

PAPER DETAILS

TITLE: Akrilik Polimerlerin Hazirlanmasi ve Elektrolit Ortama Dayanim Özelliklerinin Incelenmesi

AUTHORS: Hilal YALÇIN,Memet KAHRAMAN

PAGES: 1-6

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/165653>

Akrilik Polimerlerin Hazırlanması ve Elektrolit Ortama Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi

Hilal YALÇIN, Memet Vezir KAHRAMAN*

Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 34722, Kadıköy - İstanbul

ÖZ

Bu çalışmada elektrolit ortama dayanımı yüksek akrilik bazlı kıvamlaştırıcılar hazırlanmıştır. Suda şişebilen kıvamlaştırıcı polimerlerin hazırlanmasında ters emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılmıştır. Kıvamlaştırıcıların reolojik özellikleri incelenmiş, baskı patına kazandırdıkları viskoziteler belirlenmiştir. Viskoziteyi etkileyen parametreler incelenerek uygun reaksiyon şartları geliştirilmiştir. Uzun alkil zincirli monomerin kullanıldığı, pH'ın 6,8'de ayarlanarak başlatıldığı yaklaşık 25 dakika süren reaksiyon şartları optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası elde edilen kıvamlaştırıcı suya 15.000cPs üzerinde (%1,6, 25 oC, 10 rpm, S64) viskozite kazandırmıştır. Viskozite alıkonma değeri %0,04 sodyum sülfat olarak tespit edilmiş olup, belirlenen ticari ürüne göre daha üstün özellik gösterdiği saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Akrilik polimer, elektrolit etkisi, ters emülsiyon polimerizasyonu,

Preparation of Acrylic Polymers and Investigation of Their Resistance Properties to Electrolyte Medium

ABSTRACT

In this study, acrylic based thickeners having high resistance to electrolyte medium were prepared. Inverse emulsion polymerization technique was used for preparation of water swellable polymers. The rheological properties of thickeners were examined, viscosities of printing paste formed from them were determined. Appropriate reaction conditions were developed by investigating parameters affecting viscosity. It was determined as optimum conditions that the use of long alkyl chain monomers, starting at pH 6,8 value and 25 minutes for reaction duration. After the reactions performed under this conditions, the resulting thickeners were gave above 15.000 cPs (1,6%, 25 oC, 10 rpm, S64) viscosity to water. The viscosity retention value was determined as 0,04% sodium sulphate and it was determined that the thickener has exhibited superior performance compared to the specified commercial product.

Keywords: Acrylic polymer, electrolyte effect, inverse emulsion polymerization

I. GİRİŞ

Tekstil endüstrisinde baskı önemli yer tutar. Pek çok teknolojik avantajı sebebiyle pigment baskı yaygın kullanıma sahiptir. Baskının kalitesini baskının uygulaması ve baskı patında kullanılan kimyasallar belirler. Bir baskı patı bir veya birden fazla pigment veya boya, sulu bir taşıyıcı, baskı patının reolojisini ve viskozitesini kontrol eden kıvamlaştırıcı bir polimer ve çeşitli diğer bileşenlerden (genellikle amonyak veya diğer alkali ajanlar ve bağlayıcılar) oluşmaktadır.

Baskı patında kıvamlaştırıcılar önemli rol oynar. Polimer kıvamlaştırıcılar baskı patına uygun pat viskozitesi ve reolojisi kazandırmak için ilave edilirler. Renk yayılmasını önlemek için, baskı patının akış özelliklerini kısıtlayarak baskı için eşit viskozite sağlar ve baskı kalitesine (baskının rengine, parlaklığına ve keskinliğine) etki ederler.

Baskı patında, baskı sırasında patın viskozitesinde düşüş basıncın uzaklaştırılması sonucu viskozitede yükseliş beklenmektedir. Farklı bir deyişle patının tiksotropik olması gerekmektedir. Tiksotropik davranış sayesinde,

baskı sırasında basınç ile patın viskozitesindeki düşüş patın kumaşa difüzyonunu sağladığı gibi basıncın uzaklaştırılması ile patın viskozitesindeki artış kumaş üzerinde patın yayılmasını önlemektedir. Baskı patına bu özelliği kıvamlaştırıcılar kazandırmaktadır. Uzun yıllar boyunca doğal veya modifiyeli doğal materyallerin (sodyum alginat, sakız zımkı, hidroksi etil guar türevleri ve nişasta eterleri) çözülerek baskı patlarının kıvamlaştırıldığı bilinmektedir. Son zamanlarda sentetik polimerler, doğal veya modifiyeli doğal polimerlerin yerini almıştır [1-5].

Çeşitli sentetik kıvamlaştırıcı ajanlar akrilik asit gibi karboksilik asit monomerleri ve polifonksiyonel çapraz bağlayıcı ajanlardan oluşur [6]. Çeşitli çalışmalarda metakrilik asit, etil akrilat; N-Desil akrilamid, etil akrilat, metakrilik asit; akrilamid akrilik asit, polivinil alkol, n-butil akrilat monomer sistemleri kullanılmıştır [7-9]. Bu polimerlerin sentezinde emülsiyon, inverse emülsiyon, çözelti ve çöktürme metotları kullanılmaktadır. Fakat emülsiyon polimerizasyonunun diğer metotlara göre üstün avantajları bulunmaktadır ve genelde akrilik bazlı kıvamlaştırıcıların sentezleri emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile yapılmaktadır [1]

Literatürdeki çalışmalar, elektrolit ortamının emülsiyon polimerizasyon ürünleri üzerine büyük etkisi olduğunu göstermektedir. Boyar madde üretiminde kullanılan elektrolitler baskı patının viskozitesini büyük oranda düşürmektedir [10]. Viskozitedeki bu düşüş polimerin performansını doğrudan etkilemektedir [6]. Baskı patları yüksek viskoziteli akışkanlar olup baskı patının reolojisi ve kıvamlaştırıcının tipi baskı işleminin performansına ve baskı kalitesine etki eden en önemli etkenlerden biridir [11]. Viskozite yeterince yüksek olmadığı zaman başta basılan patın kumaş üzerinde yayılması olmak üzere çeşitli problemler ile karşılaşılır. Gereğinden fazla yüksek olduğunda basılabilirlik zorlukları, penetrasyon gibi problemler meydana gelir. Bu bakımdan baskı patlarının uygun viskoziteye sahip olması çok önemlidir.

Yapılan çalışmaların bir kısmı elektrolit dayanımlarının artırılmasına yöneliktir. Düşük elektrolit dayanımlı kıvamlaştırıcılar istenilen performansı sergileyememekte ve dolayısıyla ticarileşememektedirler [5].

Çalışmamızda inverse emülsiyon tekniği ile akrilikasit, uzun zincirli akrilat, metilmetakrilik asit ile akrilikasit, uzun zincirli akrilat, akrilamid ve metilmetakrilik asit monomerleri kullanılarak iki farklı tip kıvamlaştırıcı hazırlanmıştır. Hazırlanan kıvamlaştırıcılar viskozite ve viskozite alıkonma testlerine tabi tutulmuştur.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, ticari monomerler akrilik asit, uzun zincirli akrilat, akrilamid ve metilmetakrilik asit monomerleri Sigma firmasından, azo başlatıcı Merck firmasından tedarik edilmiştir. Yüzey aktif madde (sorbitan monooleat) Yiğitoğlu A.Ş. firmasından satın alınmıştır.

2.2. Deneysel Yöntemler

Uzun zincirli akrilat/metakrilik asit kopolimeri de-aromatize hidrokarbon içinde 1,5 saat sisteme azot verilerek 1400 rpm'de karıştırılmıştır. Çözeltiye 2,1 mol azo başlatıcı ilave edilerek sıcaklık 20 dakikada 50 °C değerine çıkarılmıştır. 50 °C sıcaklıkta 4,2 mmol azo başlatıcı verilip ortam sıcaklığı 85-90 °C değere çıkarılmış, bu sıcaklıkta karışım 30 dakika daha karıştırılmıştır. Hazırlanan bu kopolimer polimerizasyonun yağ fazında kullanılmak üzere saklanmıştır.

Yağ fazı; yüzey aktif madde, hazırlanan kopolimer, de-aromatize hidrokarbon ve baz yağı bir balon içerisinde 15 dakika 400 rpm hızla karıştırılarak hazırlanmıştır.

Sulu faz; glisial akrilik asit, soğutulan suya karıştırılarak yavaşça eklenmiştir. Nötralizasyon öncesi akrilik asit çözeltisine etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve çapraz bağlayıcı metilen bisakrilamid (MBA) eklenmiş, bu aşamadan sonra çözelti yavaşça ve soğutarak NH₃ ile pH 6,5-7,0 aralığına getirilmiştir.

Sulu fazı yağ fazına yavaşça eklenip karıştırılarak emülsiyon oluşturulmuştur. Hazırlanan emülsiyon azot gazı altında 20 °C sıcaklıkta 1,5 saat karıştırılmıştır. Bu sıcaklıkta azo başlatıcı eklenmiş, sıcaklık 75 °C sıcaklığa çıkartılmıştır. Bu sıcaklıkta 30 dakika kalınmıştır. Bu sürenin sonunda aynı miktar azo başlatıcı eklenmiş, 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer balondan alınmıştır. Evaporatörde suyu uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan polimerler çeşitli oranlarda kullanılarak baskı patları hazırlanmıştır.

2.3 Kıvamlaştırıcılara uygulanan test yöntemleri

Viskozite testi;

Hazırlanan kıvamlaştırıcılardan farklı oranlarda alınarak %0,1 yüzey aktif madde içeren 250ml saf suya eklenmiş, 20 dakika süreyle mekanik karıştırıcı ile en yüksek devirde karıştırılmıştır. Ölçümler Brook Field viskozimetre cihazı ile 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Viskozite alıkonma testi;

Hazırlanan kıvamlaştırıcıların elektrolit ortamında göstermiş olduğu direnci sergiler. Bu test sırasında elektrolit ortamı olarak sodyum sülfat çözeltisi seçilmiştir. Sentezlenmiş

kıvamlaştırıcılar ile hazırlanmış baskı patlarına 10% derişimdeki sodyum sülfat çözeltisi periyodik olarak eklenmiş ve viskozite ölçülmüştür. Viskozitede %75 oranında düşüşün gerçekleştiği sodyum sülfat çözeltisi miktarı kaydedilmiştir. Bu çalışma aynı zamanda ticari kıvamlaştırıcı üzerine de gerçekleştirilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

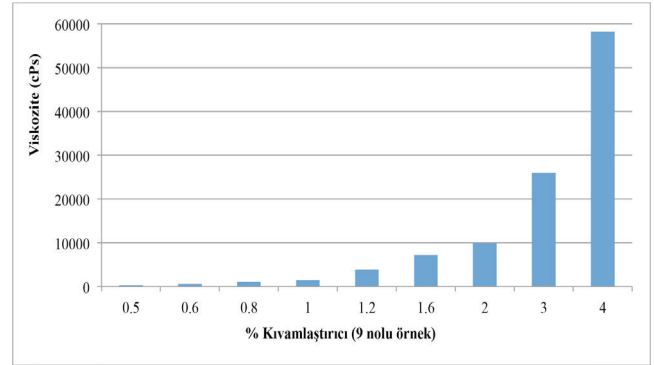
Kopolimerler olarak sentezlenmiş kıvamlaştırıcıların viskozite ölçümleri ve viskozite alıkonma testleri sonucunda elde edilen veriler aşağıda tablolar halinde listelenmiştir.

Tablo 1, akrilik asit, uzun zincirli akrilat (UZA) ve metakrilik asit monomerleri kullanılarak hazırlanan kıvamlaştırıcıların pat hazırlandıktan sonra elde edilen viskozite sonuçlarını göstermektedir. Bu tabloda veri olarak sunulan viskozite değerleri farklı monomer oranlarında ve farklı karıştırma hızlarında hazırlanan kıvamlaştırıcılardan oluşturulmuş patlardan elde edilmiştir. Karıştırma hızları karşılaştırıldığında en yüksek viskoziteye maksimum 500 rpm karıştırma hızıyla gerçekleştirilen reaksiyon sonrası elde edilen kıvamlaştırıcı ile ulaşılmıştır.

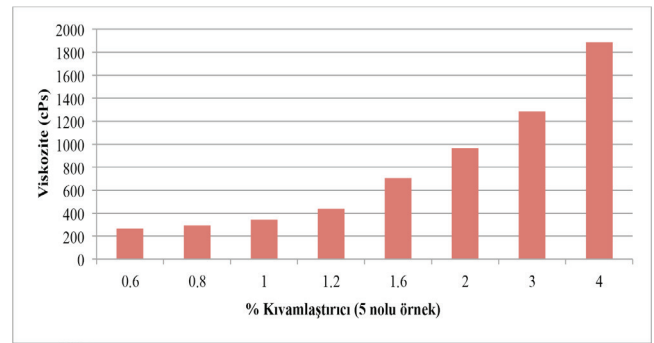
Tablo.1 Akrilik asit, uzun zincirli akrilat, metakrilik asit monomerleri kullanılarak hazırlanmış kıvamlaştırıcılardan oluşturulmuş patların viskozite sonuçları

Örnek No	Monomer	Karıştırma Hızı (rpm)	Viskozite 25 °C, S64, 10 rpm (cPs)
1	AAc:UZA:MA 340:1:2	800	13.437
2	AAc:UZA:MA 85:1:2	800	1.930
3*	AAc:UZA:MA 85:1:2	500	8.398
4	AAc:UZA:MA 85:1:2	9000	890
5	AAc:UZA:MA 85:1:2	20.000	707
6	AAc:UZA:MA 85:1:2	500	10.078
7	AAc:UZA:MA 85:1:2	400	7.100
8	AAc:UZA:MA 85:1:2	500	15.077
9	AAc:UZA:MA 85:1:2	500	7.198

*Degaz süresi 1 saat



Şekil 1. 9 numaralı AAc:UZA:MA örneğin yüzde değişiminin viskozite üzerine etkisi



Şekil 2. 5 numaralı AAc:UZA:MA örneğin yüzde değişiminin viskozite üzerine etkisi

Kıvamlaştırıcı oranının artmasıyla viskozitede yaşanan değişim Şekil 1 ve Şekil 2'de sergilenmiştir. Tablo 1'de viskozite değerleri verilmiş olan 5 ve 9 numaralı örnek incelendiğinde 5 numaralı örneğin düşük, 9 numaralı örneğin 5 numaralı örneğe kıyasla baskı patına daha yüksek viskozite kazandırdığı görülmektedir. Bununla birlikte bu her iki örneğin, pat içerisindeki oranlarının artırılmasıyla baskı patına kazandırdıkları viskozite değerlerinde artış sağladığı gözlenmiştir.

Tablo -2'de Akrilik asit, akril amid, uzun zincirli akrilat ve metakrilik asit monomerleri kullanılarak hazırlanan kıvamlaştırıcılar ve bu kıvamlaştırıcılardan oluşturulan patların viskozite sonuçları verilmiştir. Akrilik aside oranla akril amid miktarının yüksek olduğu kıvamlaştırıcının kullanıldığı baskı patının daha yüksek viskoziteye sahip olduğu tespit edilmiştir. 14:1 akrilik asit:akril amid mol oranlarında 10670 cPs viskozite elde edilmişken 2:1 akrilik asit: akrilamid mol oranlarında 250.000 cPs üzerinde viskozite elde edilmiş, 1:1 mol oranında ise polimer reaksiyon esnasında jelleşmiştir.

Tablo 2. Akrilik asit, akril amid, uzun zincirli akrilat ve metakrilik asit kullanılarak hazırlanan kıvamlaştırıcılar ve viskozite sonuçları (karıştırma hızı: 500 rpm)

Örnek No	Monomer	Viskozite 25 °C, S64, 10 rpm (cPs)
10	AAc:AA 1:1	jelleşme
11	AAc/AA 2:1	>250.000
12	AAc/AA 3:1	17036
13	AAc:AA 4:1	13520
14	AAc:AA 9:1	11997
15	AAc:AA 14:1	10670

Tablo 3. 12 numaralı AAc/AA örneği kullanılarak hazırlanan baskı patlarının viskozitelerine farklı hidrofilik lipofilik denge (HLB) değerlerinde yüzey aktif madde ve yüzey aktif madde karışımlarının etkisi

Farklı HLB değerlerinde yüzey aktif maddeler	Viskozite (cPs)
HLB 8,8	2209
HLB 10,1	1824
HLB 11,0	1356
HLB 11,8	1296
HLB 13,2	1107

*%1,0 kıvamlaştırıcı, %0,1 yüzey aktif madde oranı kullanılmıştır.

Farklı HLB değerlerinde yüzey aktif madde ve yüzey aktif madde karışımlarının, akrilamid bazlı kıvamlaştırıcılardan hazırlanan patların viskozitelerine etkisi incelenmiştir. Patların hazırlanma esnasında farklı HLB değerlerine sahip yüzey aktif madde/yüzey aktif madde karışımlarının kullanılması birbirinden farklı viskozite sonuçları vermiştir. Tablo 3 incelendiğinde HLB değerinin düşüğe viskozitenin

yükseldiği görülmektedir. Akrilamid bazlı kıvamlaştırıcının daha düşük HLB'ye sahip yüzey aktif madde ile daha yüksek viskozite kazandırdığı tespit edilmiştir.

Ters emülsiyon polimerizasyonunda farklı yüzey aktif madde oranları kullanılarak hazırlanmış kıvamlaştırıcılardan oluşturulmuş patların viskozite sonuçları Tablo 4'te sergilenmiştir. Monomer miktarı üzerinden %5,0 yüzey aktif madde miktarının kullanıldığı çalışma sonucu elde edilen kıvamlaştırıcıdan hazırlanan patın 126000 cPs viskozite verdiği tespit edilmiştir.

Tablo 4. Farklı yüzey aktif madde oranlarında hazırlanmış kıvamlaştırıcılardan oluşturulmuş viskozite sonuçları (karıştırma hızı: 500 rpm).

Örnek No	Monomer	% Yüzey aktif madde	Viskozite 25 °C, S64, 10rpm (cPs)
16	AAc:UZA:MA 85:1:2	% 9,5	2400
17	AAc:UZA:MA 85:1:2	% 8,5	4600
18	AAc:UZA:MA 85:1:2	%7,0	5000
19	AAc:UZA:MA 85:1:2	%5,0	126.000

Viskozite alıkonma testi,

2,5 g amonyak su ile 250 grama tamamlanmış, bu çözeltiye viskozite 20.000 cPs olana dek kıvamlaştırıcı eklenmiştir. Kıvam almış pata, %75 oranında viskozite düşüşü gözlenene dek %10 derişimi olan sodyum sülfat çözeltisi eklenmiştir. Toplam ekleme miktarı kaydedilmiş, aynı test biri ticari olmak üzere üç farklı kıvamlaştırıcı üzerine uygulanmıştır.

Tablo 5. %10 derişimdeki sodyum sülfat çözeltisinin viskozite değerleri üzerine etkisi (amonyak kullanılarak)

Örnek No	Sodyum Sülfat
8	%0,03
19	%0,03
Ticari	%0,02

Aynı test amonyak kullanmaksızın hazırlanan patlar üzerine de yapılmıştır.

Tablo 6. %10'luk sodyum sülfat çözeltisinin viskozite değerleri üzerine etkisi (amonyak kullanılmaksızın)

Örnek No	Sodyum Sülfat
8	%0,03
19	%0,04
Ticari	%0,02

Hazırlanan kıvamlaştırıcıların ticari kıvamlaştırıcıya oranla daha üstün performans sergilediği tespit edilmiştir. 19 numaralı AAc:UZA:MA örneğin en yüksek elektrolit dayanıma sahip olduğu saptanmıştır.

3.1 Sonuç ve Değerlendirmeler

Ters emülsiyon polimerizasyonunda karıştırma hızının kıvamlaştırıcının baskı patına kazandırdığı viskozite üzerine etkisi Tablo 1'de gösterilmiştir. 20000, 9000, 800, 500, 400 rpm karıştırma hızlarında yapılan çalışmalar sonucu baskı patına en yüksek viskoziteyi, 500 rpm ile karıştırma sonucu elde edilen kıvamlaştırıcının sağladığı saptanmıştır.

Baskı patındaki kıvamlaştırıcı oranına karşılık viskozite grafiği Şekil 1 ve Şekil 2 de sergilenmiştir. Kıvamlaştırıcı oranının artışı ile viskozitede artışın yaşandığı saptanmıştır. [12-13]

Faklı akrilik asit:akrilamid oranlarında hazırlanan kıvamlaştırıcıların viskozitelerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada akrilamid oranındaki artışın viskozite değerlerini de arttırdığı gözlenmektedir. (Tablo 2.) En yüksek viskozite değerine 2:1 mol oranında akrilik asit: akrilamid kopolimeri kullanılarak hazırlanan baskı patında ulaşılmıştır. 1:1 mol oranında akrilik asit:akrilamid kullanılarak hazırlanan kıvamlaştırıcılarda ise reaksiyon esnasında jelleşme gerçekleşmiştir.

Akrilamid monomeri kullanılarak hazırlanan kıvamlaştırıcı olan 12 numaralı örneğin farklı HLB değerlerinde yüzey aktif maddelerin yardımıyla suya kazandırdığı viskoziteler Tablo 3'te sergilenmiştir. Düşük HLB değerine sahip yüzey aktif maddenin, kıvamlaştırıcının daha yüksek viskozite kazandırmasına sebep olduğu tespit edilmiştir. Bu test sonuçlarına göre akrilamid bazlı kıvamlaştırıcının yağ içinde emülsiyonu esnasında kullanılan düşük HLB değerinde yüzey aktif madde veya yüzey aktif madde karışımlarının kıvamlaştırıcının daha yüksek performans sergilemesine yardımcı olmaktadır. Yüzey aktif maddeler varlığında, polimerler arasındaki ilişki, çözeltideki yüzey

aktif madde molekülleri ve hidrofoblar arasındaki etkileşim ile artar. [14] Noniyonik poliakrilamidler HLB değeri 7 ile 10 arasında olan yüzey aktif madde içeren mineral yağlar gibi suda karışmayan çözücü içinde disperse edilir. Bu değerde HLB'ye sahip yüzey aktif maddeler poliakrilamidin suda dağılılabilişini kolaylaştırmaya yardımcı olur. [15]

Polimerizasyon esnasında emülsiyonu oluşturmak amacıyla kullanılan yüzey aktif madde oranının hazırlanan kıvamlaştırıcının viskozitesi üzerine etkisinin belirlenmesiyle yapılan çalışmada yüzey aktif madde oranı yükseldikçe viskozitelerde düşme saptanmıştır. Elde edilen verilere göre optimum yüzey aktif madde kullanım miktarı %5,0 oranındadır.

Kıvamlaştırıcının elektrolit dayanımı, 20.000 cPs viskoziteye sahip, geliştirilmiş ve ticari kıvamlaştırıcılardan hazırlanmış baskı patının %75 oranında viskozite kaybına sebebiyet verecek sodyum sülfat miktarı tespit edilmiştir. Bu çalışma sonucunda geliştirilmiş kıvamlaştırıcıların ticari ürüne göre daha yüksek dayanıma sahip olduğu tespit edilmiş, en yüksek dayanımı 19 numaralı örneğin sergilediği gözlenmiştir. Sulu çözeltilerin elektrolit içeriğinin viskozite değerleri üzerine çok büyük etkileri bulunmaktadır. Bu sebeple herhangi bir tuzun eklenmesi viskozite değerinde şiddetli düşüşlerin yaşanmasına sebep olur. Polimer zincirleri arasındaki negatif yükler elektrolitler tarafından perdelenir, perdeleme öyle bir seviyededir ki polimer zincirleri arasında ayrılma gerçekleşir ve viskozite artma etkisi kaybolur. Elde edilen veriler geliştirilmiş kıvamlaştırıcıların ticari ürüne alternatif birer kıvamlaştırıcı olabileceğini göstermektedir. [16]

KAYNAKLAR

- [1] Jassal M., Acharya B. N., Bajaj P., and Chavan R. B. (2002). Acrylic-based thickeners for pigment printing—a review. *J. Macromol. Sci.—Polymer Reviews*, C42(1), 1–34.
- [2] Barrett N. A., Batty N. S., Harris N. (1996). Thickening Of Print Pastes. WO 1996035757.
- [3] Bieleman J. (2000). Thickeners. Additives for Coatings, J. Bieleman (ed.), WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Germany, s. 9-63.
- [4] Wicks Jr Z. W., Jones F. N. (2013). Coatings. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., s. 1-86.
- [5] Bajaj P., Goyal Meenakshi and Chavan R. B. (1993). Synthetic Thickeners in Textile Printing: A Critique. *J. Macromol. Sci., Part C*, 33(3), 321-348.
- [6] Koenig H. S., Bryant G. M. (1981). Acrylic Acid-Acrylate Copolymer Thickening Agents. US Patent 4, 268, 641.
- [7] Ungefug, G.A., Wicker, B.M., Bible, J.R., Worley, B.T. (1998). Polyacrylate thickener and method of making same.

- US Patent 5, 703, 176.
- [8] Chang, C.J.; Steven, T.E. (1983). Acrylamide containing emulsion copolymers for thickening purposes. US Patent 4, 423, 199
- [9] Weitzel H.P., Braunsperger R. (2001). Thickeners based on carboxyl-and carboxamido-containing addition polymers. US Patent 6, 197, 871 B1.
- [10] Lindemann W. (1982). Dyeing or printing process. US Patent 4, 330, 293.
- [11] Wang L., Liu B., Yang Q., Lu D. (2014). Rheological studies of mixed printing pastes from sodium alginate and modified xanthan and their application in the reactive printing of cotton. *Color. Technol.*, 130, 273–279.
- [12] Michel-Lecocu N., Amalric C. (2000). Topical composition comprising a thickener of acrylic acid-acrylamide water-in-oil emulsion. US Patent 6, 136, 305 A.
- [13] Kreiba A. (2000). The rheological properties of aqueous polyacrylamide solutions. Yüksek Lisans Tezi, Concordia University, Canada, s. 98-99
- [14] Li Y., Kwak J. C. T. (2004). Rheology of hydrophobically modified polyacrylamide-co-poly(acrylic acid) on addition of surfactant and variation of solution pH. *Langmuir*, 20, 4859-4866.
- [15] Deckner G. E., Lombardo B. S. (1993). Low pH aqueous cosmetic gel containing non-ionic polyacrylamide derivatives. WO 1993007856 A1.
- [16] Konrad G., Hartman H. (1999). Water-thickening copolymers of acrylic and N-alkylmaleic monomers. US Patent 5, 880, 236.