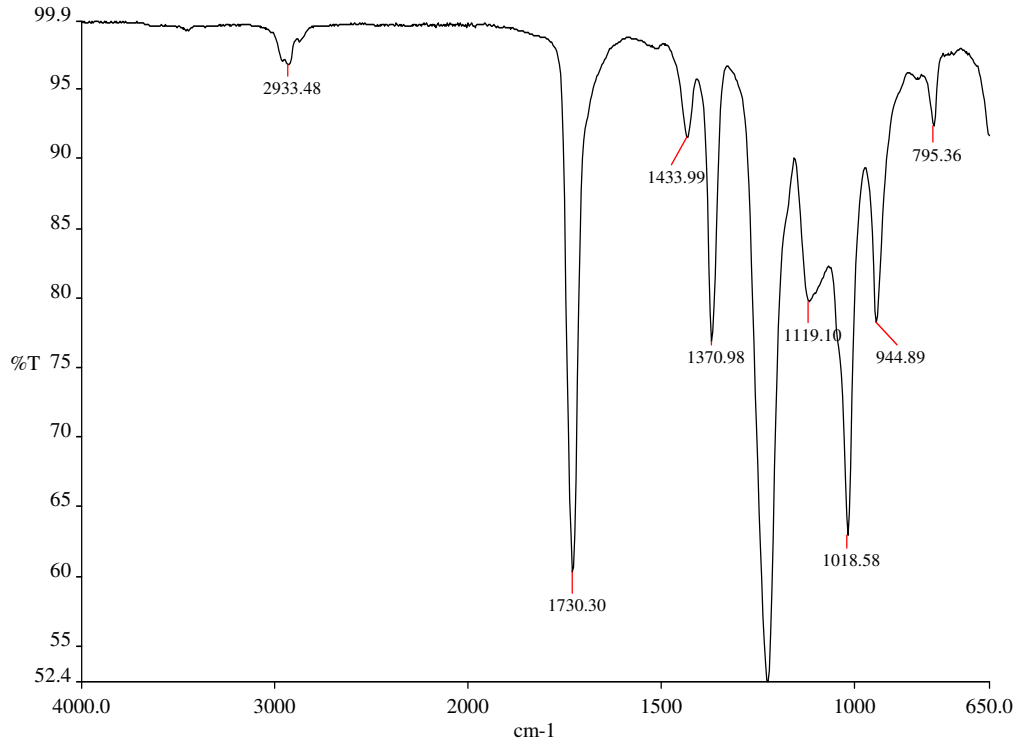
Şekil 9. Ticari ürün 5



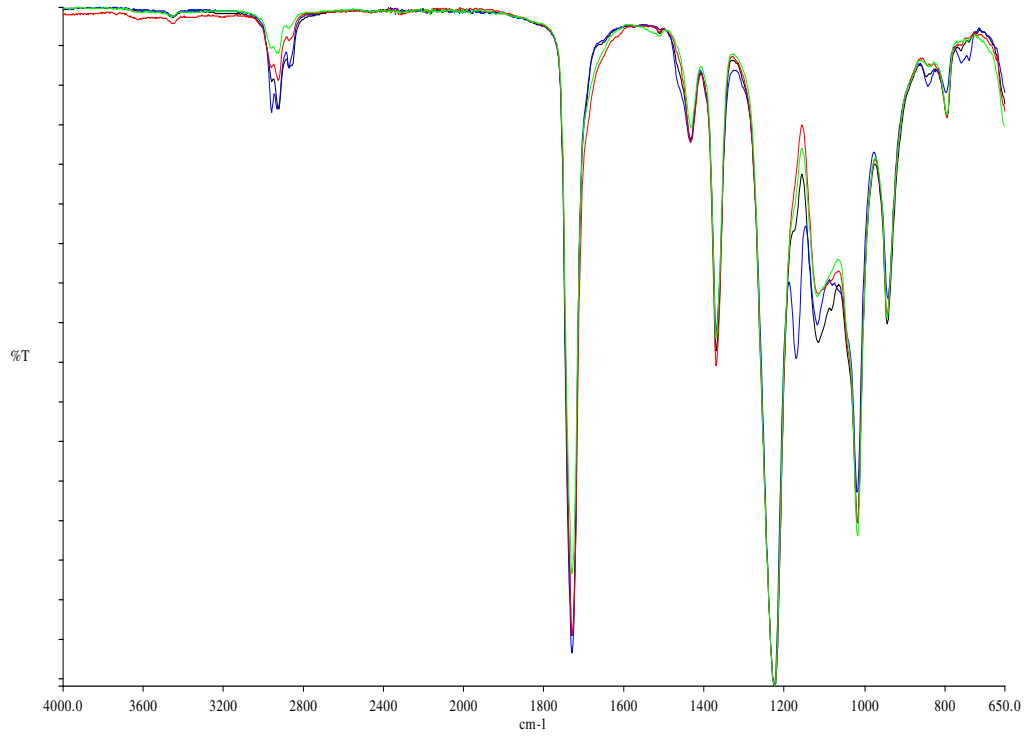
Şekil 10. ---Tutkal deneme 12; ---Ticari ürün 5;---Tutkal deneme 15; ---Tutkal deneme11



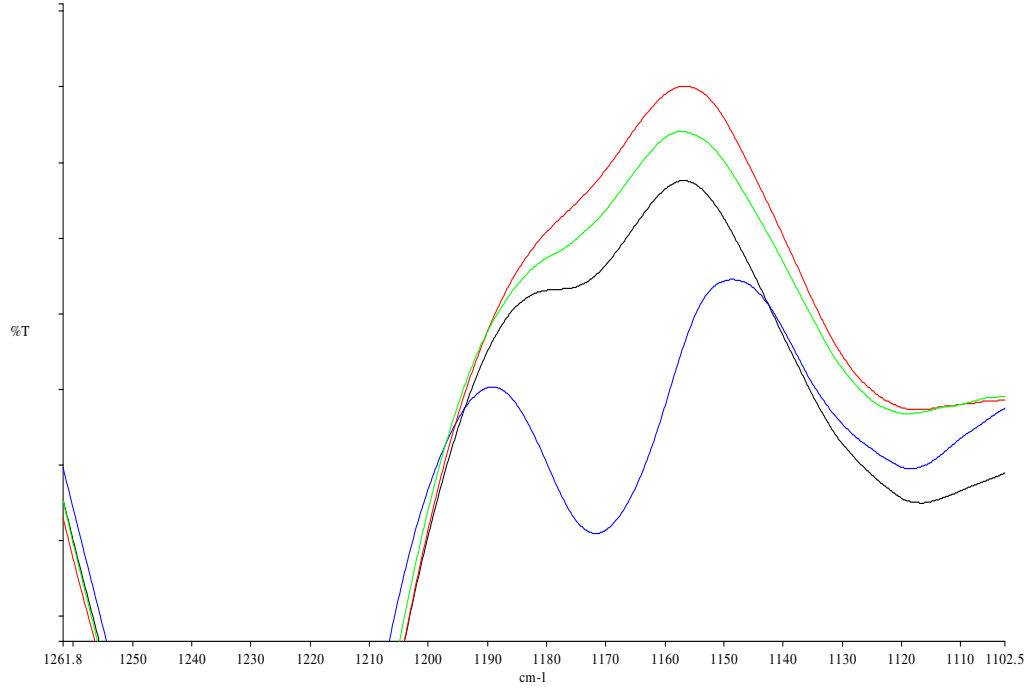
Şekil 11. ---Tutkal deneme 12; ---Ticari ürün 5;---Tutkal deneme 15; ---Tutkal deneme11



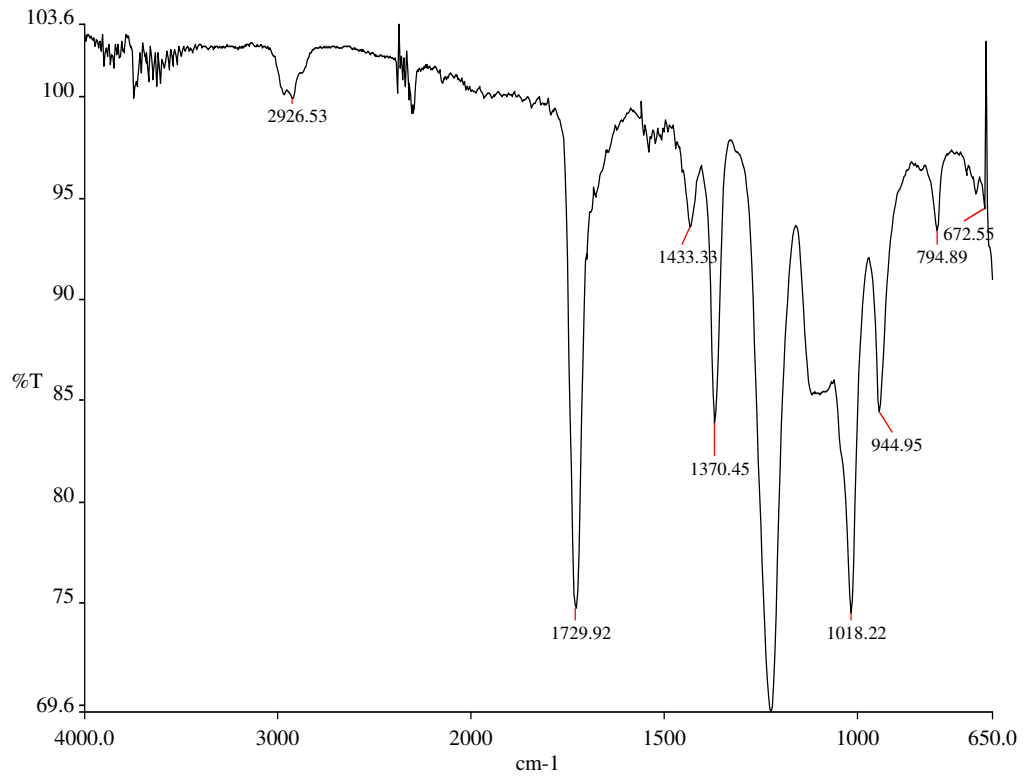
Şekil 12. Ticari ürün 6



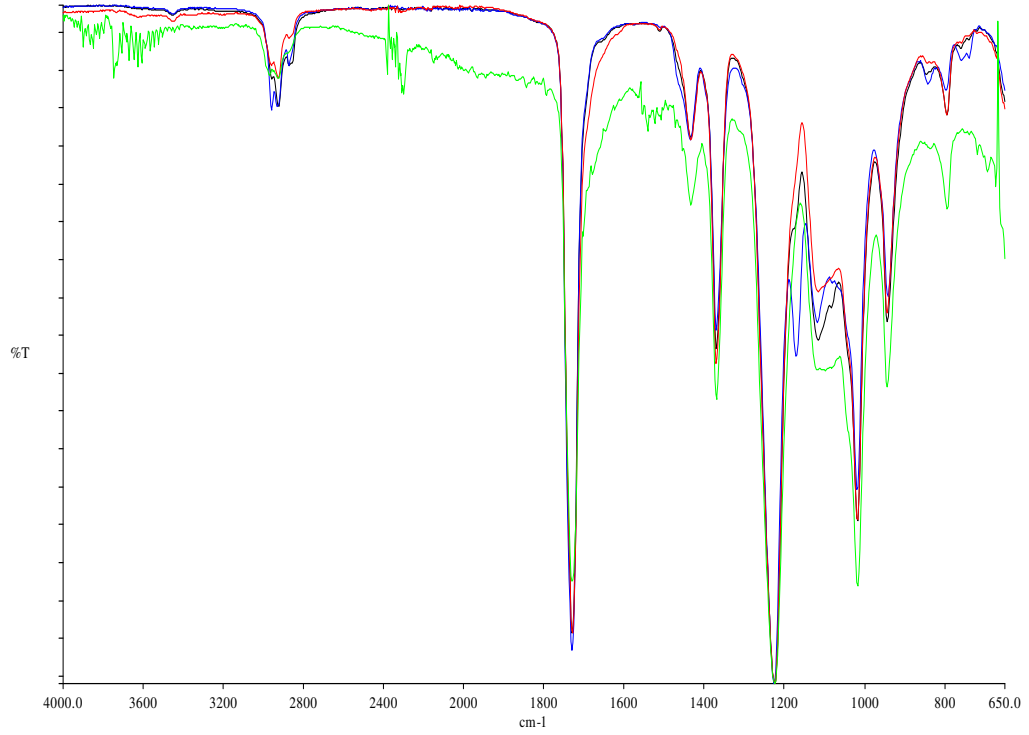
Şekil 13. ---Tutkal deneme 12; ---Ticari ürün 6;---Tutkal deneme 15; ---Tutkal deneme 11



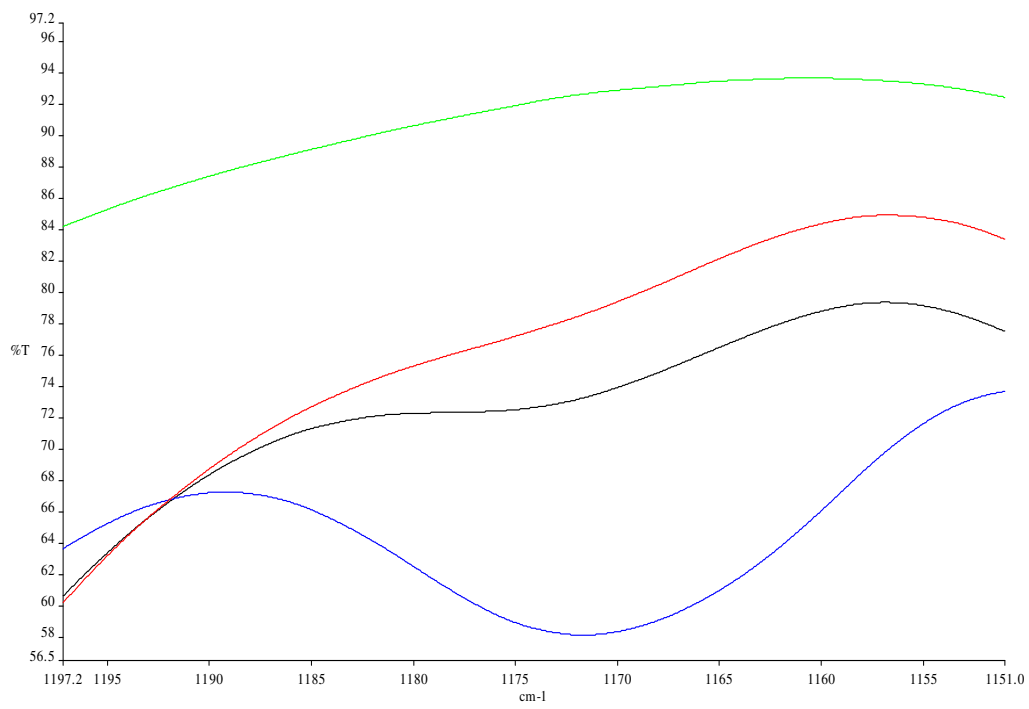
Şekil 14. ---Tutkal deneme 12; ---Ticari ürün 6;---Tutkal deneme 15; ---Tutkal deneme 11



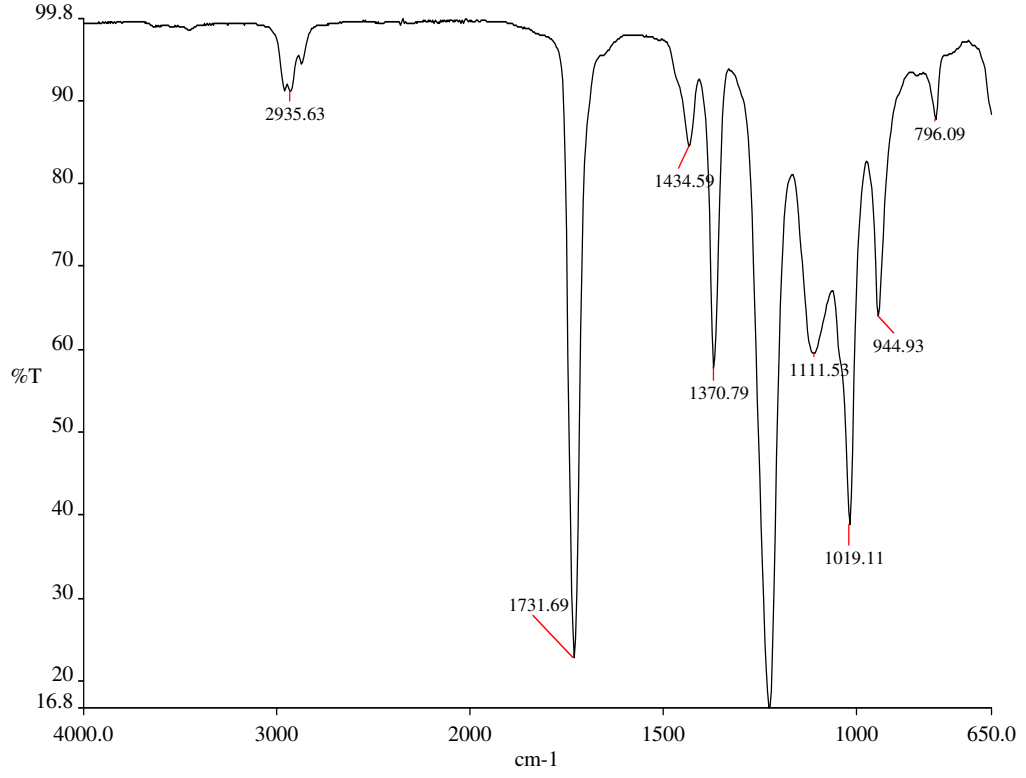
Şekil 15. Ticari ürün 7



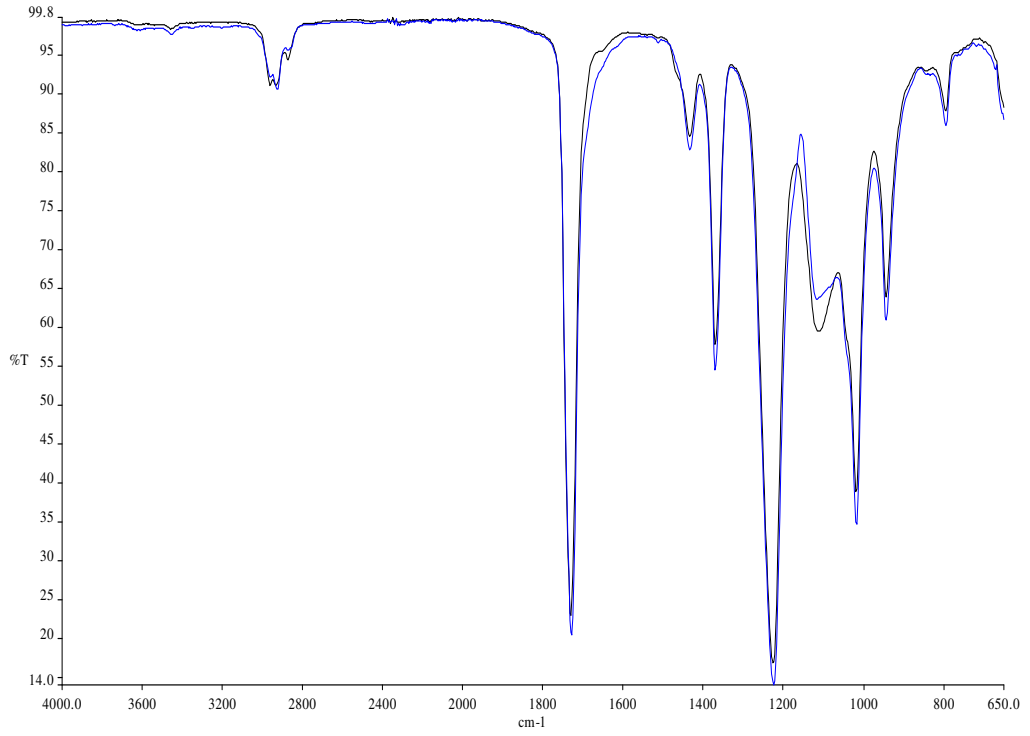
Şekil 16. ---Tutkal deneme 12; ---Ticari ürün 7;---Tutkal deneme 15; ---Tutkal deneme 11



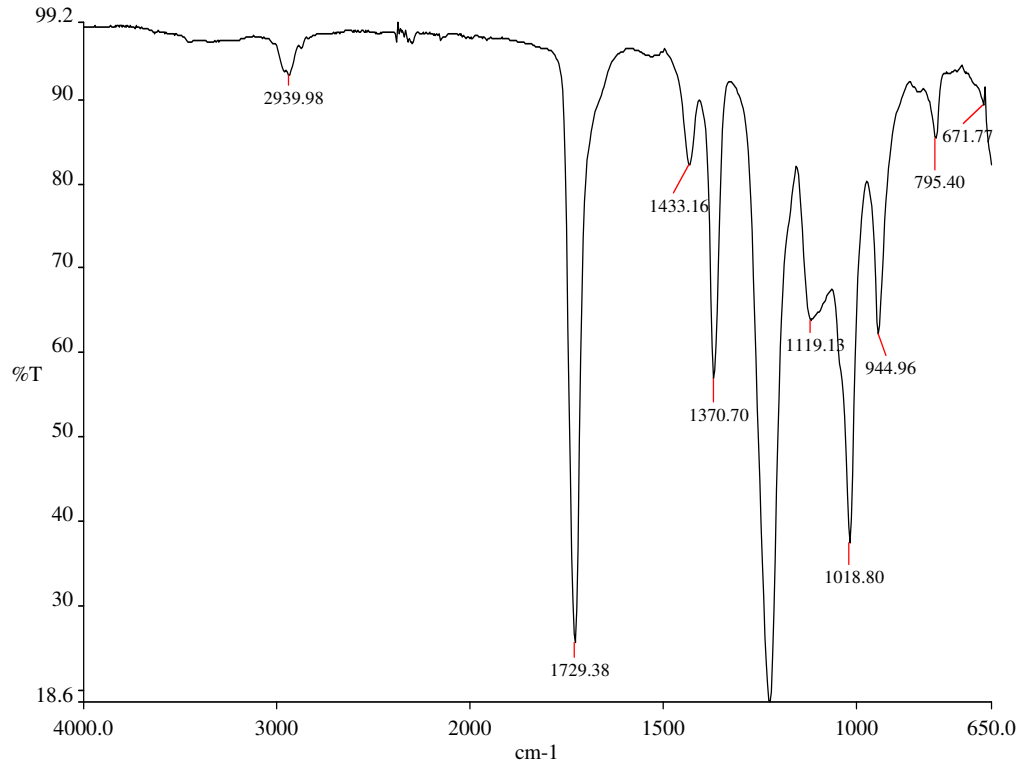
Şekil 17. ---Tutkal deneme 12; ---Ticari ürün 7;---Tutkal deneme 15; ---Tutkal deneme 11



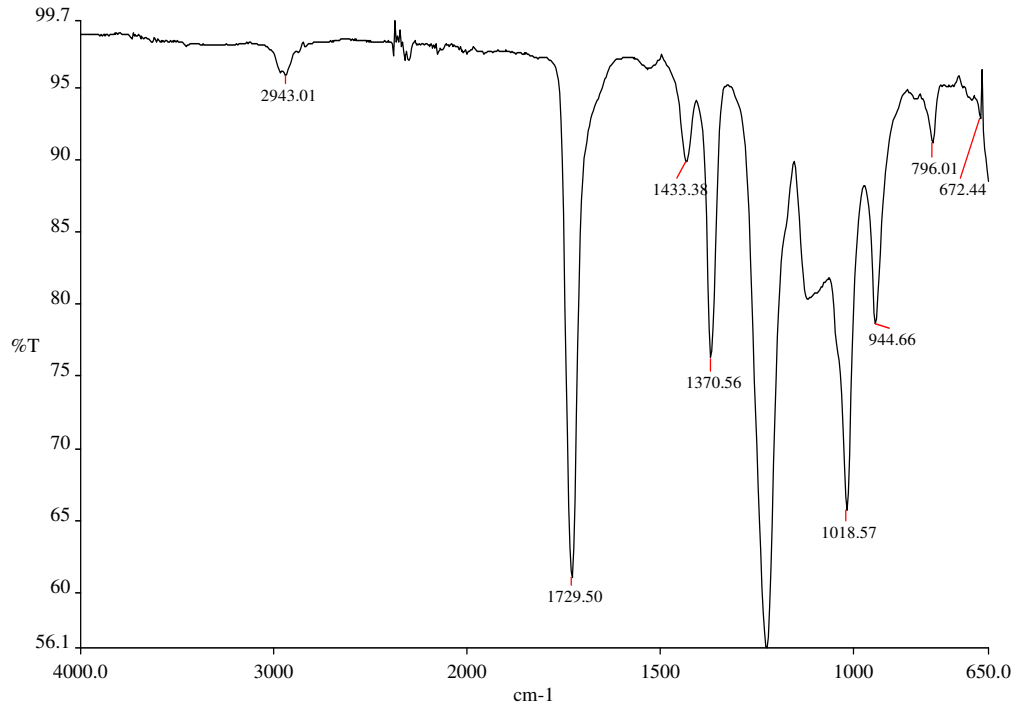
Şekil 18. Ticari ürün 8



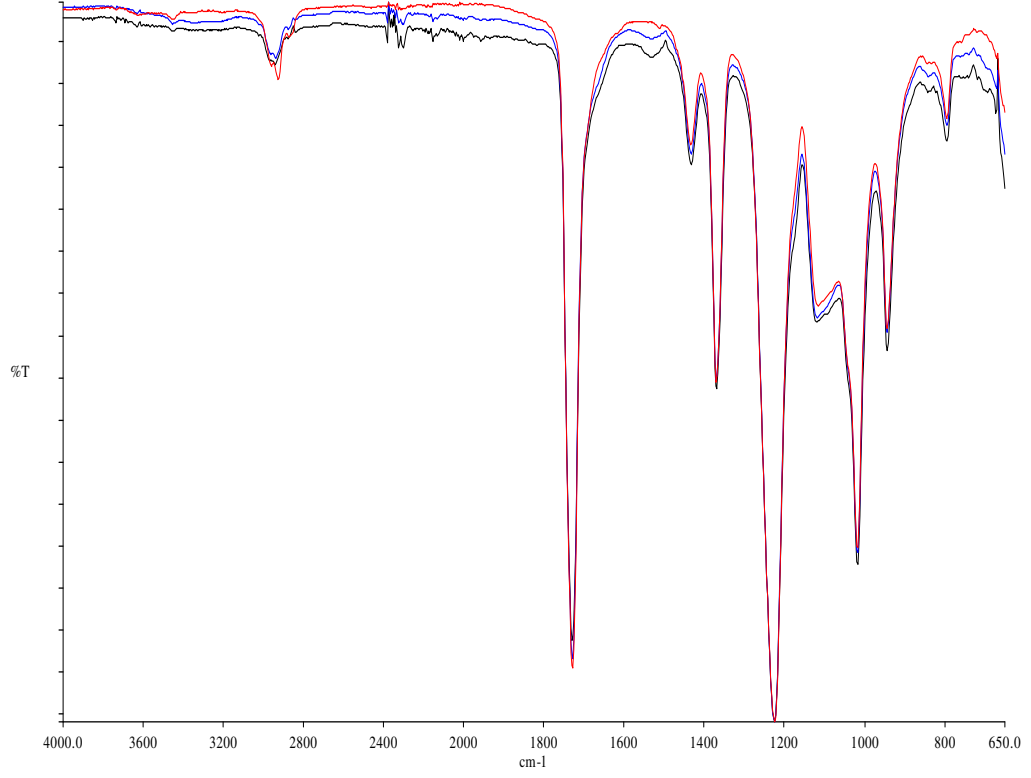
Şekil 19. ---Ticari ürün 8; --- Tutkal deneme 15



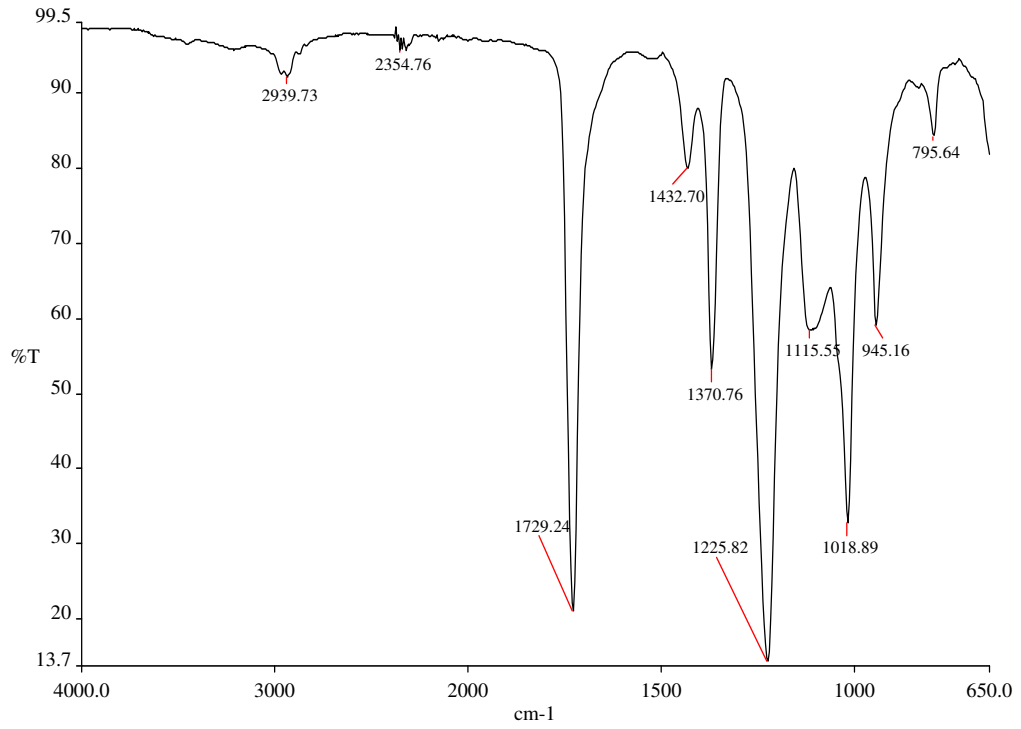
Şekil 20. Ticari ürün 9



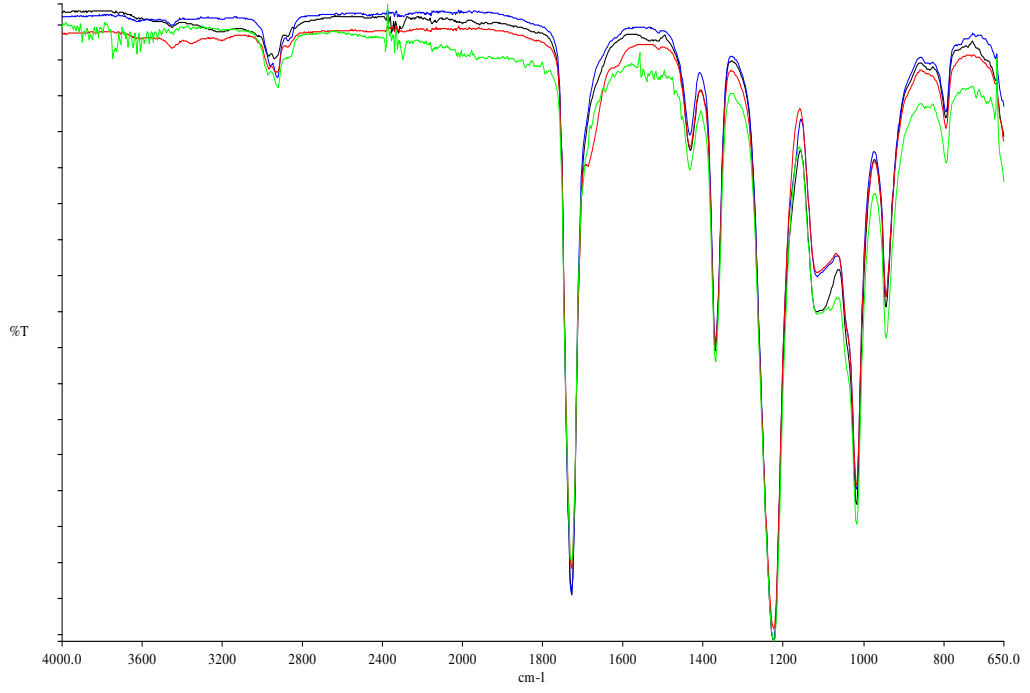
Şekil 21. Ticari ürün 10



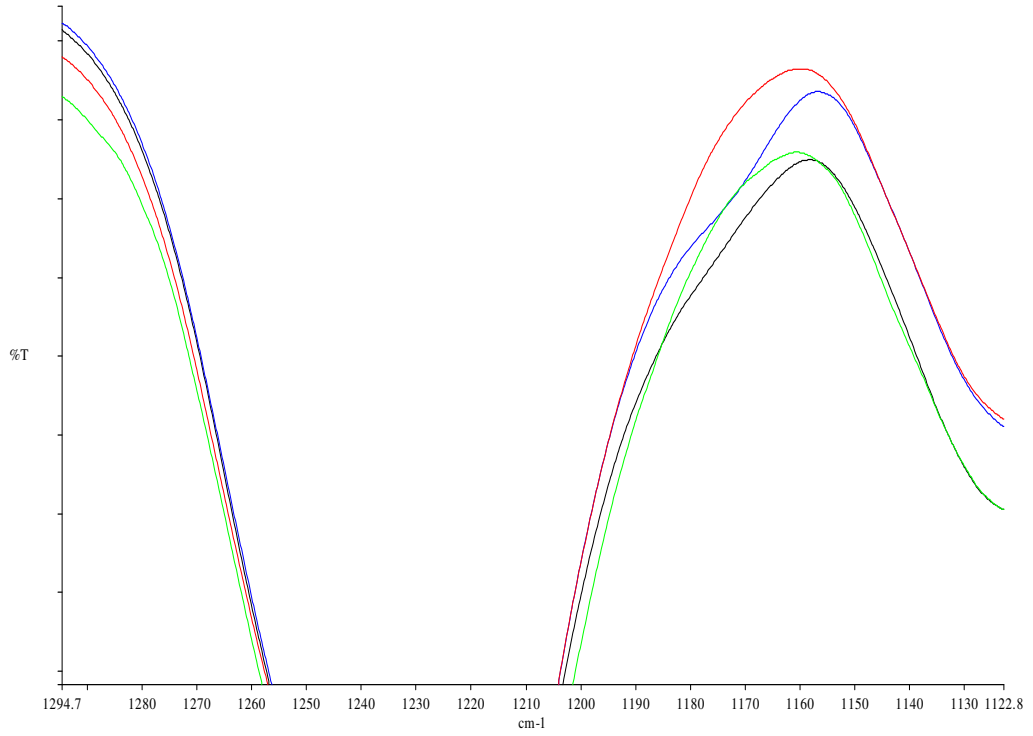
Şekil 22. ---Ticari ürün 10; ---Ticari ürün 9; ---Tutkal deneme 15



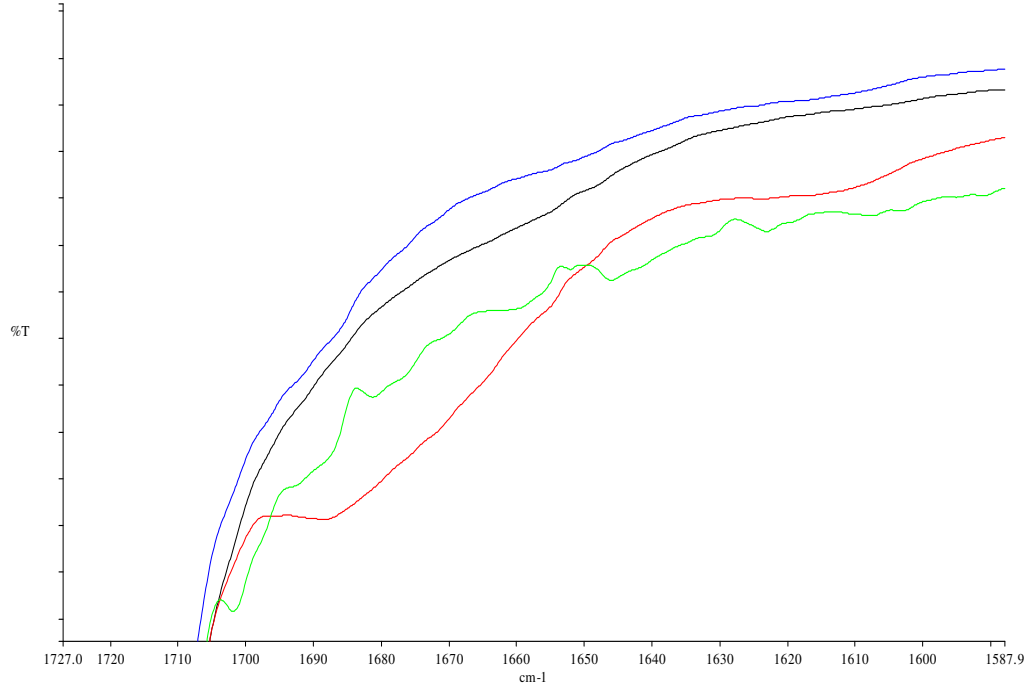
Şekil 23. Ticari ürün 11



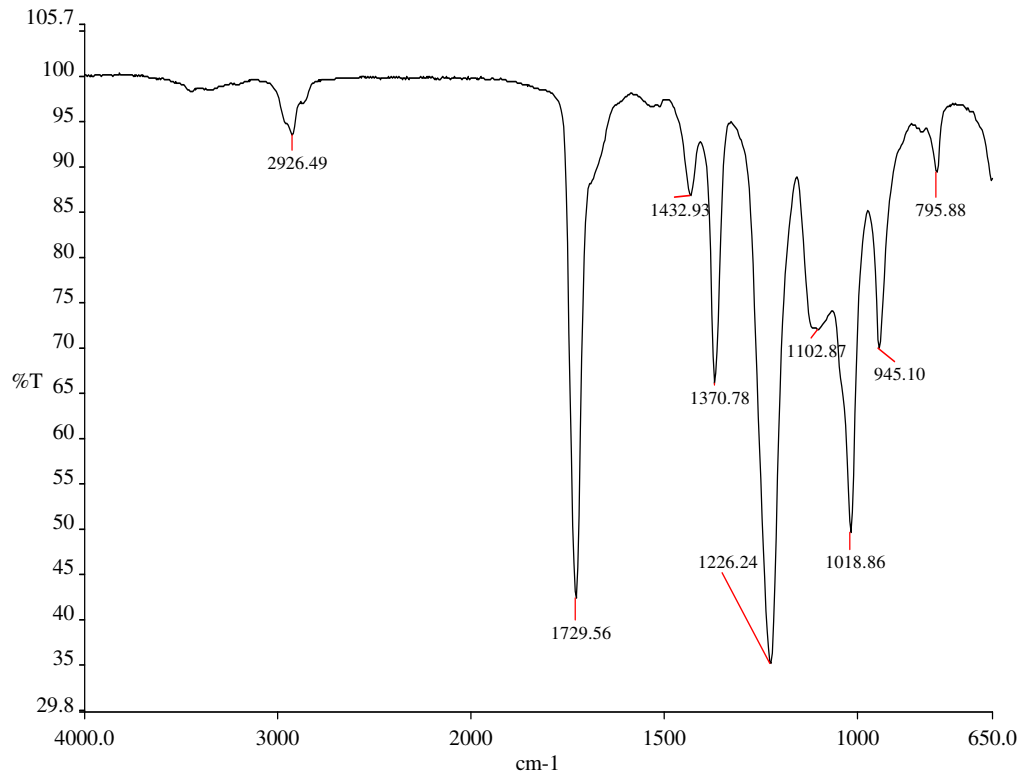
Şekil 24. ---Ticari ürün 11; ---Tutkal deneme 6; ---Tutkal deneme 3; ---Tutkal deneme 15



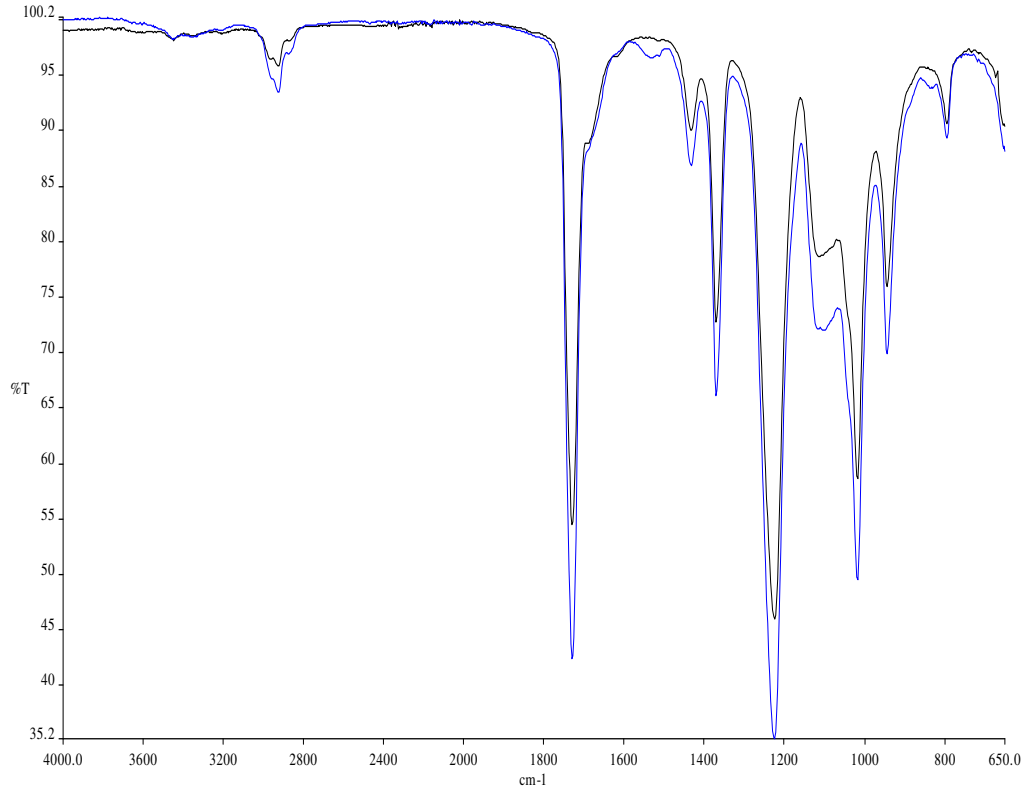
Şekil 25. --- Ticari ürün 11; ---Tutkal deneme 6; ---Tutkal deneme 3; ---Tutkal deneme 15



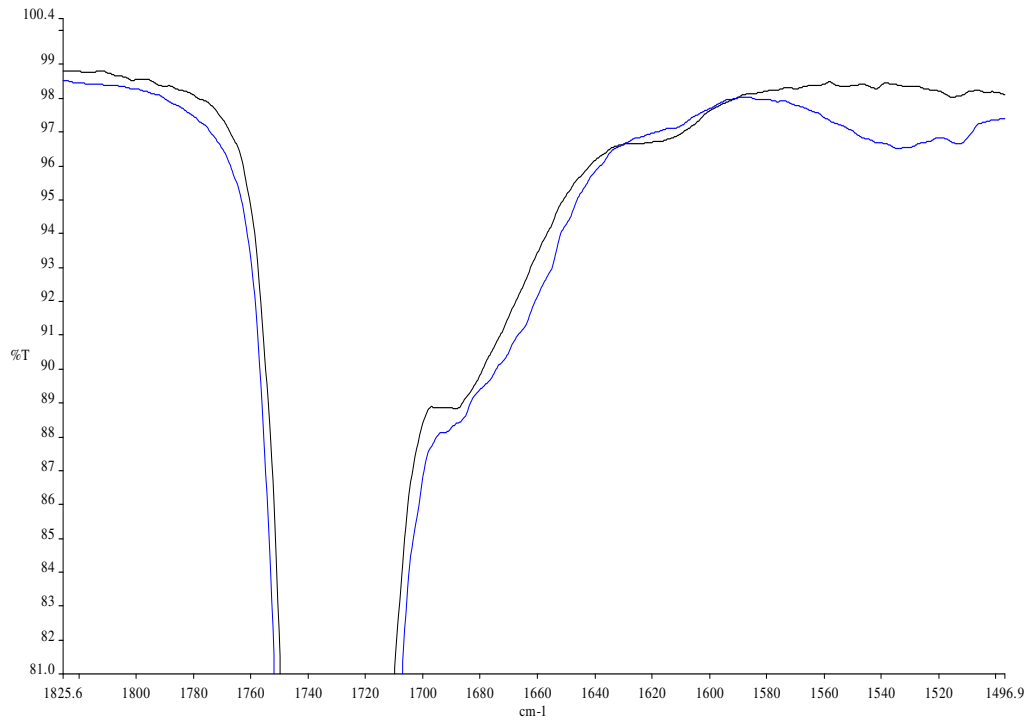
Şekil 26. --- Ticari ürün 11; ---Tutkal deneme 6; ---Tutkal deneme 3; ---Tutkal deneme 15



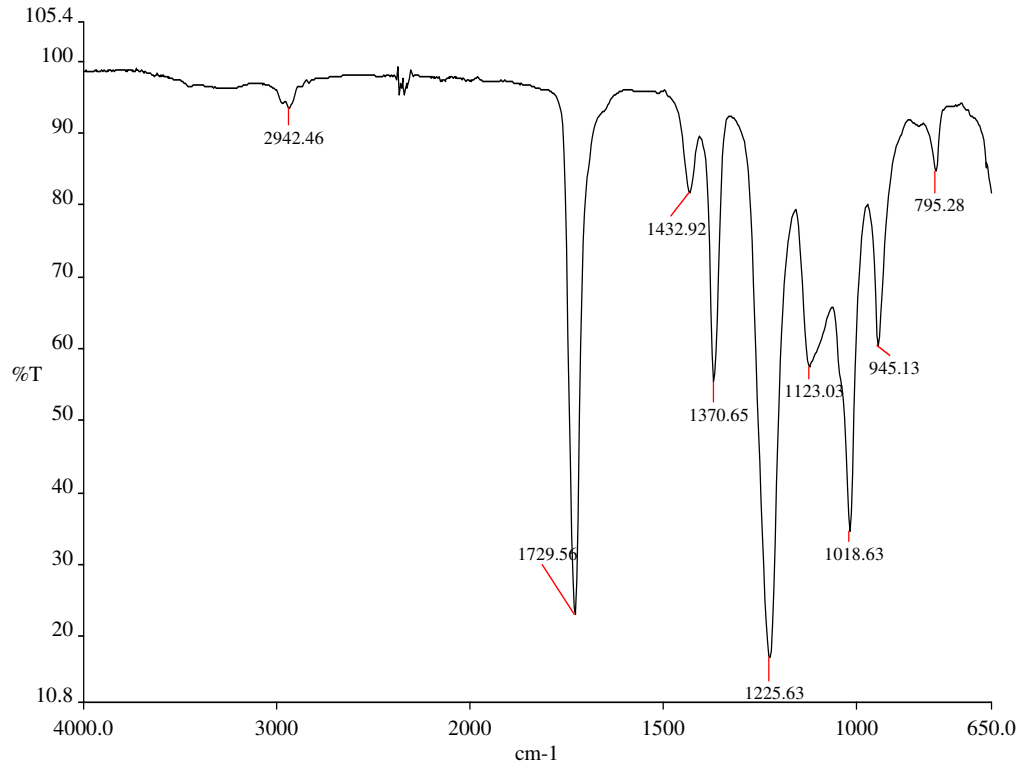
Şekil 27. Ticari ürün 12



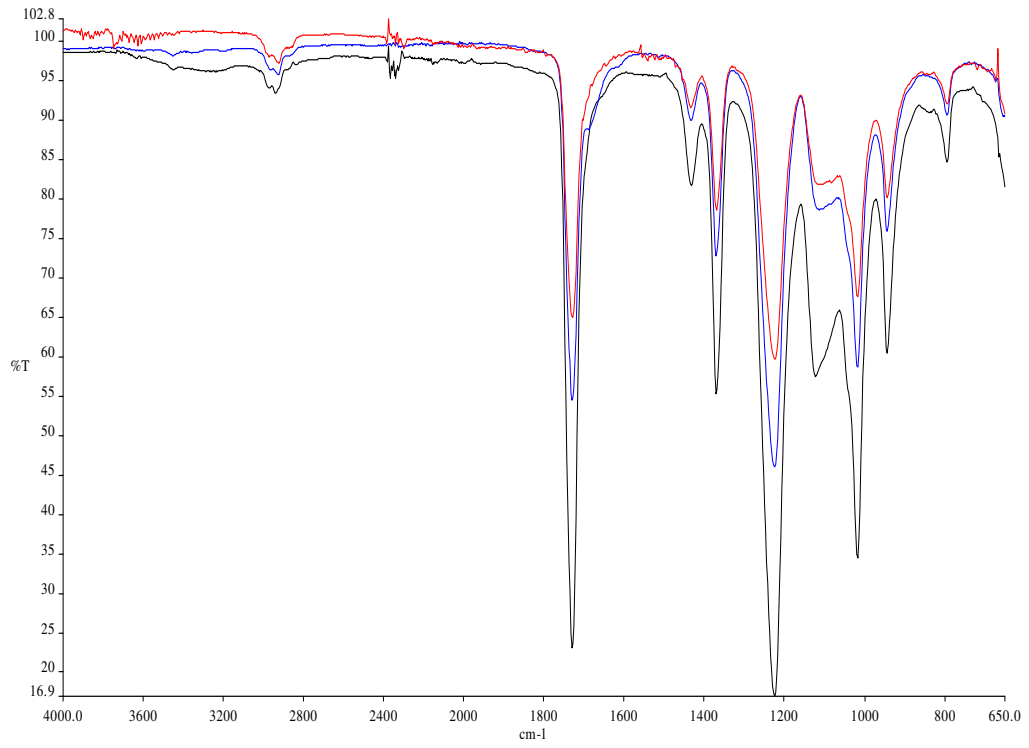
Şekil 28. ---Tutkal deneme 8; ---Ticari ürün 12



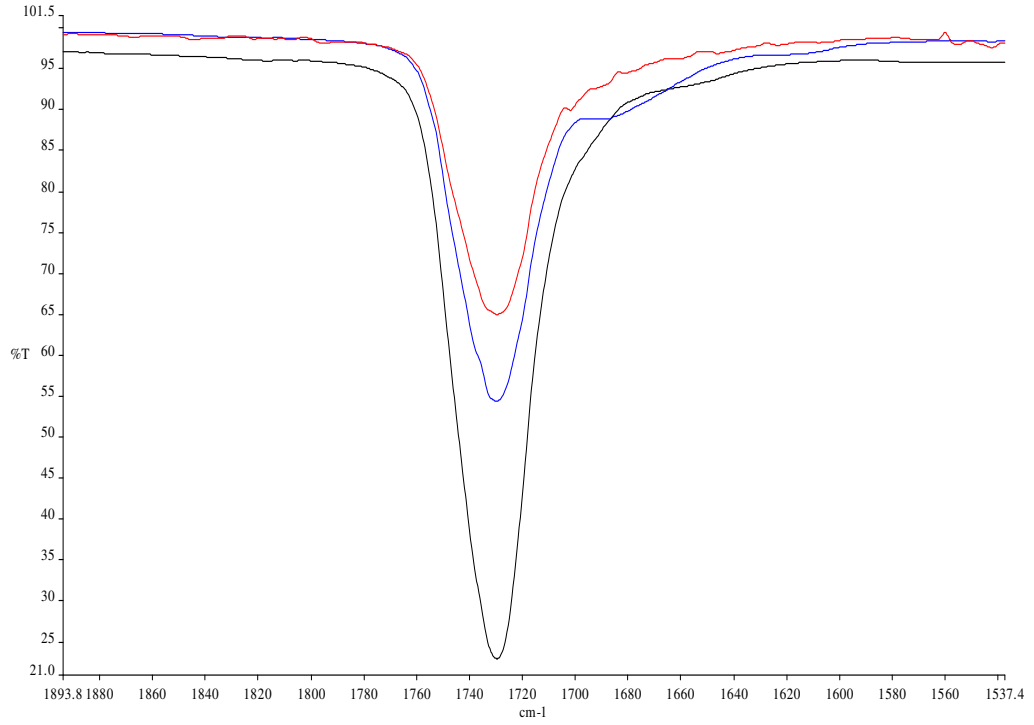
Şekil 29. ---Tutkal deneme 8; ---Ticari ürün 12



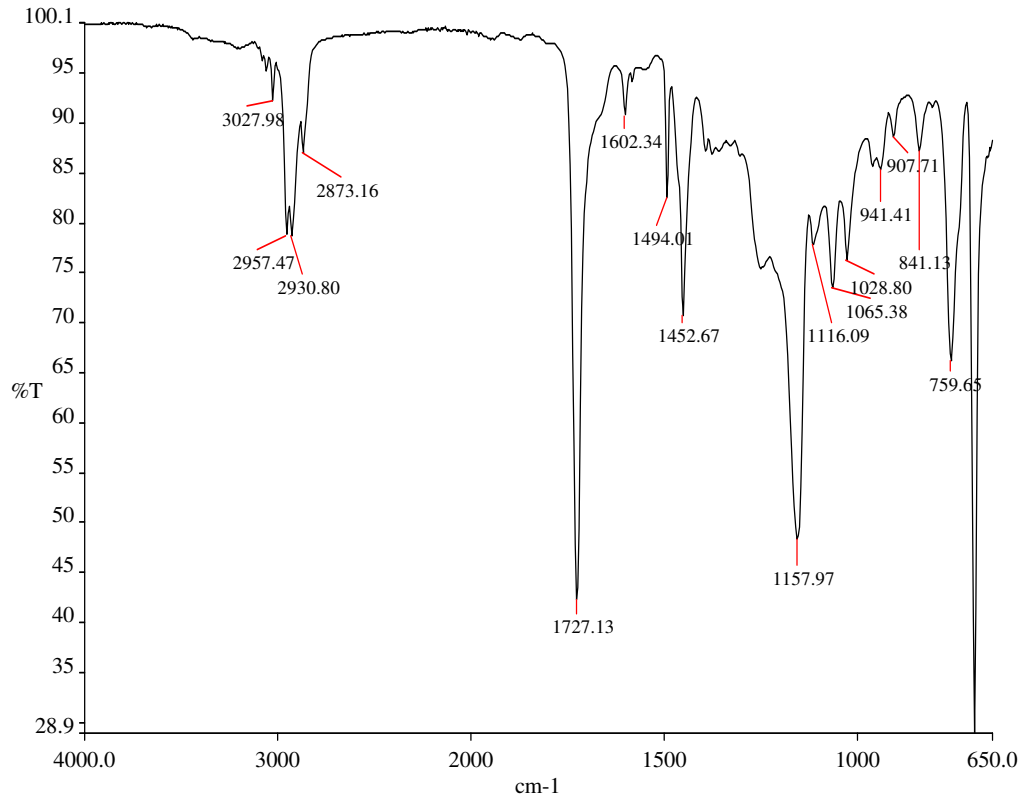
Şekil 30. Ticari ürün 13



Şekil 31. --- Ticari ürün 13; ---Tutkal deneme 8; ---Tutkal deneme 3



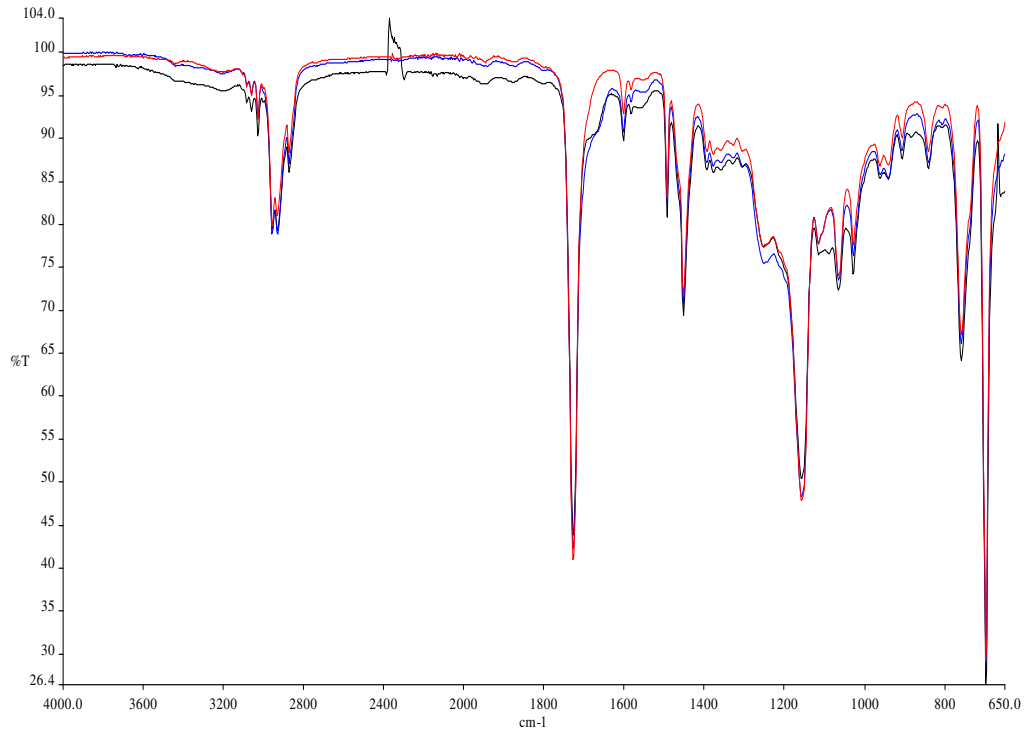
Şekil 32. --- Ticari ürün 13; ---Tutkal deneme 8; ---Tutkal deneme 3



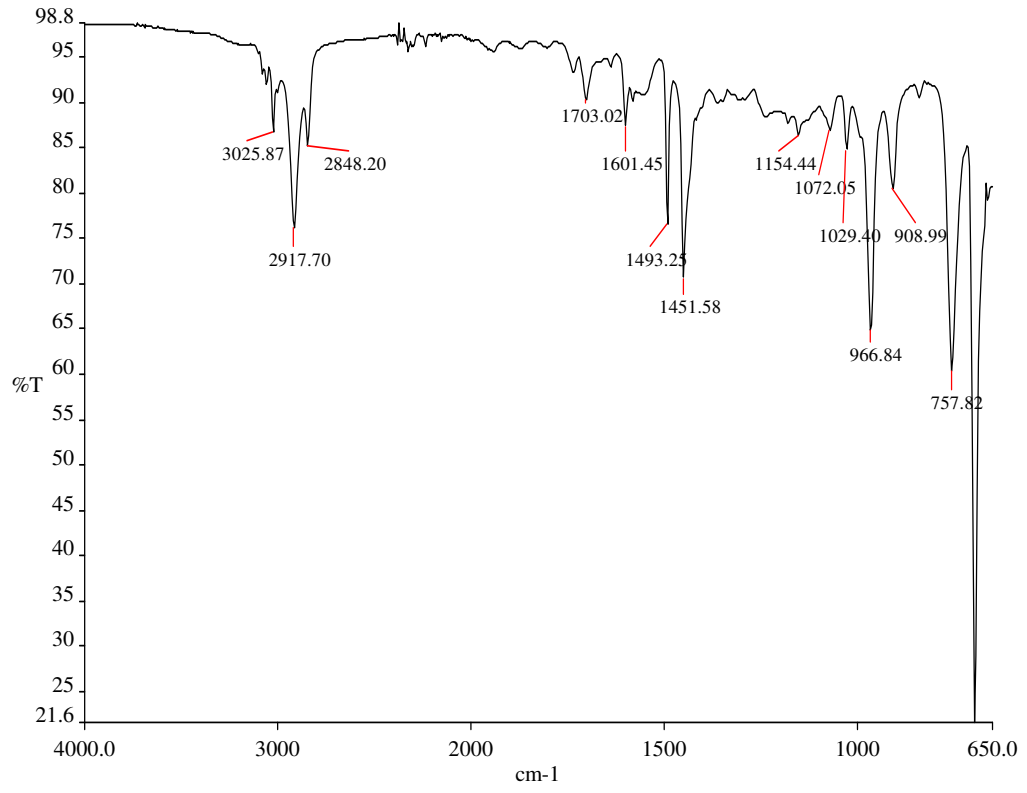
Şekil 33. Ticari ürün 14



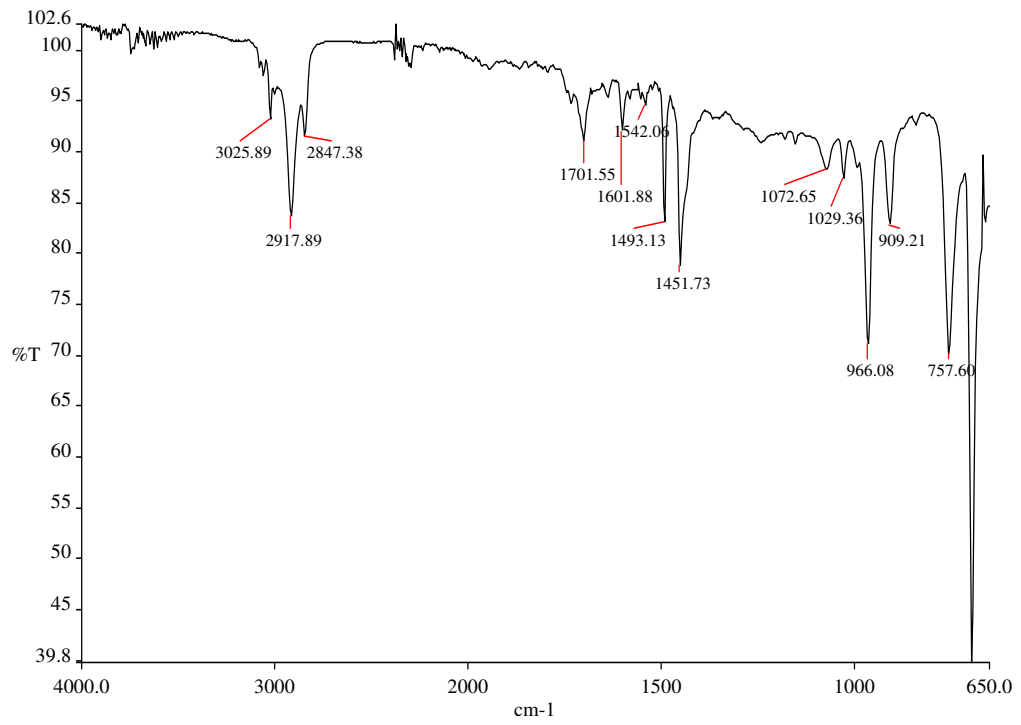
Şekil 34. Ticari ürün 15



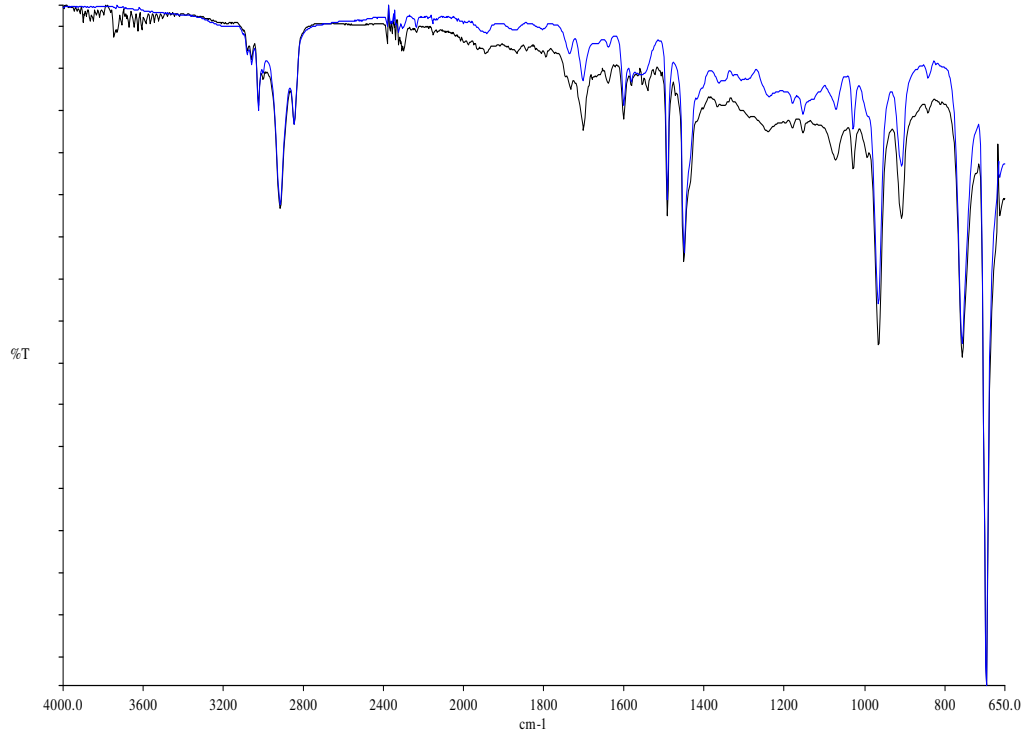
Şekil 35. ---Ticari ürün 15; ---Tutkal deneme 20; ---Ticari ürün 14



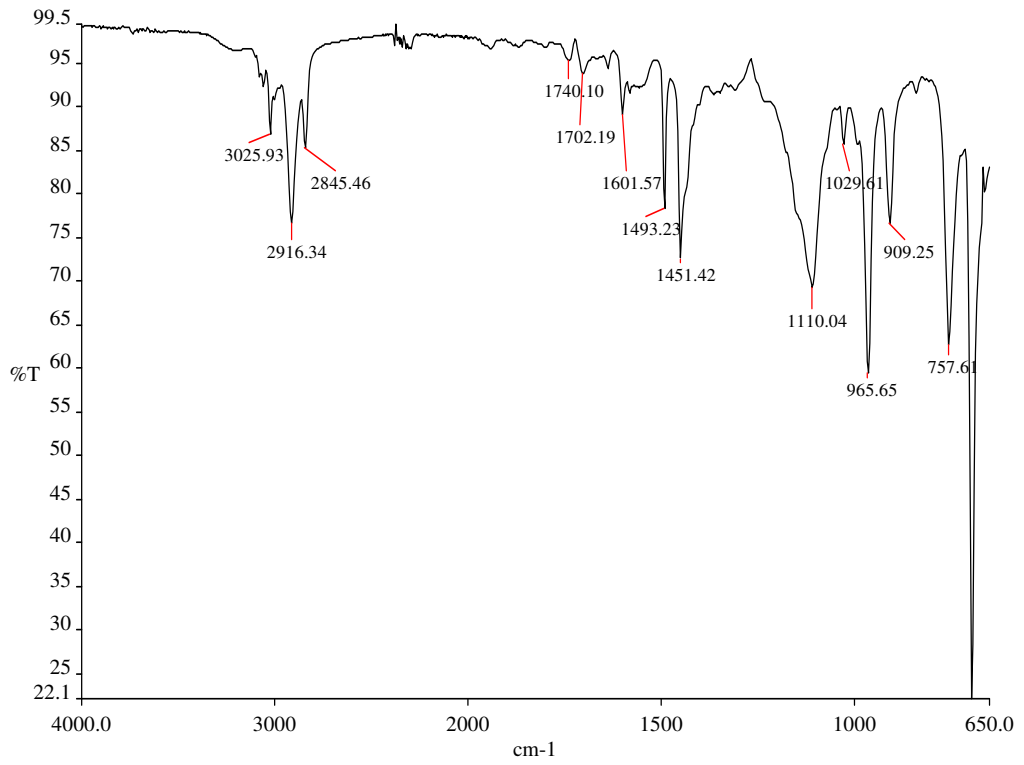
Şekil 36. Ticari ürün 16



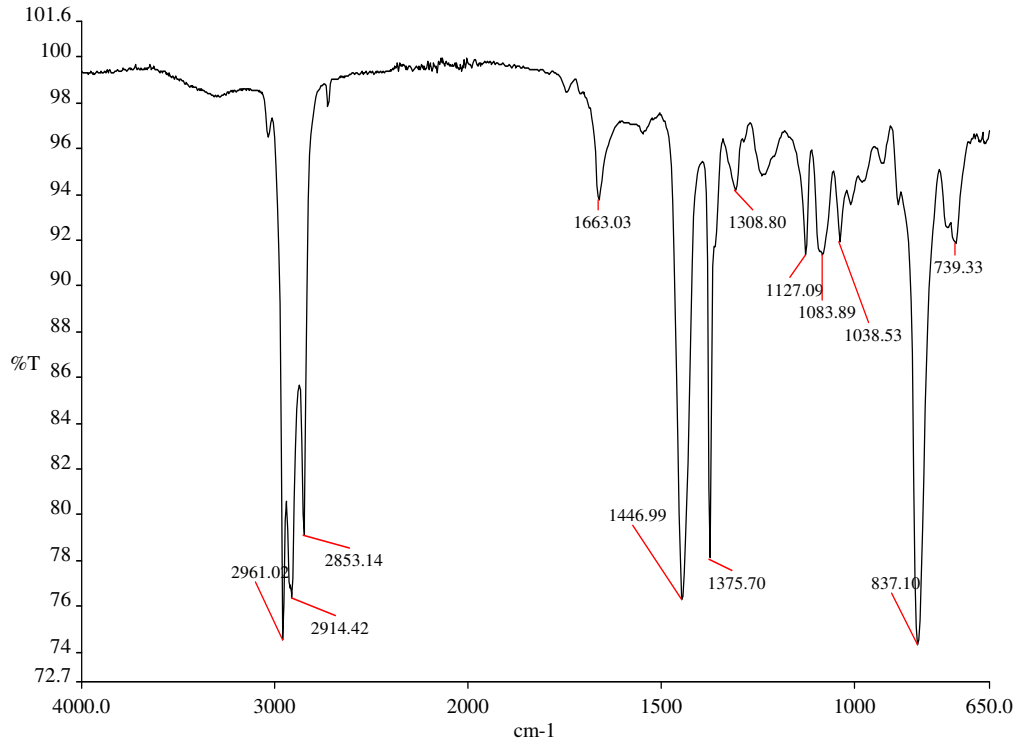
Şekil 37. Ticari ürün 17



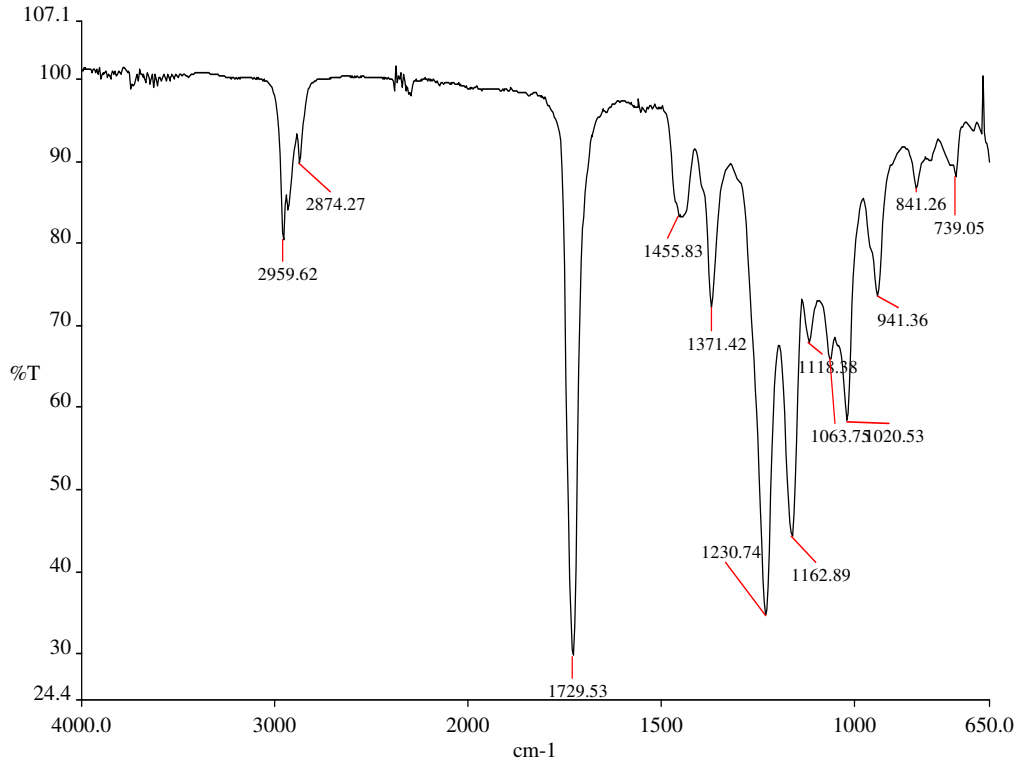
Şekil 38. ---Ticari ürün 17; ---Ticari ürün 16



Şekil 39. Ticari ürün 18

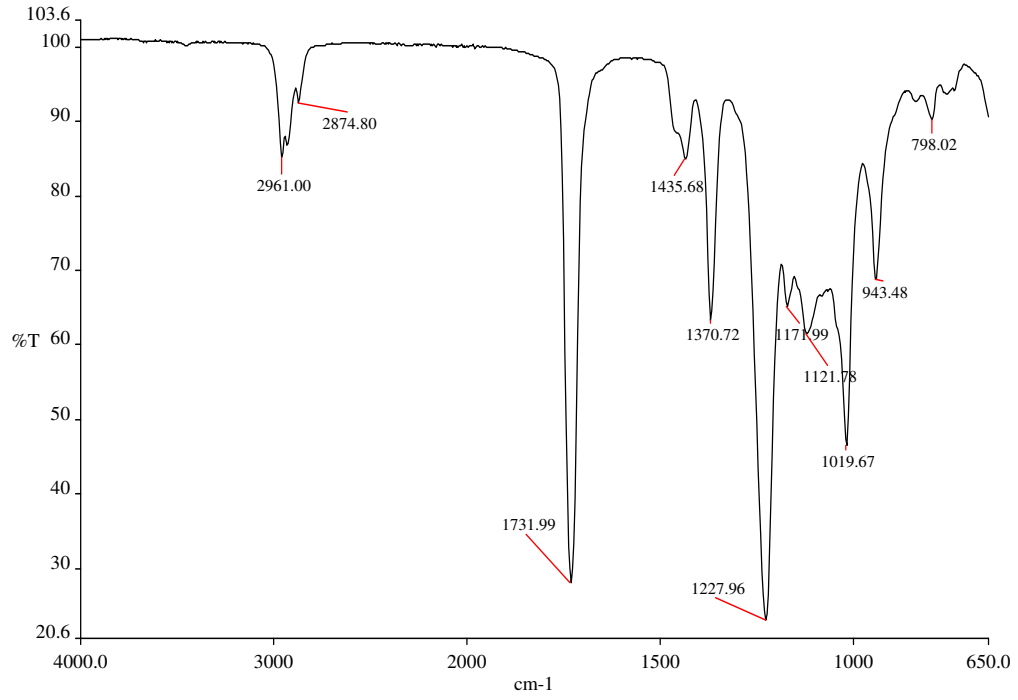


Şekil 40. Ticari ürün 19

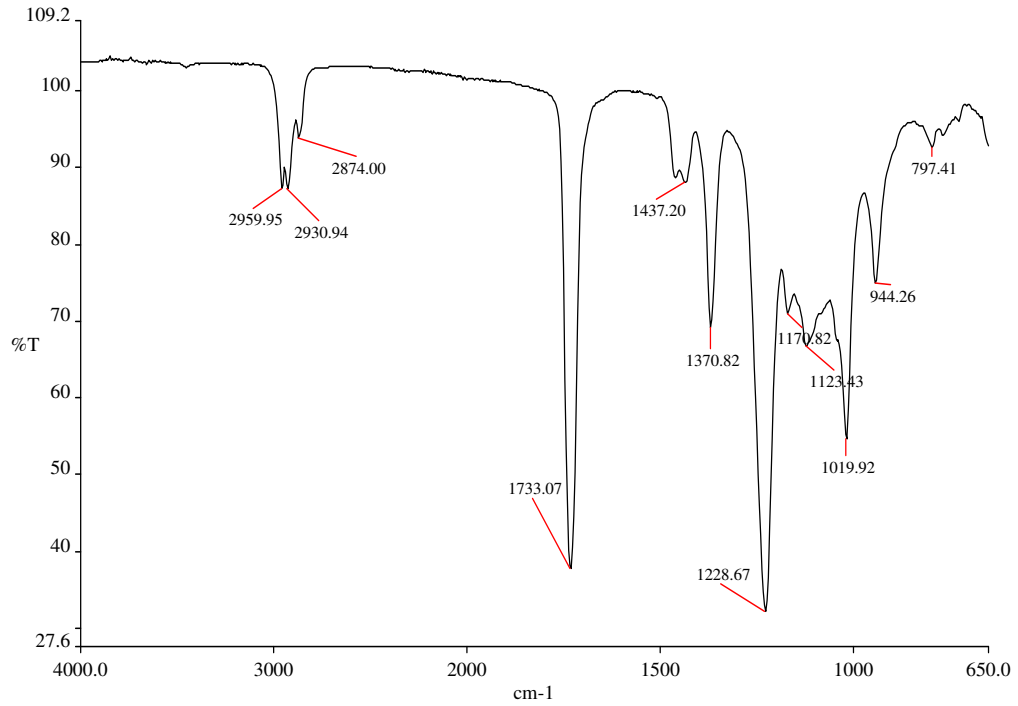


Şekil 41. Ticari ürün 20

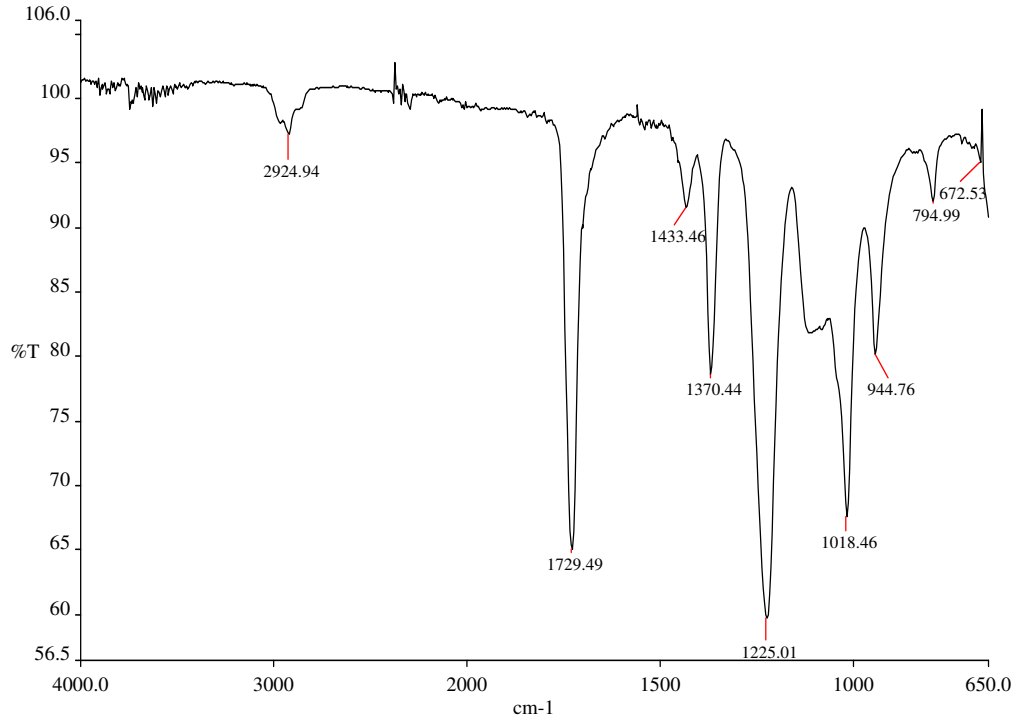
6.2. Ek 2 Sentez Edilen Ürünlerin FTIR Spektrumları



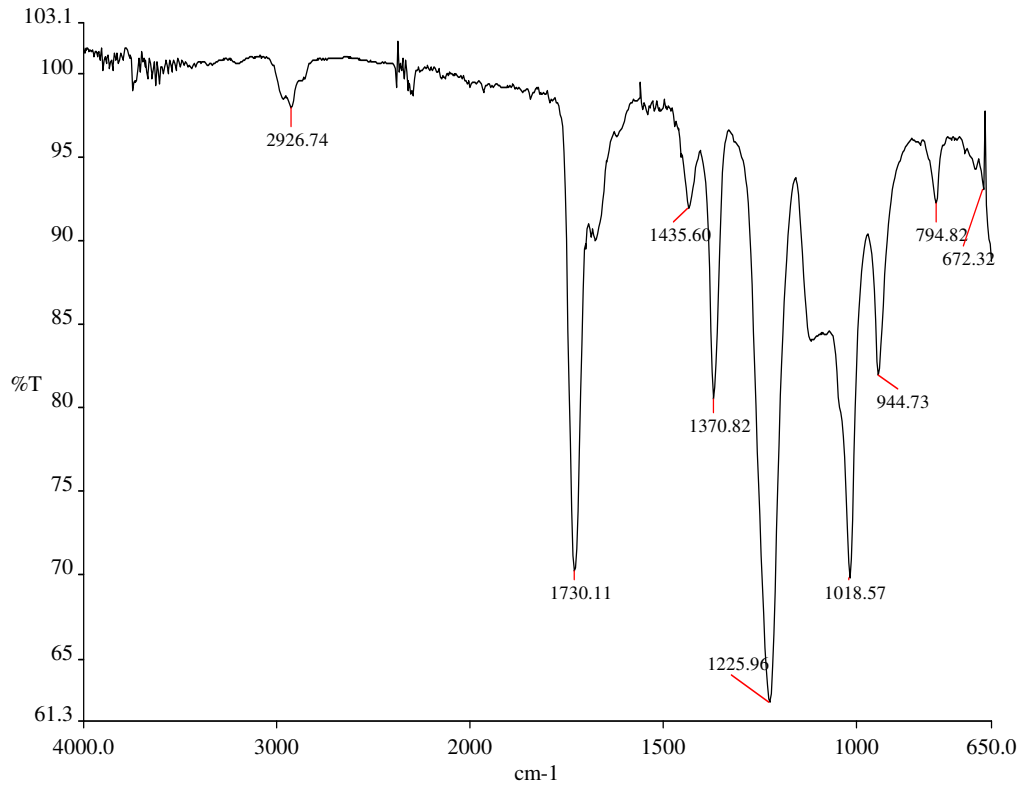
Şekil 42. Tutkal deneme 1



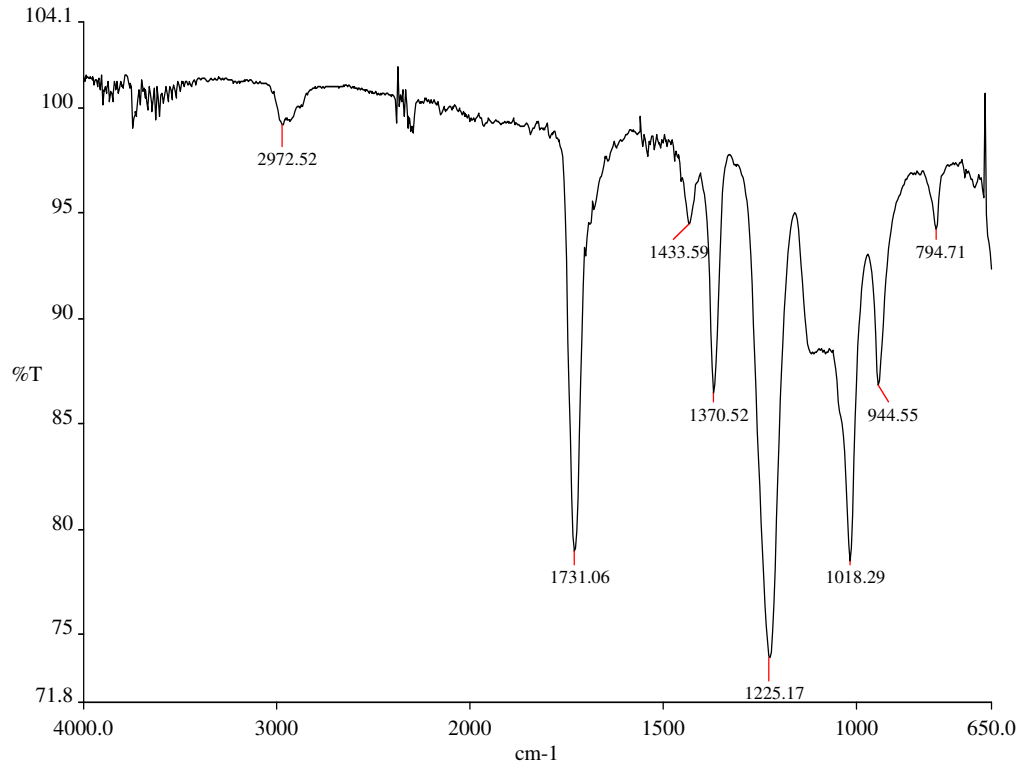
Şekil 43. Tutkal deneme 2



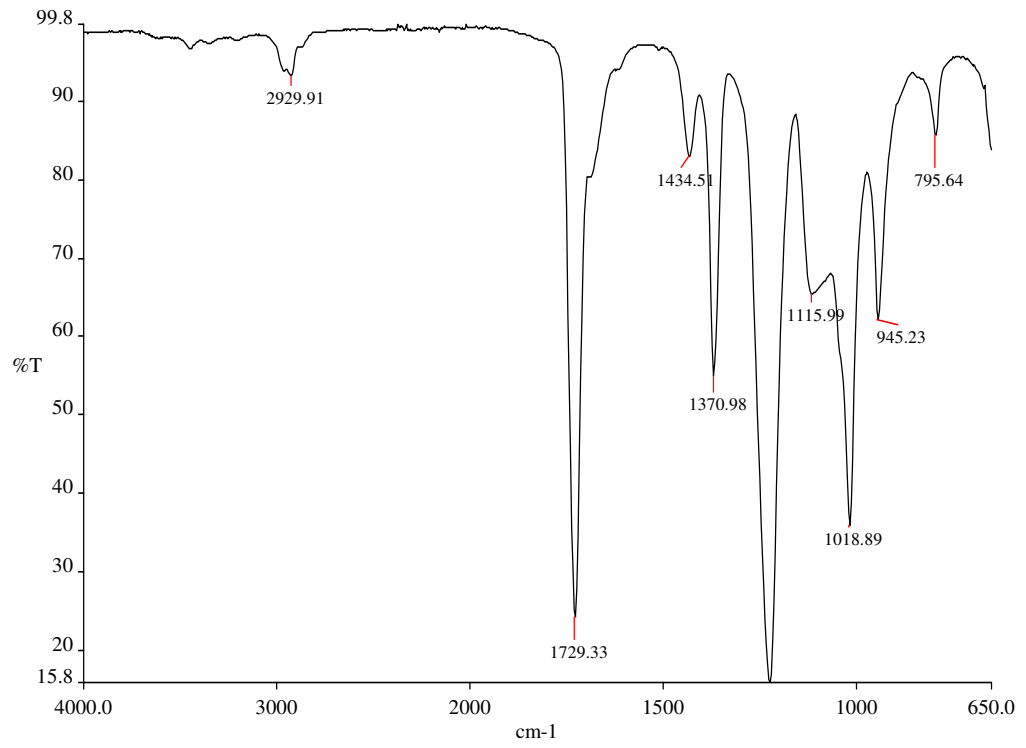
Şekil 44. Tutkal deneme 3



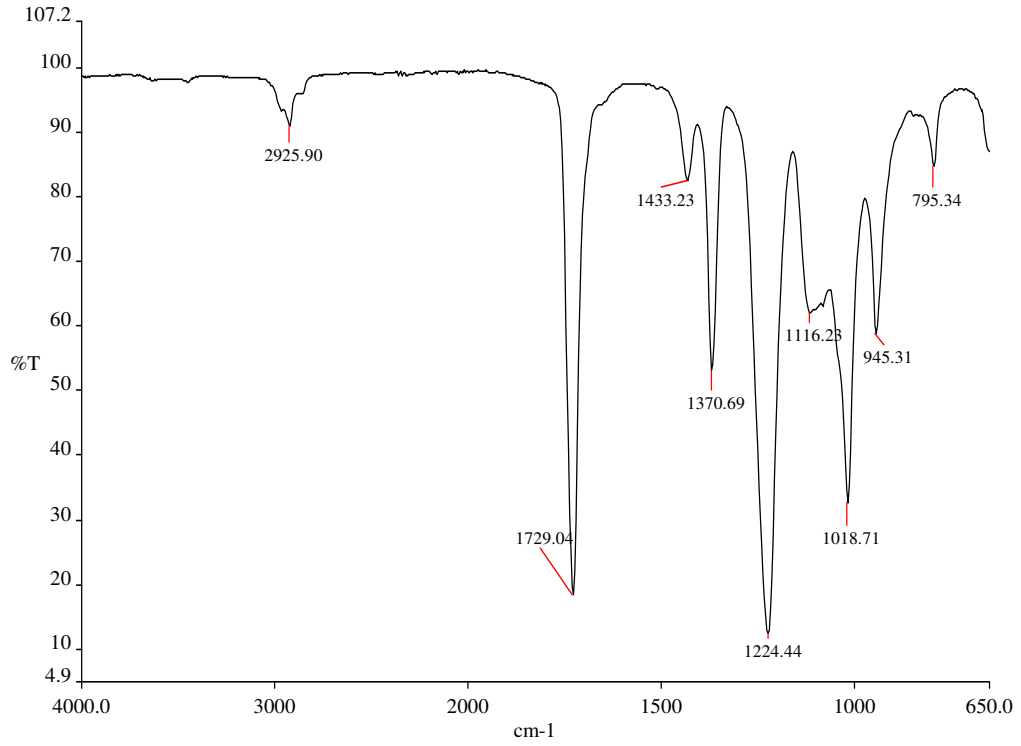
Şekil 45. Tutkal deneme 4



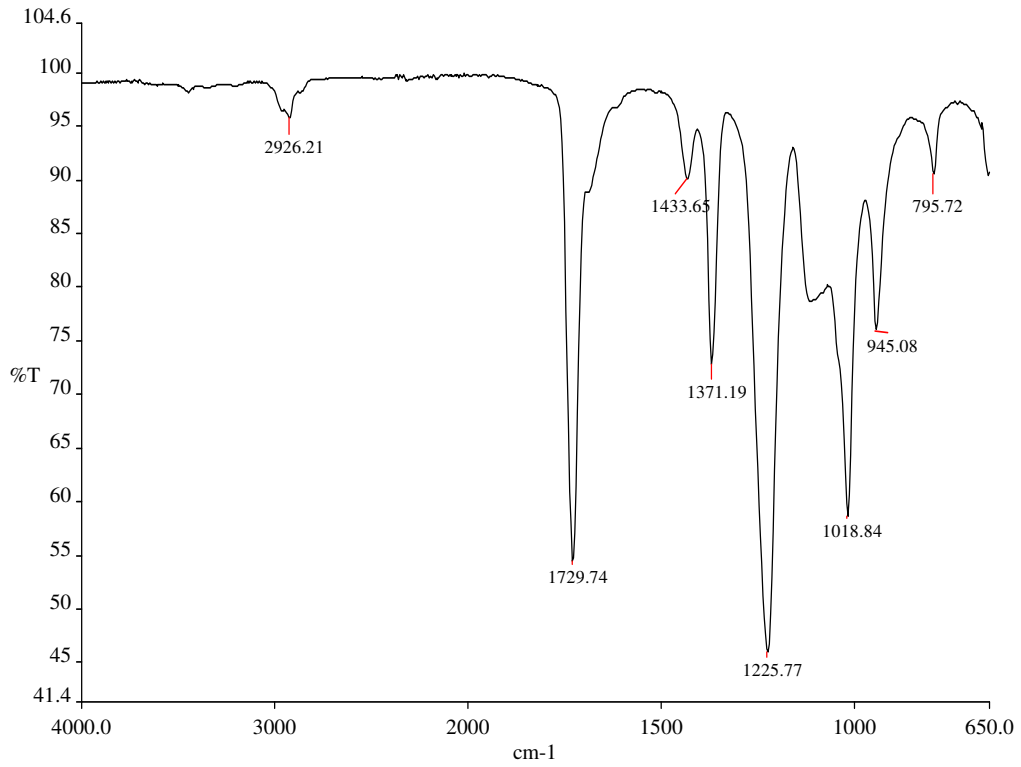
Şekil 46. Tutkal deneme 5



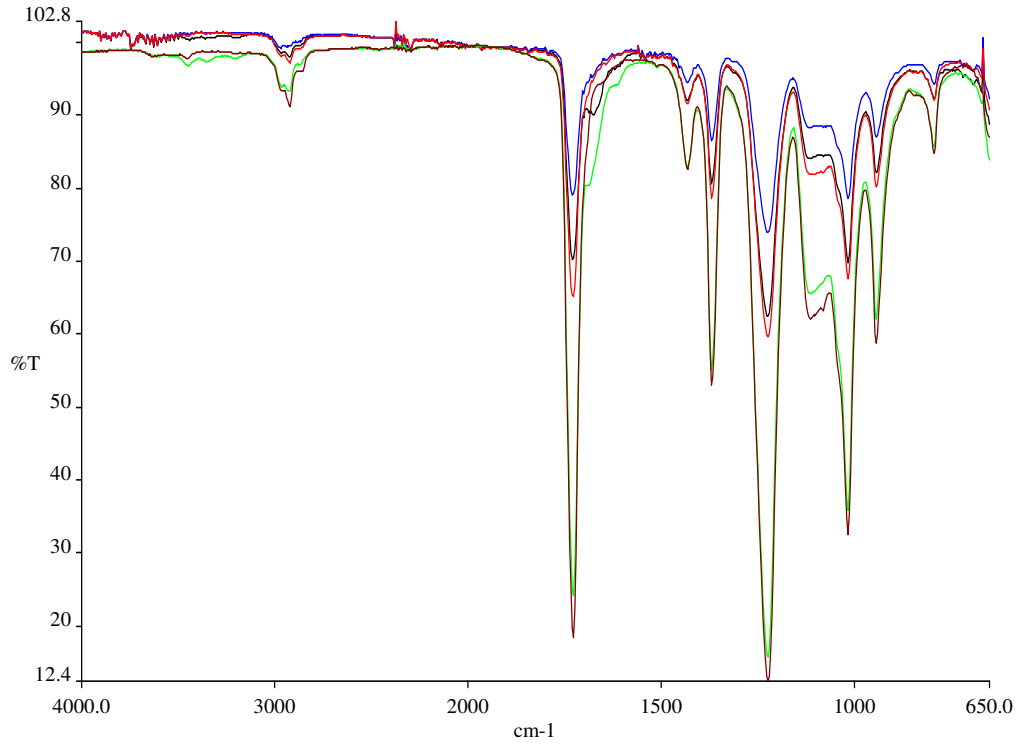
Şekil 47. Tutkal deneme 6



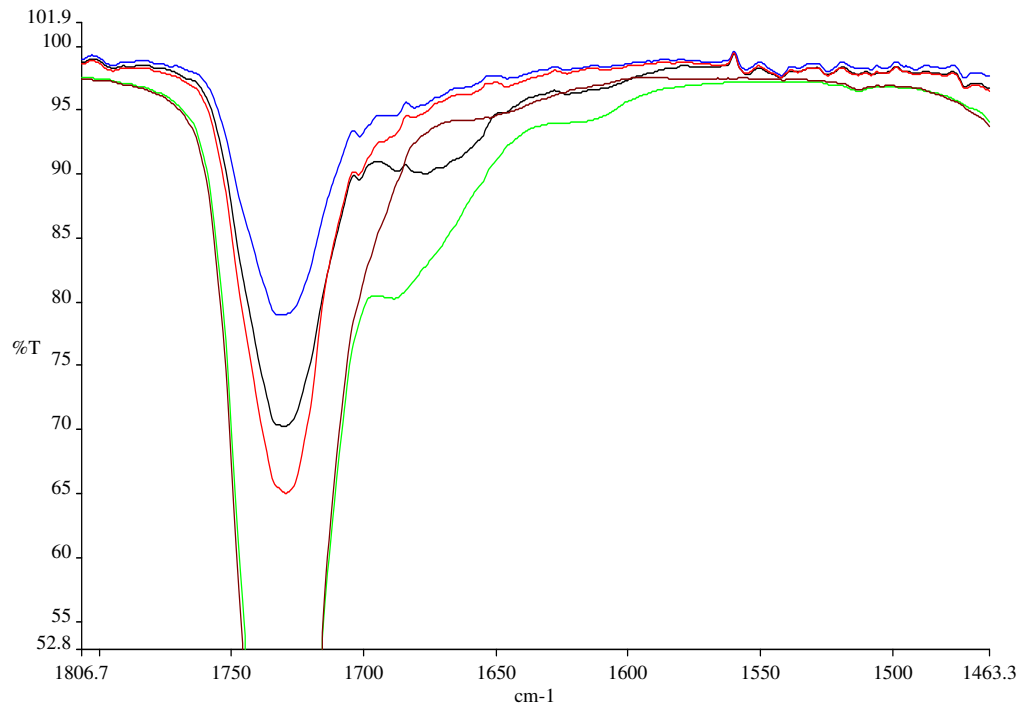
Şekil 48. Tutkal deneme 7



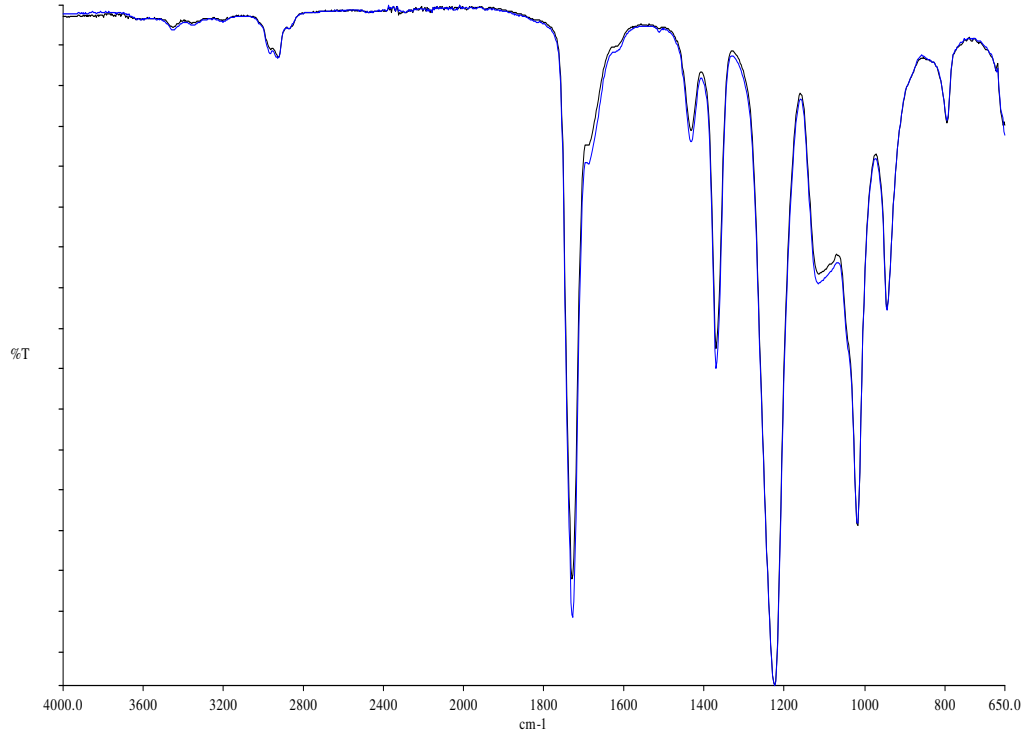
Şekil 49. Tutkal deneme 8



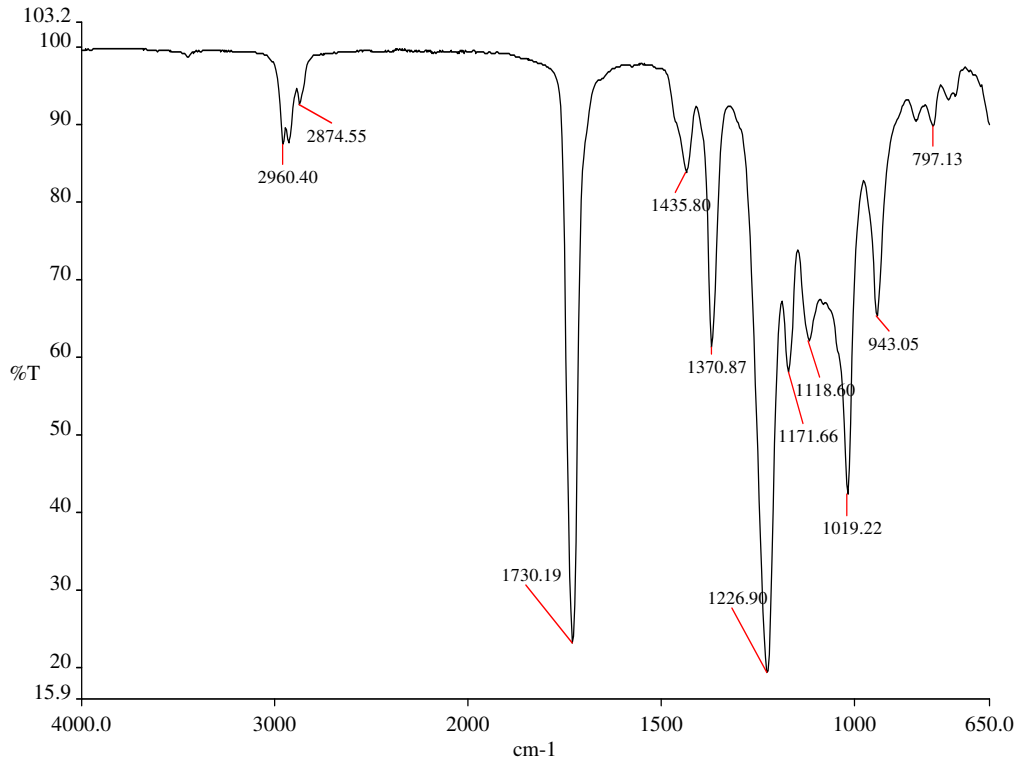
Şekil 50. ---Tutkal deneme 4 ; ---Tutkal deneme 8; ---Tutkal deneme 5; ---Tutkal deneme 3; ---Tutkal deneme 7



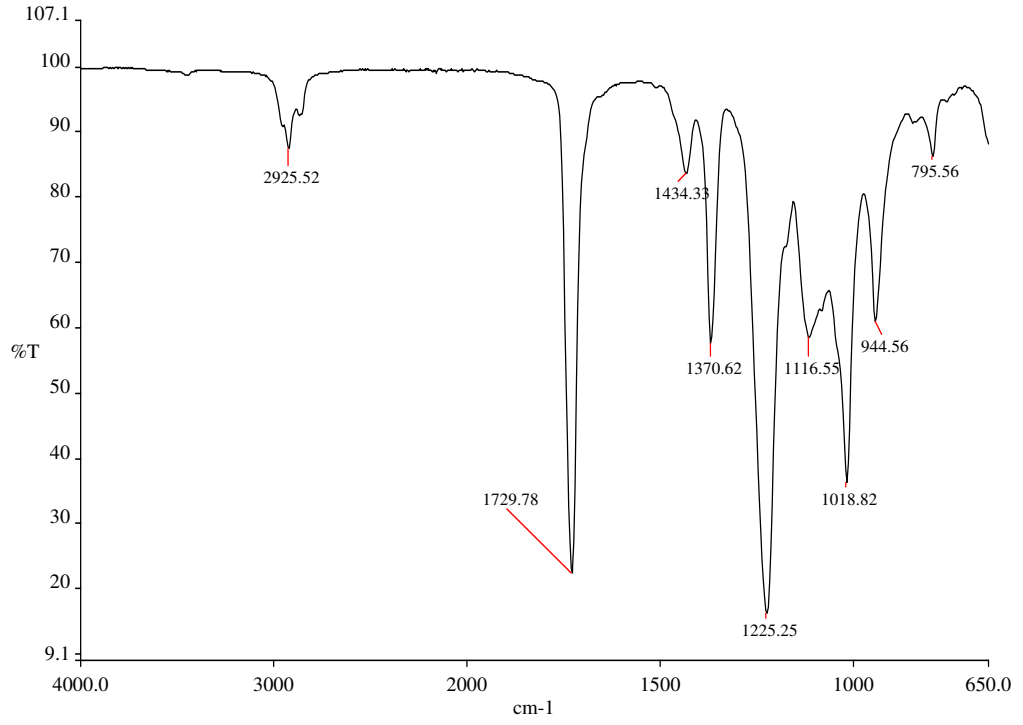
Şekil 51. ---Tutkal deneme 4 ; ---Tutkal deneme 8; ---Tutkal deneme 5; ---Tutkal deneme 3; ---Tutkal deneme 7



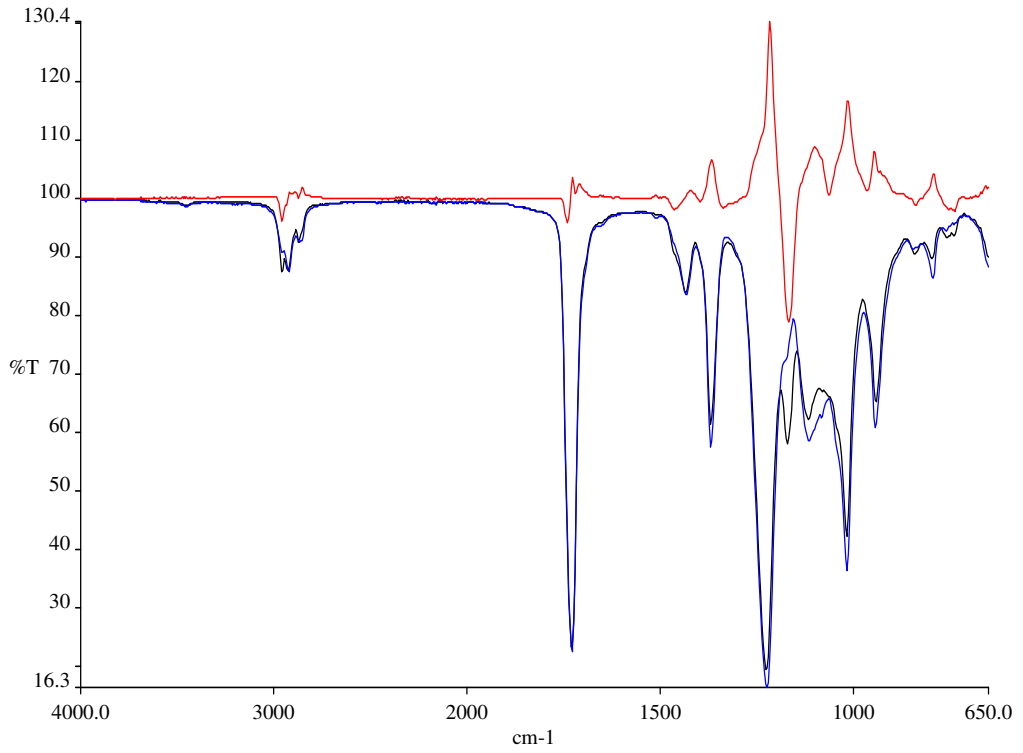
Şekil 52. ---Tutkal deneme 8; ---Tutkal deneme 6



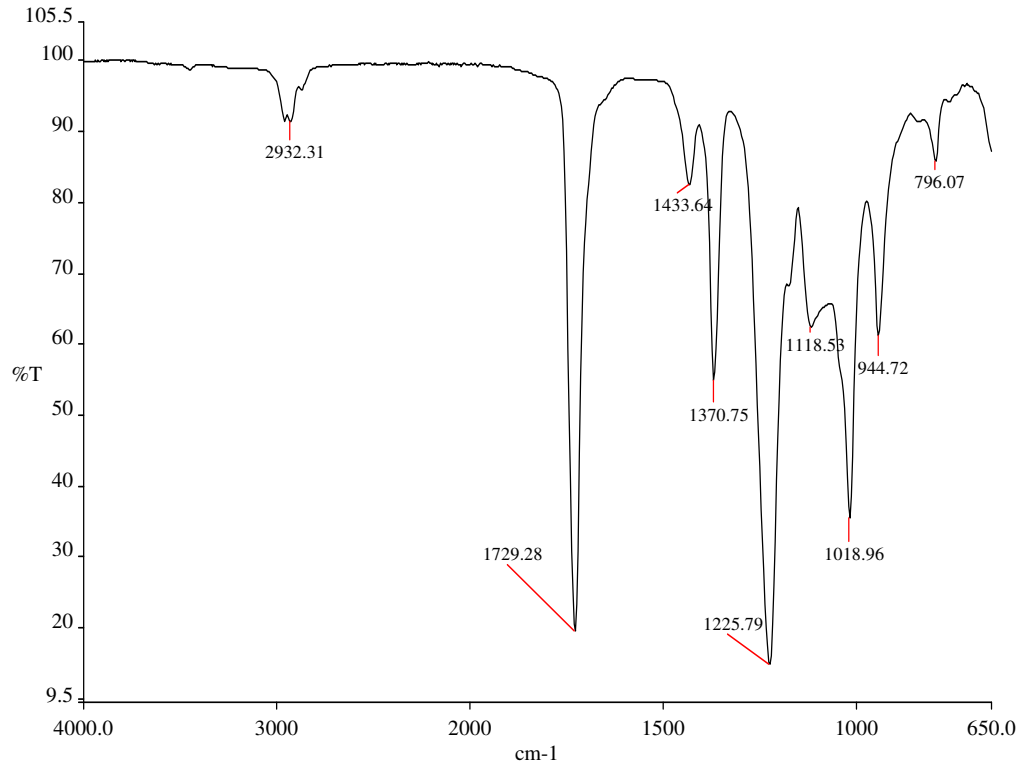
Şekil 53. Tutkal deneme 11



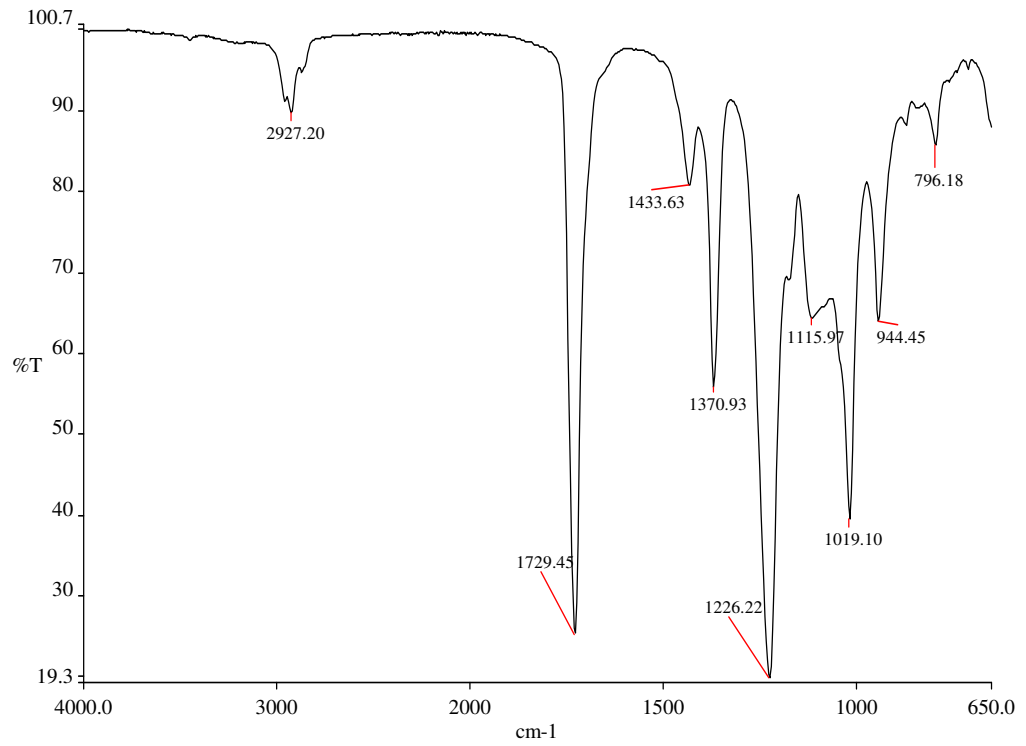
Şekil 54. Tutkal deneme 12



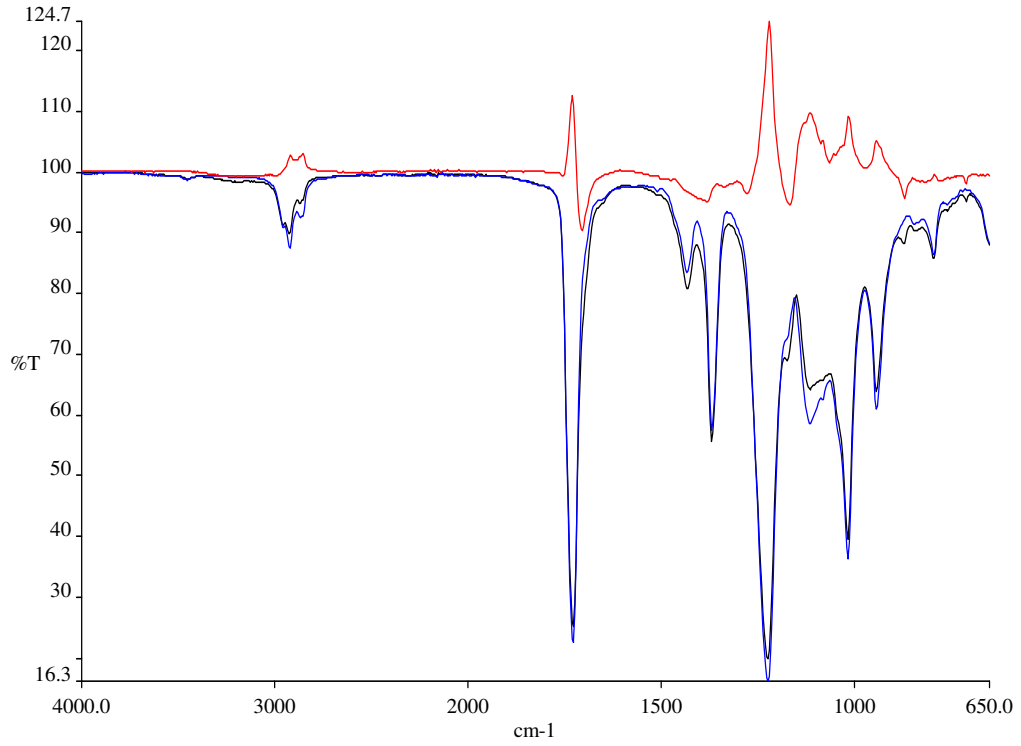
Şekil 55. ---Tutkal deneme 11; ---Tutkal deneme 12; ---Tutkal deneme 11-Tutkal deneme 12



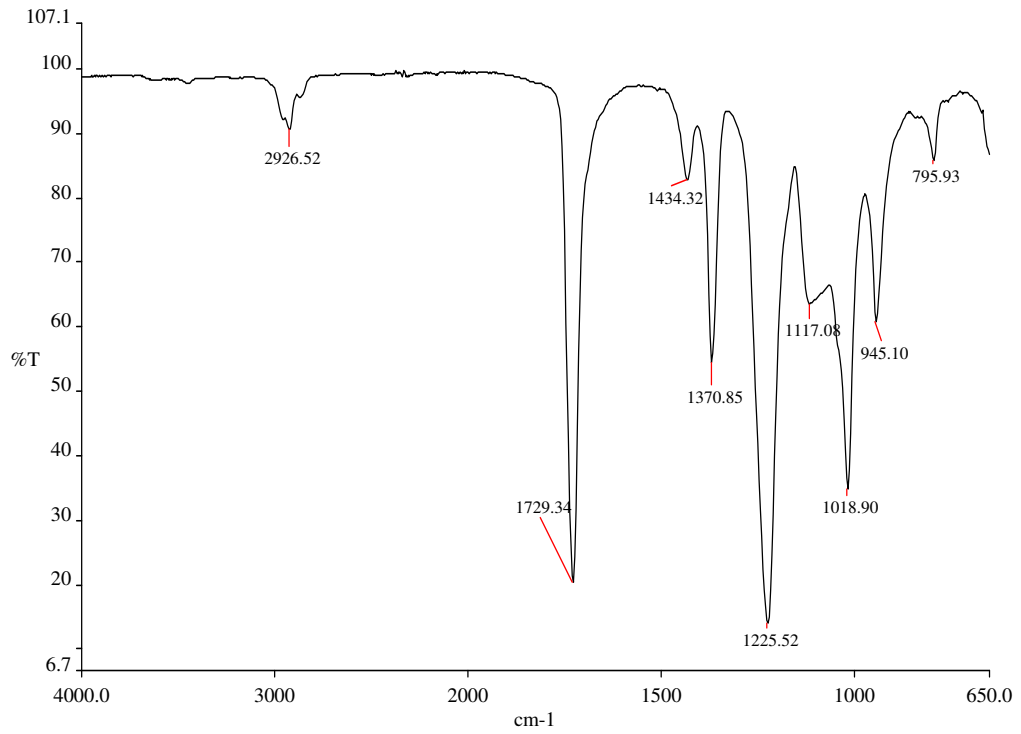
Şekil 56. Tutkal deneme 13



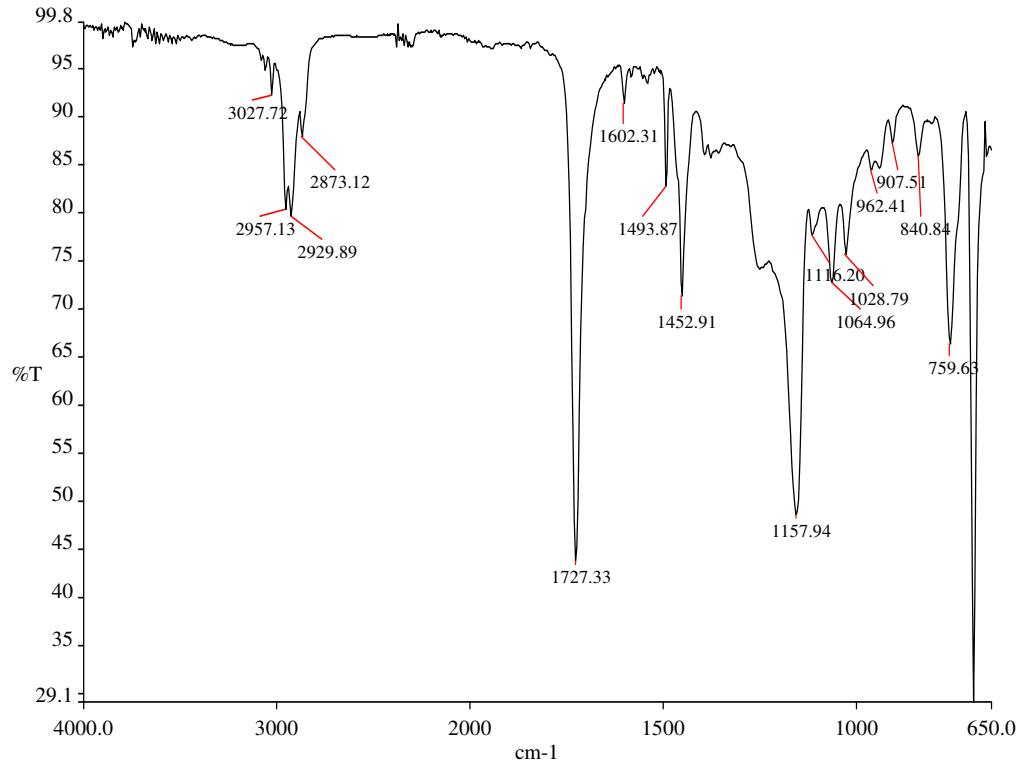
Şekil 57. Tutkal deneme 14



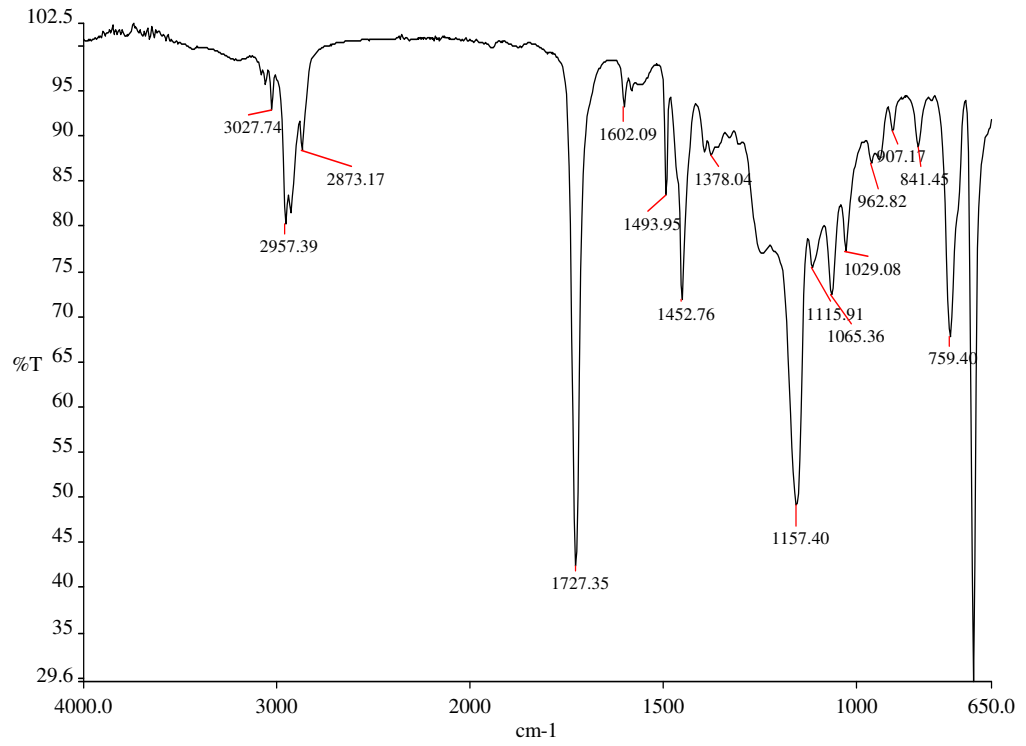
Şekil 58. ---Tutkal deneme 14; --Tutkal deneme 12; ---Tutkal deneme 14-Tutkal deneme 12



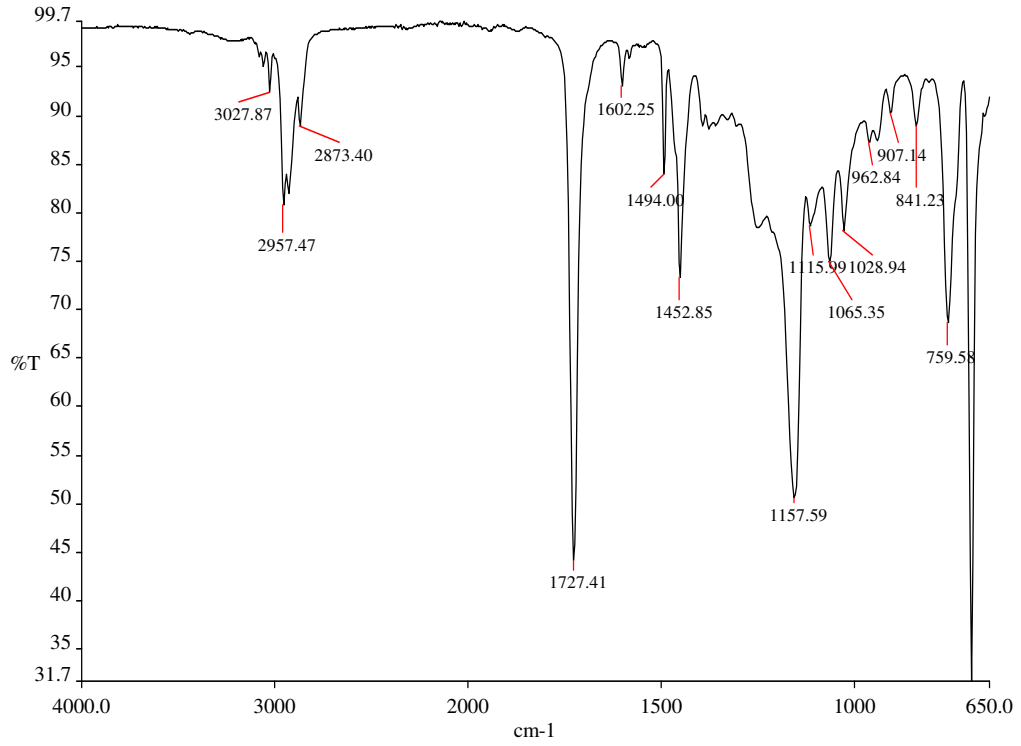
Şekil 59. Tutkal deneme 15



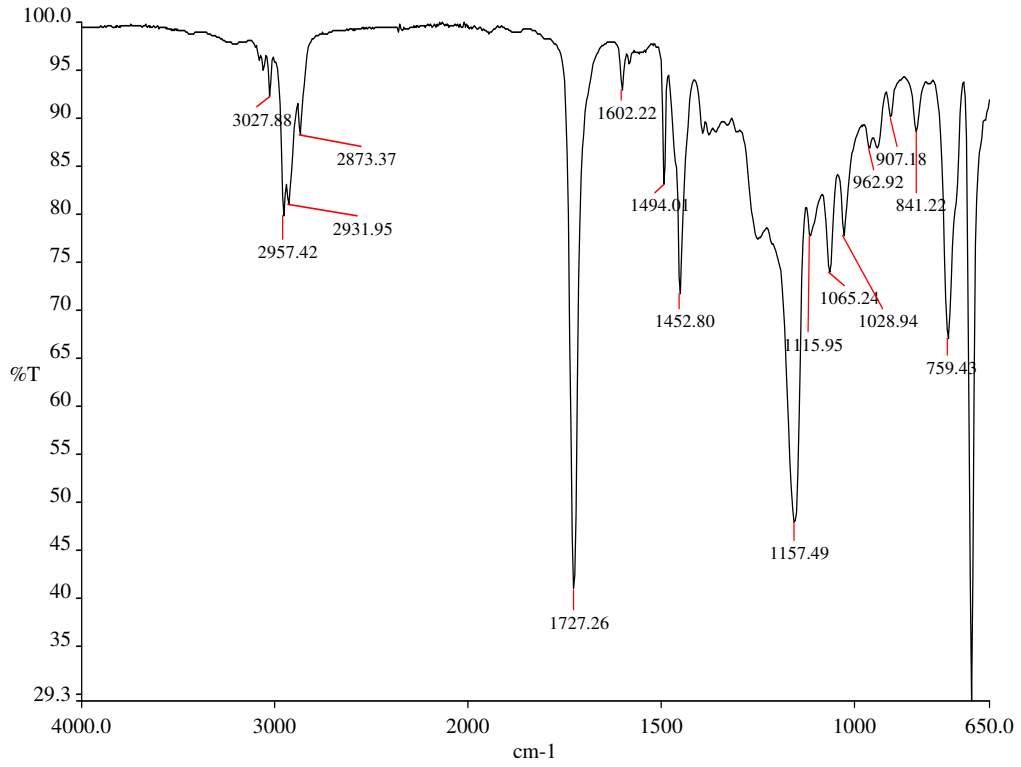
Şekil 60. Tutkal deneme 16



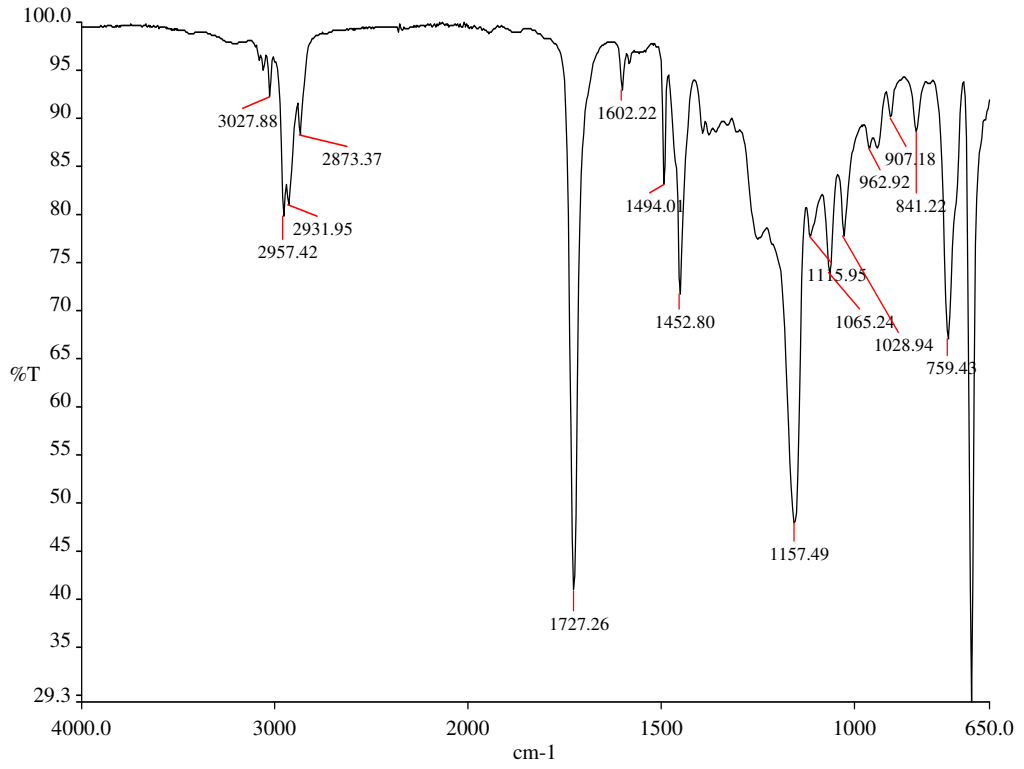
Şekil 61. Tutkal deneme 18



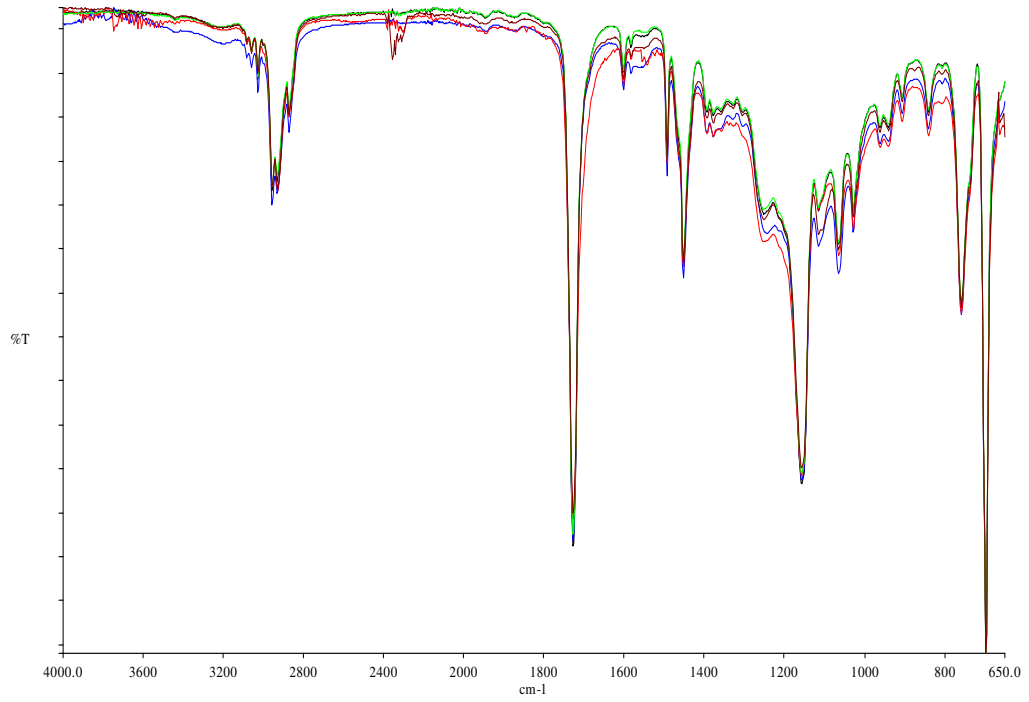
Şekil 62. Tutkal deneme 19



Şekil 63. Tutkal deneme 20



Şekil 64. Tutkal deneme 21



Şekil 65. ---Tutkal deneme 20; ---Tutkal deneme 16; ---Tutkal deneme 21; ---Tutkal deneme 19; ---Tutkal deneme 18