

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI HLB DEĞERLERİNİN
VİNİL ASETAT-ko-BUTİL AKRİLAT
EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Ülfet AKGÜN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Ayfer SARAÇ (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI HLB DEĞERLERİNİN
VİNİL ASETAT-ko-BUTİL AKRİLAT
EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Ülfet AKGÜN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Ayfer SARAÇ (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. EMÜLSİYON	3
2.1. Emülsiyonların Tanınması	3
2.2. Emülsiyonlarda Kararlılık	3
2.3. Emülsiyon Türleri ve Tanınma Yöntemleri	4
2.4. Emülsiyonların Özellikleri	6
2.5. Emülsiyon Oluşum Kuramları (Teorileri)	8
3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	11
3.1. Genel Bilgi	11
3.2. Emülsiyon Polimerizasyon Türleri	14
3.2.1. Klasik (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu	14
3.2.2. Miniemülsiyon Polimerizasyonu	19
3.2.3. Mikroemülsiyon Polimerizasyonu	20
3.2.4. Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu	20
3.2.5. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu	20
3.3. Kopolimerizasyon	21
3.3.1. Kopolimerizasyon Mekanizması ve Eşitlikleri	21
3.4. Başlatıcılar	25
3.5. Monomerler.....	28
3.6. Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler)	30
3.6.1. HLB Ölçeği ve Uygun Emülgatörün Seçimi	35
3.6.1.1. HLB Değerinin Hesaplanması.....	36
3.6.2. Emülsiyon Polimerizasyonunda Emülgatörün Rolü.....	39
3.6.3. Emülsiyon Polimerizasyonunda En Çok Kullanılan Emülgatörler	41
3.7. Koruyucu Kolloidler	43
3.8. Reaksiyon Ortamı	44
4. VİNİL ASETAT VE BÜTİL AKRİLAT'IN EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU	45
4.1. Vinil Asetat Monomeri.	45
4.2. Butil Akrilat Monomeri	46
4.3. Vinil Asetat ve Butil Akrilat Emülsiyon Kopolimerizasyonu	46
4.3.1. Çeşitli Başlatıcılar Varlığında Emülsiyon Kopolimerizasyonu	50

4.3.2.	Çeşitli Emülgatörler Varlığında Emülsiyon Kopolimerizasyonu	51
4.3.3.	Emülsiyon Polimerlerinin Kullanım Alanları.....	53
5.	DENEYSEL ÇALIŞMA	55
5.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	55
5.2.	Kullanılan Cihazlar	56
5.3.	Deney Düzenneği.....	58
5.4.	Deneysel Yöntem.	60
5.4.1.	Latekslerin Sentezi	60
5.4.2.	Latekslerin Karakterizasyonu	62
5.4.2.1.	Emülsiyon Polimerlerinin Koloidal Karakterizasyonu.....	62
5.4.2.1.1	Latekslerin Katı Madde Miktarının Belirlenmesi	62
5.4.2.1.2.	Dönüşümün Belirlenmesi.....	63
5.4.2.1.3.	Latekslerin Orijinal Viskozitelerinin Belirlenmesi	63
5.4.2.1.4.	Latekslerin Tane Boyutları ve Tane Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi	64
5.4.2.1.5.	Latekslerin Yüzey Yüklerinin Belirlenmesi	65
5.4.2.1.6.	Latekslerin Yüzey Geriliminin Belirlenmesi	65
5.4.2.1.7.	Latekslerin Koloidal Kararlılıklarının Belirlenmesi	66
5.4.3.	Lateks Filmlerin Karakterizasyonu	66
5.4.3.1.	Film Oluşumu (Film Haline Gelebilme) ve Geçirgenlik	66
5.4.3.2.	Camsı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi	67
5.4.3.3.	Elektriksel İletkenliklerin Belirlenmesi	67
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	69
6.1.	HLB Değerinin Koloidal Özellikler Üzerine Etkileri.....	69
6.1.1.	Latekslerin Katı Madde Miktarı ve Dönüşüm %'si Üzerine Emülgatör Türü,Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi	69
6.1.2.	Latekslerin Brookfield Viskozitesi,Tane Boyutu ve Tane Boyut Dağılımı Üzerine Emülgatör Çifti,Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi.....	70
6.1.3.	Latekslerin Yüzey Yükü ve Yüzey Gerilimi Üzerine Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi	76
6.1.4.	Lateks Filmlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları Üzerine Emülgatör Türü, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi.....	81
EK	Sentezlenen Latekslerin Özellikleri.....	84
KAYNAKLAR.....		85
ÖZGEÇMİŞ		88

SİMGE LİSTESİ

a	Dispers faz damlacıklarının yoğunluğu
d_D	Dispers faz damlacıklarının yoğunluğu
d_S	Sürekli faz damlacıklarının yoğunluğu
e_1	Radikalin polarlığı
e_2	Monomerin polarlığı
f	Başlatıcının etkinlik kesri
F	Monomerin etkinlik kesri
g	Yer çekimi ivmesi
k	Reaksiyon hız Sabiti
$M^\bullet$	Radikal
M	Monomer
P_1	Radikalin genel reaktivlik ölçümü
Q_2	Monomerin genel reaktivlik ölçümü
r	Monomerin reaktivlik oranı
V	Dispers faz damlacıklarının hızı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
μ	Viskozite

KISALTMA LİSTESİ

APS	Amonyum persülfat
BuA	Bütil akrilat monomeri
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
CSTR	Sürekli karıştırmalı tank reaktör
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HEC	Hidroksietil selüloz
HLB	Hidrofilik lipofilik denge
HI	Heterojenlik indisi
ko	Kopolimer
Kt	Kraft noktası
M_N	Sayıcı ortalama molekül ağırlığı
M_v	Viskozite molekül ağırlığı
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_z	Yüksek ortalama molekül ağırlığı
NaOH	Sodyum hidroksid
NMA	N-Metilol akrilamid
PPS	Potasyum persülfat
PVC	Poli(vinil klorür)
PVOH	Polivinil alkol
r_{VAc}	Vinil asetatın reaktiflik indisi
r_{BuA}	Butil akrilatın reaktiflik indisi
SBC	Sodyum bikarbonat
SBR	Stiren butadien kağıucuğu
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEC	Boyut dışlama kromatografisi
SLS	Sodyum lauril sülfat
S/Y	Su/Yağ
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
THF	Tetrahidrafuran
VAc	Vinil asetat monomeri
Y/S	Yağ/Su

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Çoklu emülsiyonlar.....	6
Şekil 2.2	Emülsiyonun yağ-su arayüzeyinde emülgatör karışımlarının gösterilişi.....	9
Şekil 3.1	Klasik emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi	14
Şekil 3.2	Klasik emülsiyon polimerizasyonunda misel oluşumu	15
Şekil 3.3	Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları	16
Şekil 3.4	Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi	17
Şekil 3.5	Emülsiyon polimerizasyonunun oluşum aşamaları	18
Şekil 3.6	Emülgatörün genel görünümü	30
Şekil 3.7	Değişik tipteki emülgatörlerin şematik gösterilmesi	31
Şekil 3.8	Misellerin yönlenmesi	32
Şekil 3.9	Emülgatörlerin sınıflandırılması.....	33
Şekil 3.10	Facimilar copy of the article	35
Şekil 3.11	Hidrofil-lipofil dengesine göre moleküler hareket	37
Şekil 3.12	Misellerin küresel ve laminar dizilişi	39
Şekil 3.13	Sık kullanılan noniyonik emülgatörler	41
Şekil 3.14	Sık kullanılan anyonik emülgatörler	41
Şekil 3.15	Sık kullanılan katyonik emülgatörler	42
Şekil 3.16	Sık kullanılan amfoterik emülgatörler	43
Şekil 3.17	Koruyucu kolloid kullanmaksızın ve koruyucu kolloidle kararlı hale getirilmiş lateks molekülleri	44
Şekil 5.1	Cam reaktör (su çıkışı-girişi)	56
Şekil 5.2	Brookfield viskozimetresi	57
Şekil 5.3	du Nouy Tensiyometresi	57
Şekil 5.4	Diferansiyel taramalı kalorimetre	58
Şekil 5.5	Emülsiyon polimerizasyonu deney düzeneği	59
Şekil 6.1	Span60:Tween60 emülgatör sistemde HLB değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi	70
Şekil 6.2	Span60:Tween80 emülgatör sistemde HLB değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi	71
Şekil 6.3	Span80:Tween80 emülgatör sistemde HLB değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi	71
Şekil 6.4	HLB sabit tutularak değişen emülgatör bileşimi ve emülgatör çifti ile hazırlanan latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi.....	72
Şekil 6.5	10:90 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi.....	74
Şekil 6.6	15:85 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi.....	74
Şekil 6.7	20:80 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi.....	75
Şekil 6.8	Span 60:Tween 60 emülgatör çifti için HLB değişiminin elde edilen latekslerin yüzey gerilim (_■_) ve yüzey yükü (-▲-) üzerine etkisi.....	76
Şekil 6.9	Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB değişiminin elde edilen latekslerin yüzey gerilim (_■_) ve yüzey yükü (-▲-) üzerine etkisi.....	77

Şekil 6.10	Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB değişiminin elde edilen latekslerin yüzey gerilim ($\square$) ve yüzey yükü ($\blacktriangle$) üzerine etkisi.....	77
Şekil 6.11	Span 60:Tween 60 emülgatör çifti için emülgatör bileşiminin HLB değeri ($\bullet$) ve elde edilen latekslerin yüzey yükü ($\text{-}\text{ж}\text{-}$) üzerine etkisi.....	79
Şekil 6.12	Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için emülgatör bileşiminin HLB değeri ($\bullet$) ve elde edilen latekslerin yüzey yükü ($\text{-}\text{ж}\text{-}$) üzerine etkisi.....	80
Şekil 6.13	Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için emülgatör bileşiminin HLB değeri ($\bullet$) ve elde edilen latekslerin yüzey yükü ($\text{-}\text{ж}\text{-}$) üzerine etkisi.....	80
Şekil 6.14	10:90 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin camsı geçiş sıcaklığı ($\bullet$) ve yüzey gerilimleri ($\blacktriangle$) üzerine etkisi.....	81
Şekil 6.15	15:85 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin camsı geçiş sıcaklığı ($\bullet$) ve yüzey gerilimleri ($\blacktriangle$) üzerine etkisi.....	82
Şekil 6.16	20:80 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin camsı geçiş sıcaklığı ($\bullet$) ve yüzey gerilimleri ($\blacktriangle$) üzerine etkisi.....	82

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Emülsiyon türlerini tanıma yöntemleri.....	5
Çizelge 2.2 Emülsiyonlarda partikül büyüklüğü-renk ilişkisi	6
Çizelge 3.1 Radikal polimer başlatıcıları	26
Çizelge 3.2 Monomerlere göre tercih edilen emülgatörler ve başlatıcılar	29
Çizelge 3.3 Bazı emülgatörlerin HLB değerleri.....	37
Çizelge 3.4 Emülgatörlerin sudaki çözünürlükleri ve HLB skalası	38
Çizelge 4.1 Latekslerin kullanım alanları	54
Çizelge 5.1 Örnek polimerizasyon reçetesi	59
Çizelge 5.2 Latekslerin Brookfield viskozitesi üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi	63
Çizelge 5.3 Latekslerin tane boyutu ve tane boyut dağılımları üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi.....	64
Çizelge 5.4 Latekslerin yüzey yükleri üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi.....	65
Çizelge 5.5 Latekslerin yüzey gerilimi üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi.....	66
Çizelge 5.6 Latekslerin Tg'leri üzerine emülagatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi.....	67
Çizelge 5.7 Lateks filmlerinin elektriksel iletkenlikleri üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi.....	68

ÖNSÖZ

“Bazıları gördüklerini niye var diye sorgular; diğerleri ise hayal eder ve niye olmasın der” şeklinde seslenir, George Bernard Shaw. Aristoteles’e göre ise **“Bilim; iyi zamanlarda servet, kötü zamanlarda bir sığınak ve iyi bir yol göstericidir”**. Ben, bu iki söze inandım; bu yüzden hayatımı sorgulayarak, hayallerimi bilim adına yapacağım çalışmalarla süsleyerek ve edineceğim bilgilerin, adıma en büyük hazine olacağına inanarak sürdürmeye karar verdim. Henüz ilk basamaklarında olduğum akademik kariyer yolumda, bana çalışmalarında yardımını, desteğini, fikirlerini, çok değerli bilgilerini, tecrübelerini, sevgisini ve sonsuz sabrını esirgemeyen, kendisi ile çalışma zevkini ve şerefini bana sunan, en kıymetli yol göstericim olan çok sevgili yüksek lisans tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Ayfer SARAÇ’a,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca edinmiş olduğum bilgi ve tecrübelerin en büyük kaynağı olan Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM’a, Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN’a ve diğer değerli Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı’nın tüm saygıdeğer öğretim üyelerine,

Çalışmalarında yardımlarını benden esirgemeyen Prof. Dr. Ferdane KARAMAN, Dr. Dolunay ŞAKAR, Dr. Mehmet Arif KAYA, Yüksek Kimyager Ayça KAHRAMAN’a ve Uzman Dr.Neşe ATACI’ya ,

Bana sonuna kadar inanan, güvenen ve manevi desteğini bıkmadan benden esirgemeyen çok sevgili Prof. Dr. Cengiz BAŞOĞLU’na,

Her zaman yanımda olup beni destekleyen canım arkadaşlarım Seda VURAL’a ve Sevecen TUĞLU’ya,

Ve canım anneme, kardeşlerim İffet AKGÜN ve Zeynep SERBEST’e ,

Sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İstanbul, 2010

ÖZET

Vinil asetat-ko-bütül akrilat lateksleri yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyon prosesi ile sentezlendi. Kopolimerizasyonlar; 10:90, 15:85, 20:80 olmak üzere üç farklı emülgatör bileşiminde, Span 60:Tween 60, Span 60:Tween 80, Span 80:Tween 80 olmak üzere üç farklı noniyonik emülgatör çifti kullanılarak 13.42 ile 15.77 arasında değişen HLB değerlerinde 85:15 sabit vinil asetat:bütül akrilat monomer oranında, koruyucu kolloid olarak oligomerik yapıdaki N-metilol akrilamid ve başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanılarak 70⁰C, 300 rpm sabit karıştırma hızında ve üç buçuk saatlik toplam polimerizasyon süresinde gerçekleştirildi. Sentezlenen kopolimer lateksler koloidal ve fizikokimyasal açıdan, bu latekslerden hazırlanan filmler ise film özellikleri açısından karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Vinil asetat, bütül akrilat, HLB, emülgatör, Span, Tween, kopolimer lateks.

ABSTRACT

Vinyl acetate-co-butyl acrylate latexes were synthesized by applying semi-continuous emulsion polymerization method. Copolymerizations were carried out three different emulsifier compositions as 10:90, 15:85, and 20:80 of Span 60:Tween 60, Span 60:Tween 80, and Span 80:Tween 80 which are used three different couples of nonionic emulsifiers, changing HLB values between 13.42 and 15.77 in the presence of constant vinyl acetate:butyl acrylate ratio which is 85:15, oligomeric N-methylol acrylamide as protective colloid, potassium persulfate as thermal initiator at 70⁰C, constant stirring rate of 300 rpm, and total polymerization time of 3.5 hours. The copolymer latexes synthesized were characterized by physicochemical and colloidal parameters, and their films were characterized some important parameters as well.

Keywords: Vinyl acetate, butyl acrylate, HLB, emulsifier, Span, Tween, copolymer latex.

1. GİRİŞ

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi, sentetik polimer ve kopolimerlerin endüstriyel amaçlı üretimi için uzun yıllardan beri kullanılan önemli bir prosestir. Ancak reaksiyon mekanizmasının tüm ayrıntıları henüz tam olarak açıklanamamıştır. Bunun nedeni, emülsiyon sisteminde yer alan maddelerin fazlalığı, çeşitli fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistem içinde yer almasıdır.

Bu yöntem su ortamında gerçekleştiği, ekonomik ve güvenilir olduğu ve doğrudan kullanılabilecek yüksek molekül ağırlıklı mükemmel ürünlerin hızlı, kolay kontrol edilebilen polimerizasyon reaksiyonlarıyla üretimini sağladığı için diğer polimerizasyon yöntemlerine göre pek çok üstünlükler taşır.

Emülsiyon polimerlerinin endüstriyel ölçekteki ilk üretimi 1925–1930 yılları arasında gerçekleştirilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile butadien ve izopren gibi konjuge dienler, vinil asetat, vinil klorür, çeşitli akrilatlar, metakrilatlar'ın polimerizasyonu ve farklı kopolimerleri üretilebilmektedir.

Vinil asetat esaslı emülsiyon homo- ve ko-polimerleri yapıştırıcı, iç ve dış cephe boyaları, halı tabanı yapıştırıcıları, kâğıt kaplama yapıştırıcıları ve diğer birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Poli(vinil asetat) emülsiyonları; başlatıcı dışında genel olarak su, emülgatör, koruyucu kolloid ve diğer katkı maddelerinden oluşan, % 40–55 katı madde içeren ve polimer taneciklerinin sudaki kararlı kolloidal dağılımından oluşan süt görünümlü sıvılardır. 1925'lerden bu yana vinil asetatın çeşitli uygulamalardaki (boya, kaplama, yapıştırma v.b.) özelliklerini iyileştirmek için dibütil maleat gibi maleat esterleri, bütül akrilat ve etil akrilat gibi akrilat esterleri, versatik asit esterleri ve etilen ile kopolimerleri geliştirilmiştir.

Vinil asetat ile bütül akrilatın en çok tercih edilen kopolimer çifti olarak seçilmesinin nedeni bu iki monomerin reaktivlik oranlarının, sudaki çözünürlüklerinin ve camsı geçiş sıcaklıklarının büyük farklılıklar göstermesi, dolayısı ile son üründe çeşitlendirme yapılabilme olanağının fazla olmasıdır. Monomer özelliklerindeki bu büyük farklılıkların yanı sıra, değişik komonomer bileşimleri ile de moleküler ve morfolojik özellikleri geniş bir aralıkta değişen lateksler elde edilebilmektedir.

Vinil asetat-ko-bütöl akrilat latekslerinde partiköl kararlılığı özellikle noniyonik yada noniyonik ve anyonik emölęatörler kullanılarak sağlanır. Kopolimer latekslerin özellikleri; monomer oranına (kopolimer bileşimi), polimer morfolojisine ve polimer taneciklerinin koloidal karakteristiklerine bağlıdır.

Bu tez çalışmasında; vinil asetat-bütöl akrilat kopolimer lateksleri polimerizasyon reçetesinde farklı HLB değerlerine sahip üç farklı noniyonik emölęatörden oluşturulan üç farklı çift ve her bir seride de değişen yüzde bileşimleri kullanılarak sentezlendi. Emölęatör çifti ve bileşiminin değiştirilmesi ile elde edilen farklı karakterdeki vinil asetat-ko-bütöl akrilat latekslerinin fizikokimyasal, koloidal özellikleri ve bu latekslerden hazırlanan lateks filmlerin film özellikleri üzerine emölęatör çifti, bileşimi ve emölęatör sisteminin HLB değerinin son lateks ve bunlardan hazırlanan filmlerin bazı özellikleri üzerine etkileri incelendi. Bu amaçla yarı-kesikli emölüsiyon polimerizasyon prosesi ile 10 adet lateks üretildi. Latekslerin sentezinde toplam proses süresi, koruyucu kolloid ve miktarı, monomer oranı ve başlatıcı miktarı sabit tutuldu. Sentezlenen vinil asetat-bütöl akrilat kopolimer lateksleri ve kopolimer lateks filmlerin fizikokimyasal, koloidal ve film özellikleri; gravimetrik metot, Brookfield viskozimetresi, Zetasizer, du Nouy halka tensiyometresi, diferansiyel taramalı kalorimetre ve elektrometre yöntem ve cihazları ile belirlendi. Karakterizasyonlar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda; polimerizasyonda kullanılan emölęatörlerin belli bir aralıkta değiştirilen toplam HLB değerleri, farklı emölęatör bileşimi ve farklı emölęatör çiftleri kullanılarak elde edilen latekslerin son ürün özellikleri üzerinde bu parametrelerin etkileri karşılaştırmalı olarak ortaya konuldu.

2. EMÜLSİYONLAR

2.1. Emülsiyonların Tanınması

Emülsiyonlar, basit bir tanımlama ile birbiri ile karışmayan en az iki sıvının birbirleri içerisinde damlacıklar halinde dağıldığı heterojen sistemlerdir. Bu sistemler hidrofilik ve lipofilik olmak üzere iki fazdan oluşurlar. Bu iki faz, **emülsiyonun iç ve dış fazı** olarak adlandırılmaktadır. Dış faz, “sürekli faz” olarak da tanımlanır ve iç fazı damlacıklar halinde taşır. Bir emülsiyon formülasyonunun gerçekleştirilebilmesi için en az üç bileşene; yağ fazı, sulu faz ve yüzey aktif maddeye gereksinim vardır.

- **Yağ Faz:** Katı ve sıvı yağlar, mumlar, yağ alkol ve asitleri ile bunların esterlerini, hidrokarbonları, gliseritleri ve silikonları içeren türevler, emülsiyonlarda yağ fazı olarak kullanılmaktadır.
- **Sulu Faz:** Su ve su ile karışabilen hidrofilik özellikteki maddelerden oluşur.
- **Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler):** Genellikle yağ ve su fazı arasındaki gerilimi düşürerek etki ederler. Ayrıca yüzeyler arası bölgenin reolojik, sterik veya elektrostatik özellikleri düzeltilerek de emülsiyonun kararlılığı artırılabilir. Yüzey aktif maddeler, lipofilik karbon zincirleri ve hidrofilik karboksilik asit grupları arasındaki denge dikkate alınarak seçilirler. Griffin tarafından önerilen Hidrofilik Lipofilik Balans (HLB) sistemi yüzey aktif maddelerin seçimi için kullanılan en yaygın yöntemdir (HLB ile ilgili Bölüm-3’te ayrıntılı bilgi verildi). Hangi yüzey aktif maddenin seçileceği, molekülün hidrofil ve lipofil grupları arasındaki dengeyi temsil eden HLB değerlerine bakılarak kararlaştırılabilirse de, gerekli konsantrasyonun bulunması için mutlaka deneysel çalışma gereklidir.

2.2. Emülsiyonlarda Kararlılık

Emülsiyonlar termodinamik bakımdan kararsız sistemlerdir ve emülsiyon sistemlerinin kararlılığı çok farklı şekillerde bozulabilir.

a) Çökme / Kremalaşma

Çökme (sedimentasyon), iç faz damlacıklarının aşağıya doğru göç etmesi olarak tanımlanırken, kremalaşma bu durumun tersine iç faz damlacıklarının yukarıya doğru göç etmesidir. Sonuç olarak, biri ilk emülsiyona göre daha yüksek viskoziteli, diğeri ise daha

düşük viskoziteli iki ayrı emülsiyon meydana gelmektedir. Bu durum Stokes Kanunu ile açıklanmaktadır:

$$V = \frac{2a^2 (d_D - d_S) g}{9\mu}$$

V: dispers faz damlacıklarının hızı

a: dispers faz damlacıklarının çapı

d_D : dispers faz damlacıklarının yoğunluğu

d_S : sürekli faz damlacıklarının yoğunluğu

μ : viskozite

g: yer çekimi ivmesi.

Stokes Kanununa göre; bir emülsiyonun kararlılığı, sürekli fazın viskozitesi arttıkça ve iç faz damlacık boyutu ile iki faz arasındaki yoğunluk farkı azaldıkça artacaktır (G.Nurşin, 2000).

2.3. Emülsiyon Türleri ve Tanınma Yöntemleri

Basit veya klasik emülsiyonlarda en az iki faz bulunur; eğer yağ fazın damlacıkları su içinde dağılırsa, bu emülsiyona **su içinde yağ (Y/S)** emülsiyonu; sulu fazın damlacıkları yağ faz içinde dağılırsa bu emülsiyona da **yağ içinde su emülsiyonu (S/Y)** denir. Emülsiyon tipinin hangisi olacağına sistemdeki maddelerin konsantrasyonu, yüzey aktif maddenin yapısı ve üretim işlemleri etki eder. Emülsiyonlarda kullanılan emülgatörlerin hidrofilik grupları baskın ise **Y/S tipi emülsiyon**, lipofilik grupları baskın ise **S/Y tipi emülsiyon** oluştururlar.

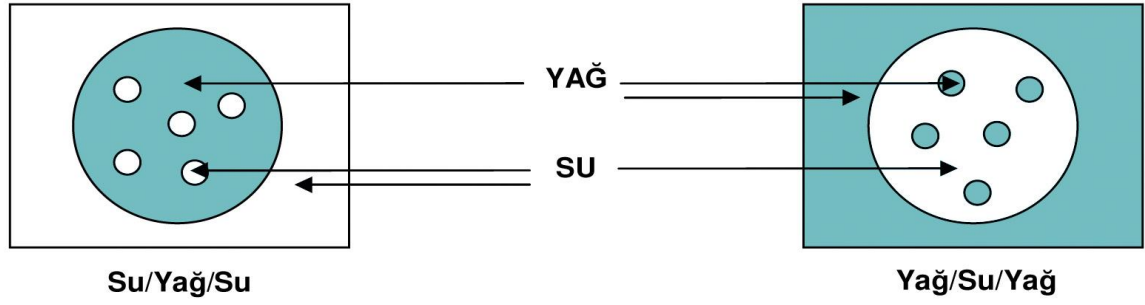
Bir emülsiyon içindeki dağıtıcı faz partiküllerinin hepsi aynı büyüklükte ve küresel olduğu kabul edilirse, bu partiküller belirli bir hacmin pratik olarak % 74'ünü kaplayabilir. Geriye, yaklaşık % 26 boşluk kalır. Örneğin, yağ/su tipi bir emülsiyonda yağ kürecikleri % 74 hacmi doldurunca su da % 26'sını dolduracak ve su ile yağ fazının ayrılması yani emülsiyonun bozulma olasılığı az olacaktır. Pratikte en stabil emülsiyonlar, faz/hacim oranı % 40 - % 60 olanlardır. Damlacıklar ne kadar küçük ve üniform olursa, hacmi tamamen ve düzgün doldurur. Bir emülsiyonun tipi çeşitli yöntemler ile tanınabilir.

Çizelge 2.1 Emülsiyon türlerini tanıma yöntemleri

Özellikler	Yağ/Su	Su/Yağ
Renk	Genellikle süt beyazı	Yağın rengi belirler
Deride hissedilme	Başlangıçta yağsız	Yağlı
Seyreltme	Su ile seyreltilebilir	Yağ ile seyreltilebilir
Elekriksel iletkenlik	İletken	Çok az iletken ya da değil
Boyaların etkisi		
Yağda çözünen	Globüller boyanır	Dış faz boyanır
Suda çözünen	Dış faz boyanır	Globüller boyanır
Filtre kâğıdına damlatılırsa	Su, hızla difüze olur	Su difüze olmaz, yağ çok yavaş difüze olur
U.V. ışığı altında	Işık yaymaz	Işık yayar

Mikroemülsiyonlar; uzun raf ömrü, hazırlama ve uygulama kolaylıkları, etkin madde çözünürlüğünü arttırmaları gibi özelliklerinden dolayı dikkat çeken sistemlerdir. Mikroemülsiyonların en belirgin özelliği berrak olmalarıdır. Emülsiyon iç fazını oluşturan damlacıkların boyutu ortalama 10-100 nm arasındadır. Su, yağ, yüzey aktif madde ve yardımcı bir yüzey aktif maddeden oluşan mikroemülsiyonlar, genellikle üçgen faz diyagramları çizilerek formüle edilmektedirler.

Çoklu emülsiyon sistemlerinde, (Şekil 2.3) asılı faz damlacıkları, kendi içlerinde dağılmış halde bulunan daha küçük damlacıklar içerir. Birbiri ile karışabilen iki sıvı fazın, bu iki sıvı ile karışmayan bir diğer sıvı faz tarafından ayrılması, su/yağ/su (**S/Y/S**) ve yağ/su/yağ (**Y/S/Y**) olmak üzere başlıca iki tip çoklu emülsiyon oluşumuna neden olur. S/Y/S tipi çoklu bir emülsiyonda, iç ve dış su fazları birbirinden yağ fazı ile ayrılırken, Y/S/Y tipi çoklu emülsiyonlarda, iç ve dış yağ fazlarını bir su fazı ayırmaktadır.



Şekil 2.1 Çoklu emülsiyonlar

2.4. Emülsiyonların Özellikleri

a) Görünüş:

Emülsiyonların görünüşü; viskoziteleri, akma özellikleri, parlaklıkları, pürüzsüz olmaları, yapıları ve opaklıklarından dolayı değişime uğrayabilir. Görünüşleri ve deriye sürüldüklerinde temas özellikleri; partikül büyüklüğüne, yağlılık oranlarına, viskoziteye, ıslaklığına, kayma ve kuruma özelliğine bağlı olarak değişebilir. Emülsiyonların tipi ve stabilitesi; büyük ölçüde yağ ve su fazının kimyasal ve fiziksel özelliklerine, yağ ve su fazının oranlarına, emülgatör gibi kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonuna, eklenen maddelere, emülsiyon hazırlama yöntemine, sıcaklığa, soğutma hızına ve yöntemine bağlıdır.

b) Partikül Büyüklüğü:

Emülsiyonların viskozitesi ve görünüşü; dağıtıcı fazın oranı ve partikül büyüklüğü ile kontrol edilir. Partikül büyüklüğüne bağlı olarak emülsiyonların rengi değişebilmektedir.

Çizelge 2.2 Emülsiyonlarda partikül büyüklüğü - renk ilişkisi

Partikül Büyüklüğü (µm)	Görünüşü
>1	Beyaz
0.1 – 1	Mavi – Beyaz
0.05 – 0.1	Janjanlı – Yarı transparan
< 0.05	Transparan

Dağıtıcı faz, 0.1 ppm'den küçük ise mikroemülsiyonlar ya da "miseller emülsiyonlar" elde edilir. Emülsiyonların partikül büyüklüğü, genellikle iç fazdaki globüllerin çapı ile ifade edilir. Emülsiyonların içerdiği partiküller küçük ise "ince emülsiyonlar", büyük globüllerden oluşuyorsa "kaba emülsiyonlar" olarak tanımlanır. Partikül büyüklüğü;

- * Emülgatörlerin kalitesine ve tipine
- * Hazırlanma sırasında yapılan işleme
- * Eklenen yardımcı maddelere

bağlı olarak değişir.

c) pH :

Farmasötik emülsiyonların tanınmaları, stabilite ve deriye uygulanabilirliği açısından pH'larının bilinmesi büyük önem taşır. Deri pH'sı 4-6 arasındadır. Farklı pH'lardaki ürünlerin topikal (bölgesel) uygulamalarında deri pH'sına göre düzenlemeler yapılır. Sabun tipi emülsiyonlarda genellikle pH-8 ya da biraz daha fazladır. Eğer pH, 8'in altına düşerse faz ayrışması olur. Etkin maddelerin pH'ları da emülsiyonun pH'sı üzerinde rol oynar. Noniyonik emülgatör içeren emülsiyonların pH'ları 3-10, katyonik emülgatör içeren emülsiyonların pH'ları ise 3-7 arasındadır.

d) Viskozite :

Hem pratik uygulamada, hem teorik açıdan emülsiyonların viskoziteleri önemli bir özelliktir. Ticari emülsiyonlar özel bir viskozitede olmalıdır. Viskozitedeki değişimler, ürünlerdeki diğer değişimleri de gösterir ve etkiyi azaltır. Viskozite değişimi, tüketici tarafından kolayca izlenebildiği için ayrı bir önem taşır. Saklama sırasında düzensiz değişimler, emülsiyon kimyası için önemli bir sorundur. Uygun akış özelliği ve istenen stabiliteyi sağlamak için viskozite önemli bir parametredir. Genel olarak dış fazın viskozitesi ile emülsiyonun viskozitesi arasında lineer bir ilişki vardır. Raf ömrünün önceden bilinmesi için viskozitenin belirlenmesinde en iyi yol, partikül büyüklüğü değişiminin belirlenmesidir. Viskozitenin zamanla azalması, raf ömrünün kısa olduğunu ve kümeleşmeden dolayı partikül büyüklüğünün arttığını gösterir. Yeni hazırlanmış bir emülsiyonda globüller floküle olursa, viskozitede hemen artış görülür.

2.5. Emülsiyon Oluşum Kuramları (Teorileri)

Emülsiyon oluşumunun genel bir kuramı yoktur. Çünkü emülsiyonlar çeşitli tipte emülgatörler kullanılarak hazırlanabilir. Stabil bir ürünün başarılması, emülsiyon tiplerinin farklı prensipteki etkisine bağlıdır. Bir kuramın anlamlı olabilmesi için;

- * Ürünün stabilitesini
- * Oluşan emülsiyonun tipini

açıklayabilmesi gerekir.

Emülsiyon oluşum kuramları başlıca 3 grupta toplanabilir :

1. Yüzey film teorisi
2. Yönelmiş uçlar teorisi
3. Karışım yüzey film teorisi

1. Yüzey Film Teorisi:

Bir emülsiyonu oluşturan emülgatör molekülleri su/yağ arafazında adsorplanarak arayüzey filmi oluşturur. Bu filmi oluşturan emülgatör molekülleri ampifilik moleküller olduğu için hidrofilik kısımları suya, lipofilik kısımları yağa yönelmiş olarak dizilirler. Filmin bir tarafı su, diğer tarafı yağ ile ıslandığından filmin iki tarafı arasında yüzey gerilim farkı oluşur. Bu filmin hangi tarafında yüzey gerilim daha fazla ise film, o tarafa doğru bükülür, o tarafa doğru iç bükey bir durum alır, o taraftaki sıvıyı çevirir. Emülsiyonun tipini belirleyen, kullanılan emülgatördür. Genel olarak, bir değerli metal sabunları, yağ/su tipi, çok değerli metal sabunları ise su/yağ tipi emülsiyon oluşturur. Örneğin, bir değerli metal sabunları suda kolayca dağılır, zira sabun ve su arasındaki yüzey gerilim düşüktür. Oysa bunlar yağda kolayca dağılmaz, filmin yağ tarafında yüzey gerilim büyüktür, böylece yüksek yüzey gerilim tarafına doğru bükülme olur. Yani yağ globülleri, su molekülleri tarafından çevrilir ve böylece yağ/su tipi emülsiyon oluşur.

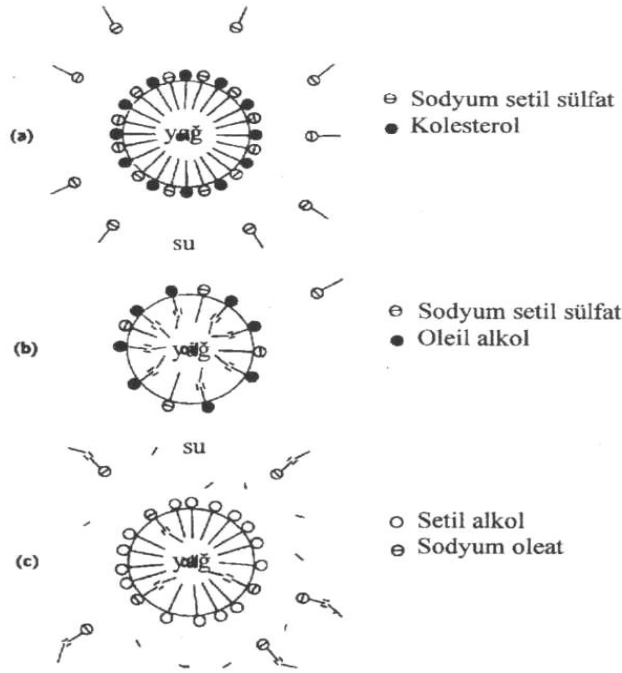
2. Yönelmiş Uçlar Teorisi:

Bu teori, çok değerli metal sabunlarının bir değerli sabunlardan değişik tipte emülsiyon oluşturma nedenini açıklamaya çalışır.

- Sabun, arayüzeyde adsorbe olunca moleküller bir film oluşturur. Bu filmi oluşturan molekülün suda çözünen katyon taşıyıcı ucu su tarafına yönelir.

- Molekölün hangi kısmı büyük ise ve etrafındaki sıvıda çözünürse, adsorplanan misel, o tarafa doğru dış bükey bir hal alır. Örneğin, bu misel tek değerli metal sabunlarında metalin tuz yaptığı kısım, su tarafında çok çözündüğünden dolayı konveks bir şekil alır ve yağ/su tipi emülsiyon oluşturur. Çok değerli sabunlarda ise, molekülde fazla yağ asidi bulunduğundan adsorplanan miselin yağda çözünen ucu, o tarafa çekilir ve misel yağ tarafında konveks bir hal alır ve su/yağ tipi emülsiyon oluşturur.

3. Karışım Yüzey Film Teorisi :



Şekil 2.2 Emülsiyonun yağ-su arayüzeyinde emülgatör karışımlarının gösterilişi
(J.H. Schulman, E.G. Cockbain; Trans.Faraday Soc., 36,651)

Şekilde a, b, c'nin herbiri iki emülgatör karışımının oluşturduğu kompleks filmi gösteriliyor.

Sodyum setil sülfat, hidrofilik bir emülgatördür yani hidrofilik özelliği baskın bir emülgatördür. Kolesterol ise hidrofobik bir emülgatördür yani lipofilik özelliği baskındır. Bu iki emülgatör karışımı, su/yağ karışımına eklendiğinde su-yağ arafazında adsorplanarak kompleks (karışım) bir film oluştururlar. Kolesterol ve sodyum setil sülfat, amfifilik

moleküllerden oluştukları için arayüzeyde film oluştururken, hidrofilik kısımları suya, lipofilik kısımları da yağa yönelmiş olarak dizilirler. Düzgün ve sıkı dizilişleri sonucu sıkı bir film oluşur. Böylece oluşan emülsiyon stabil bir emülsiyondur. Sodyum setil sülfat ve oleil alkol karışımı kullanıldığında oluşan film, sıkı dizilmiş ya da yoğun bir film değildir. Bunun sonucu olarak dayanıksız bir emülsiyon oluşur. Sodyum setil sülfat hidrofilik, oleil alkol ise lipofilik bir emülgatördür. Bu iki emülgatör karışımı, su/yağ karışımına eklendiğinde su-yağ arafazında adsorplanarak kompleks (karışım) bir film oluşturur. Her iki emülgatörün molekülleri amfifilik özellikte olduğu için arayüzeyde, hidrofilik kısımları suya, lipofilik kısımları ise yağa yönelmiş olarak dizilir ve bir film oluştururlar. Ancak bu diziliş, düzgün, sıkı yani yoğun değildir, gevşektir. Böylece oluşan gevşek film, dayanıksız bir emülsiyon oluşturur.

Setil alkol, lipofilik ve sodyum oleat ise hidrofilik özellikte birer emülgatördür. Karışımları su-yağ fazına eklendiğinde su-yağ arafazında adsorplanarak kompleks bir film oluştururlar. Her bir emülgatör, amfifilik moleküllerden oluştuğu için hidrofilik kısımları suya, lipofilik kısımları ise yağa yönelenerek arayüzeyde dizilip bir karışım film oluştururlar. Moleküllerin dizilişi sıkıdır fakat oluşan kompleks önemsizdir. Bu nedenle dayanıksız bir emülsiyon oluşur.

Stabil Y/S veya S/Y tipi emülsiyonların gerçekleştirilmesi için Atlas ICI firması (Atlas surfactants, ICI United States, Inc.) hidrofilik Tween ile lipofilik Span'ın değişen oranlarda kombinasyonlarının kullanılmasını önermektedir.

3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

3.1. Genel Bilgi

Emülsiyon polimerizasyonu, suda çözünmeyen veya çözünürlüğü sınırlı olan bir monomerin su içinde emülsiyon halinde dağıtılarak polimerleştirilmesidir. Emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili ilk patent 1909 yılında Bayer firması tarafından Almanya’da alınmıştır. Endüstriyel boyuttaki üretim 1940’lı yıllarda stiren-butadien kauçuğu (SBR) üretimi ile önem kazanmıştır. Günümüzde SBR kauçuğu yanı sıra, poliakrilat ve metakrilatlar, poli(vinil asetat), poli(vinil klorür) gibi çeşitli radikal polimerizasyon ürünleri bu prosesle üretilen polimerlere örnektir.

Emülsiyon polimerizasyonu zincir radikal polimerizasyonuna bir örnektir. Proses süspansiyon polimerizasyonuna benzer ancak reaksiyon karakteristikleri ve mekanizmasında bazı farklılıklar gösterir. Emülsiyon polimerizasyonunun süspansiyon polimerizasyonundan farkı polimerizasyonda oluşan taneciklerin boyutu ve tipi, kullanılan başlatıcının çeşidi ve molekül ağırlığının polimer parametrelerine bağlılığıdır. Emülsiyon polimerizasyonu mikron altı kürelerin üretiminde kullanılan bir heterojen polimerizasyon tekniğidir. Bu teknikle üretilen kolloidal tanecikler genellikle “lateks” olarak adlandırılırlar. Emülsiyon polimerizasyonunda 0.05–5 µm boyutlarında, süspansiyon polimerizasyon ürünlerine göre çok daha küçük partiküller elde edilir.

Emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon yüzey aktif maddeler varlığında oluşturulan miseller içerisinde yürür. Bu nedenle polimerizasyon kinetiği süspansiyon polimerizasyonunununkinden farklıdır .

Emülgatörler anyonik, katyonik, non-iyonik, amfoterik veya polimerik olabilir. Oluşan miseller karıştırma ile sürekli fazda (genellikle su) eş boyutlu olarak dağıtılır. Reaksiyon ortamındaki aynı yüklü emülgatörlerin birbirlerini itmeleri, lateksin kararlılığını sağlar. Bu tür emülsiyon polimerizasyonunda, suda çözünen iyonik başlatıcılar kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyonu üç aşamadan oluşur. Birincisi “çekirdeklenme” adı verilen basamaktır ve misel oluşumu bu basamakta gerçekleşir. Monomer bu damlaların dışındadır ve çekirdeklenme sulu fazda başlar. Burada oluşan radikaller polaritenin azalmasından ötürü misel yapısı içine girerler. İkinci aşamada monomer molekülleri sulu fazdan misel içine difüzlenirler ve polimerizasyon başlar. Bu basamağın hızı oldukça yavaştır. Son basamakta,

misel yapısı içinde bütün monomerler tamamıyla kullanıldığında uzun zincirli radikaller birleşerek polimerizasyonun sonlanmasını sağlarlar. Tüm miseller aynı boyda olduğu için elde edilen mikroküreler de eş boyutludur. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunda tane boyu dağılımı çok dardır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra zincirlerin içindeki emülgatörleri uzaklaştırmanın yolu iyon değiştiricileri kullanmaktır.

Emülsiyon polimerizasyonunda, gözeneksiz, sıkı yapıda polimer oluşur. Elde edilen küreler ise 1 μm den küçüktür. Ancak “şişirilmiş emülsiyon polimerizasyonu” adı verilen teknikle 1-50 μm boyutunda monodispers, gözenekli veya gözeneksiz yapıda küre sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Yöntemin temeli, genellikle emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış bir çekirdek lateksin (seed latex) düşük molekül ağırlıklı bir ajan ile şişirilmesine dayanır. Bu organik ajanın çözünürlük parametresi çekirdek lateksinkine çok yakın olmalıdır. Dikkat edilmesi gereken en önemli unsurlardan biri organik ajan ile partikülün şişirilmesi sırasında monodispersitenin korunmasıdır. Şişme işlemi, sulu emülsiyon ortamında yürür. Organik ajan zincirleri açar. Burada partiküller artık kararlı katı yapıda değildir. Bu yapıya monomer ve başlatıcı ilave edilir. Başlatıcının monomerde çözünür yapıda olması gerekir. Böylece polimerizasyon tekrar başlar ve katı polimer elde edilir. Şişirilmiş emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajları, polimerizasyon süresinin daha uzun olması, kullanılan şişirme maddelerinin ürünü kirletmesi, buna bağlı olarak özellikle biyolojik uygulamalarda toksin etki riskinin ortaya çıkması ve işlemin pahalı olmasıdır.

Emülsiyon prosesinin, emülsiyon yapıcı (emülgatör) olarak reaksiyon ortamına katılan maddenin yarattığı kısmi kirlilik dışında, diğer polimerizasyon proseslerine göre belirgin bazı üstünlükleri vardır. Emülsiyon polimerizasyonun kütle, çözelti ve süspansiyon proseslerine göre önemli avantajları şunlardır:

- a) Diğer proseslerin hemen hepsinde, genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin (ortalama molekül ağırlığının) azaldığı bilinmektedir. Oysa emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlığına çıkılabilmektedir.
- b) Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük ($0-80^{\circ}\text{C}$) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- c) Ortamın viskozitesi blok ve çözelti polimerizasyonuna göre oldukça düşük olup, karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi (pompanması) oldukça kolaydır.

- d) K t le ve   z l ti polimerizasyonlarına göre daha emniyetlidir.
- e) Sürekli  retim kolaydır.ürünleri, başka bir ayırmaya gerek olmadan doğrudan ya da bir karıştırma işlemi sonunda kullanılabilir.
- f) Organik   z c  kullanılmaz. Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imk nı sağlar.
- g) Birçok uygulamada ürün, sentetik lateks olup, doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk, vb. gibi bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.
- h) Kaplama, cila, boya için elde edilen polimer dispersiyonları, poli(vinil asetat), poli(vinil asetat), poli(vinilpropiyonat), poli(akrilik ester) pıhtılanmadan uygulanabilir.

Bu polimerizasyon prosesinin dezavantajları da vardır; diğer proseslerden daha çok katkı maddesi kullanılması sonucu kirliliğin fazla olması ve polimerden miseli uzakla tırmanın zorluğu bu duruma örnek gösterilebilir.

Emülsiyon polimerizasyon ürünü olan latekslerin orijinal koloidal   z l ti ve film formunda olmak üzere direk kullanımı için iki çeşit uygulama alanı vardır. Orijinal lateks   zelt lerinden su buharlaştırılarak lateks filmler elde edilir. Bu filmler kâğıt, kaplama, boya, yapıştırıcı, tekstil vb. alanlarda kullanılır.

Belirli bir hacimde kolloidin, substrat üzerine uygulanmasıyla, taneciklerin brownian hareketleri gösterdiğini açıklanmıştır. Çözücünün buharla masıyla, bu alanın merkezi kurur ve substratın ortasında dar bir bölgede sıkı mı  halde halka şeklinde tanecikler oluşur. Bu düzenli bölgenin etrafı çukur ve içbükeydir. Tanecikler, düzenli bölgeye doğru hareket edebilmek için çukur bölgede yerleşirler.Tanecikler, geniş bir alanda yerleşmek yerine, birkaç bölgede yoğun olarak yerle mektedirler. Bu da tanecikler arasında etkileşime sebep olmaktadır. Sodyum dodesil sülfat (SDS) gibi bir emülgatör ve monomerden kaynaklanan COO^- , SO_4^{2-} gibi gruplar sebebiyle taneciklerin etrafı negatif yükle sarılı olabilir ve film oluşum işlemi sırasında elektrostatik itme kuvvetli etkili olabilir.

Latekslerin bir çok uygulaması için lateks filmlerin çözücü dayanımları, gerilme kuvvetleri, esneklik, film modülüs, % g   altında uzama gibi özellikleri oldukça önemlidir. Bu  zellikler lateksin ana yapısını oluşturan monomerlerin özelliklerine, camsı geçiş sıcaklığına (T_g), molekül ağırlığına, polimerdeki çapraz bağlanma yoğunluğuna, tane boyutuna, yüzey aktif madde miktarına, tane yüzeyindeki fonksiyonel gruplara, film oluşum ve sertleşme (curing) sıcaklığına ve şartlarına bağlıdır.

Film oluşum işlemi üç basamakta gerçekleşir:

I. basamakta su, küresel tanecikler sıkıca bir araya gelinceye kadar sabit hızda buharlaşır.

II. basamakta tanecikler lateks yüzeyinde meydana gelir.Suyun buharlaşma hızı azalır. Komşu tanecikler birbirine değer.Geriye kalan suyun da uzaklaştırılmasıyla, bütün boşlukların dolması için tane deformasyonu başlar.

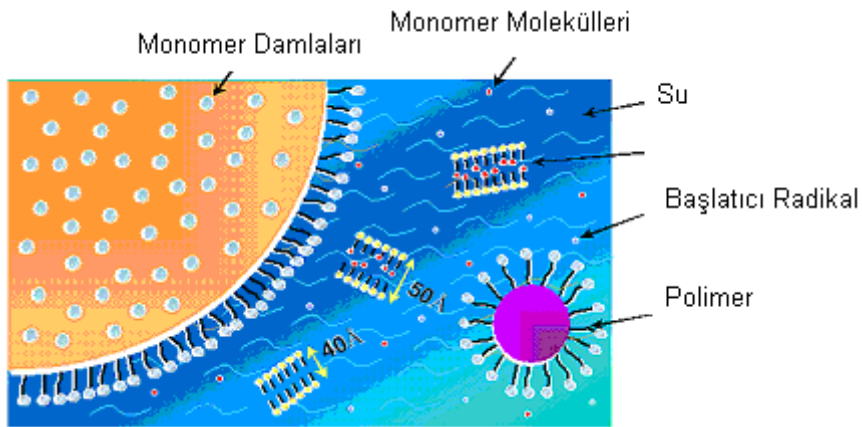
III. basamakta tanecikler arasında arayüzey oluşumu meydana gelir.Mekanik direnç ve geçirgenlik gibi film özelikleri bu basamakta değişir. Tanecikler bu aşamada birleşir.

3.2. Emülsiyon Polimerizasyon Türleri

Emülsiyon polimerizasyonu gerek reaksiyon ortamı ve gerekse reaksiyon kinetiği açısından başlıca beş şekilde olabilir; klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu, mini emülsiyon polimerizasyonu,mikro emülsiyon polimerizasyonu,emlgatrsz emülsiyon polimerizasyonu ve ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu.

3.2.1. Klasik (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu

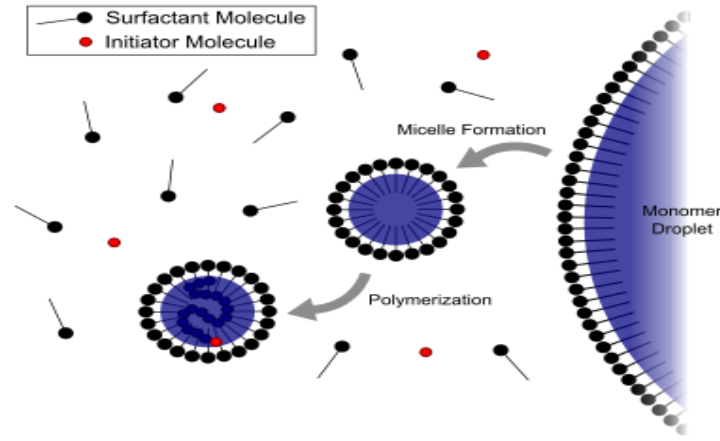
Emlgatrl emülsiyon polimerizasyonu makro ölçekteki klasik emülsiyon polimerizasyonudur. Bu polimerizasyon yönteminde ortamı kararlı halde tutabilmek ve kalıcı emülsiyon sağlayabilmek amacıyla reaksiyon ortamında emülgatör ya da emülgatör karışımı kullanılır.



şekil 3.1 Klasik emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi

Klasik emülsiyon polimerizasyonu sisteminde; sürekli faz olarak su, suyun içinde monomer veya monomer karışımı, emülgatör ve stabilizatör, başlatıcı ve daha az önemli olarak da zincir transfer ajanı, pH ve iyonik kuvvet ayarlayıcı ve bazen de çekirdek bir lateks bulunur.

Klasik emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon su fazında geniş monomer damlalarından ve yüzey aktif madde misellerinden başlar. Polimerizasyon sırasında, monomer su fazından monomere difüzlenir ve genellikle 100 nm'den daha büyük yarıçaplı tanecikler oluşur. Arayüzey alanındaki artış sebebiyle, polimerizasyon ile latekslerin yüzey gerilimleri artar.

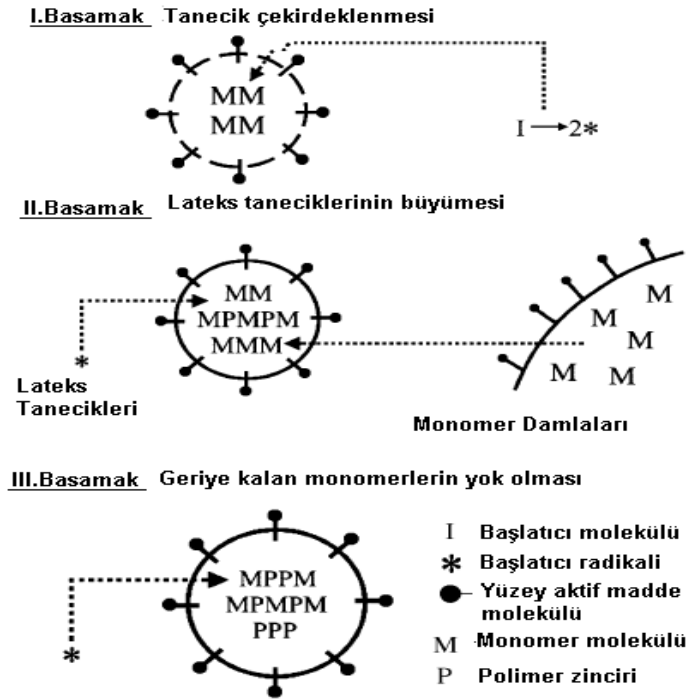


Şekil 3.2 Klasik emülsiyon polimerizasyonunda misel oluşumu

pH ve iyonik kuvvet; emülsiyon polimerizasyonunda pH'ı, su ve monomer fazı arasındaki hidrokinon gibi çeşitli safsızlıklardan bir kısmını etkileyebilir. Sonuçta partikül boyutunu, molekül ağırlığını ve polimerizasyon hızını etkiler.

Su bazlı serbest radikaller ilk önce sürekli su fazında çözünen monomer molekülleri ile polimerize olurlar. Sonuç olarak, oligomerik radikallerin hidrofobikliği artar. Kritik zincir uzunluğuna ulaşıldığında, oligomerik radikaller oldukça hidrofobik hale gelirler ve monomer içinde çözülmüş halde bulunan miseller içine girme eğilimindedirler. Misel içindeki monomer molekülleri ile reaksiyona girerek çoğalırlar. Sonuç olarak, bu şişmiş miseller tanecik çekirdeğine dönüşürler. Bu tamamen gelişmemiş tanecikler, monomer damlalarından ve misellerden reaktan türlerini sağlayarak, büyümeye devam eder. Tanecik çekirdeklenmesi basamağı (1. basamak) misellerin tükenmesinden sonra sona erer. Yaklaşık her $10^2 - 10^3$ misel taneciğinden biri lateks taneciğine dönüşür. Tane çekirdeklenmesi basamağından sonra, monomer molekülleri ile serbest radikallerin, şişmiş monomer tanecikleri içinde çoğalma

reaksiyonları meydana gelir. Tanecik büyüme basamağı (2. basamak) tamamlandığında ve monomer damlaları tamamen kaybolduğunda tanecik içinde kalan monomerlerin yok olma basamağı (3. basamak) başlar. Bu basamakta tanecik içindeki monomerler yok olur ve polimerizasyonun sonuna doğru reaksiyon ortamında monomer konsantrasyonu azalır (Şekil 3.3) (Chern, 2006).



Şekil 3.3 Emülsiyon Polimerizasyonu'nun aşamaları

Latekslerin özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden bir diğeri de emülsiyon prosesinin tipidir. Emülsiyon polimerizasyonunda üç tip proses uygulanabilir:

- a) Bütün maddelerin proseslerinin yapıldığı reaktöre eklendiği ve karışımın karıştırılarak polimerizasyon sıcaklığına ısıtıldığı **kesikli proses**,
- b) İçinde düzenli olarak ye da önceden emülsiyonlaştırılmış monomerlerin (bazen başlatıcı ve emülgatörün) sürekli olarak ye da artarak polimerizasyon sıcaklığında reaksiyon karışımına eklendiği **yarı-kesikli** veya **yarı-sürekli proses** (Şekil 3.4) (Chern, 2006).
- c) Bütün maddelerin polimerizasyon sisteminin bir kısmına sürekli olarak eklendiği ve kısmen ye da tamamen dönüşümü tamamlanmış lateksin başka bir kısmından sürekli olarak alındığı **sürekli proses**.

Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu; latekslerin yapıştırıcı, kaplama ve sentetik elastomer v.b. amaçla kullanılan ürünlerinin eldesinde önemli bir prosestir. Bu polimerizasyon işleminin kesikli emülsiyon polimerizasyonundan farkı; monomer, yüzey aktif madde, başlatıcı ve su gibi reaksiyon bileşenlerinin reaksiyon ortamına polimerizasyon süresince sürekli yada belirli aralıklar ile eklenebilmesidir.



Şekil 3.4 Yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesi

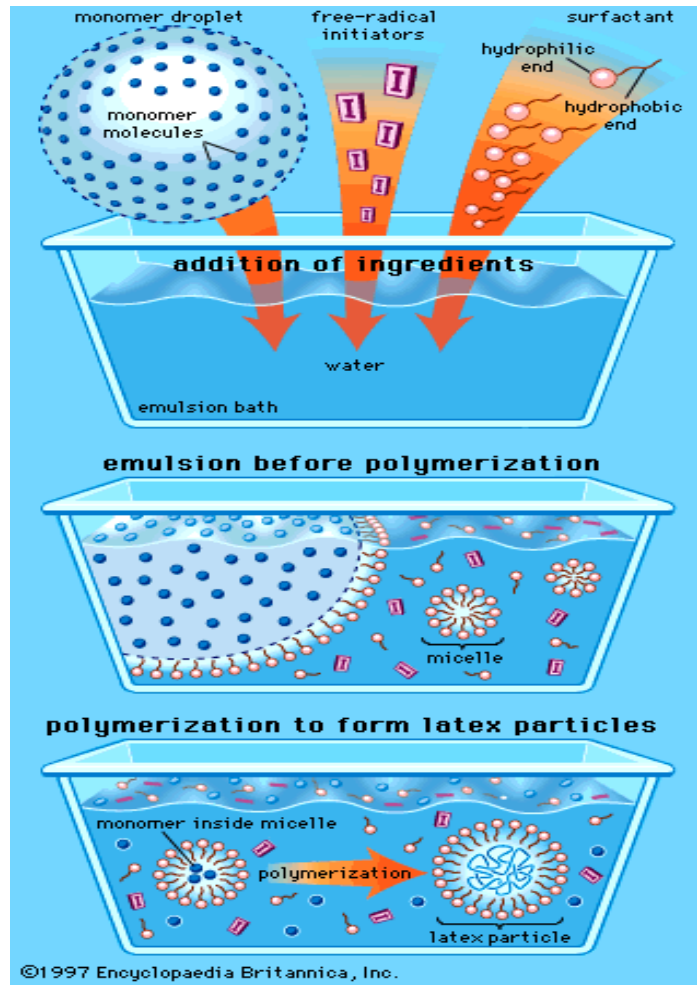
Daha önce de bahsedildiği gibi emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı **misel** denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Her misel taneciği 50–100 emülsiyon yapıcı madde molekülünden oluşur. Misellerin boyu 0.1–0.3 μ arası, çapları ise yaklaşık iki emülgatör molekülü uzunluğundadır. Miseli oluşturan bu moleküller, hidrokarbon kuyrukları miselin içine iyonik uçları ise suya doğru dönmek üzere düzenlenmişlerdir.

Emülsiyon sisteminde polimerizasyon misellerin içinde ilerler. Miseller organik monomer molekülleri ile suda çözünen başlatıcıdan üretilen radikallerin buluşma yeridir. Sistem içerisinde dağılmış olan monomer damlacıklarının yüzeyinde absorblanmış olan emülgatör molekülleri ise stabilizatör etkisi yaparak, emülsiyonun bozulmasını önler. Büyüklükleri karıştırmanın hızına bağlı olan monomer damlacıklarının çapı ise genellikle 1 mikrondan (10 000 Å⁰) büyüktür.

Başlatıcı genellikle uygun bir ısıtıcı sistem ile serbest radikallere parçalanır. Oluşan radikaller monomer molekülleri ile sulu fazda, dimer ve trimer yapısında yeni radikaller meydana getirmek üzere reaksiyona girer. Bu yolla oluşan yeni radikallerin miseller içine difüzlenmesi

ile miseller aktifleşmiş olur ve polimerizasyon reaksiyonu başlar. Bu durumda sistemde üç çeşit tanecik bulunur:

- 1- Monomer damlacıkları
- 2- Aktifleşmemiş miseller
- 3- Polimerleşmenin sürdürüldüğü aktif miseller



Şekil 3.5 Emülsiyon polimerizasyonunun oluşum aşamaları

Miseller içinde polimerizasyon başladığında, sulu fazda çözünmüş monomer molekülleri misellere akın eder. Sulu fazdaki monomer konsantrasyonunu çözünürlük düzeyinde tutabilmek için monomer molekülleri, damlacıklardan ayrılıp sulu faza geçer. Polimer ve monomer içeren aktifleşmiş miseller büyürken, çözeltideki emülgatör moleküllerini yüzeylerinde adsorblarlar. Çözeltideki emülgatör konsantrasyonu kısa sürede kritik misel

konsantrasyonunun altına düşer. Emülsiyon yapıcı madde konsantrasyonu bu konsantrasyon değerinin altına düşerse aktifleşmemiş miseller kararsız hale geçerler ve sulu fazda dağılırlar.

İncelenen polimerizasyon sistemine bağlı olmak üzere, dönüşüm % 2–15 ilerlediğinde, aktif misellerin başlangıçtaki misellere göre çok fazla büyüdükleri görülür. Bu tanecikler misel olmaktan çıkarak birer polimer taneciği oluştururlar. Gerçekte bu tanecikler monomer ile şişmiş bulunan polimer tanecikleridir. Bunun sebebi polimerin oluşturduğu ortamda daha çok monomer molekülünün rahatça barınabilmesidir.

Polimerizasyonun ileri aşamalarında serbest radikallerin saldırısına uğramayan bütün miseller dağılır ve sistemdeki emülsiyon yapıcı maddenin tümü polimer taneciklerinin ve monomer damlacıklarının yüzeyinde adsorblanmış olur. Polimerizasyon polimer taneciklerinin içerisinde homojen bir biçimde sürdürülür. Monomer damlacıklarından difüzyon yolu ile sulu faza geçen monomer molekülleri polimer taneciklerini sürekli olarak besler, böylelikle tanecikler içinde monomer konsantrasyonu sabit kalır. Polimerizasyon süresince polimer taneciklerinin sayıları da sabit kalır. Polimer tanecikleri büyürken monomer damlacıkları da küçülür. Polimerleşme % 50–80 ilerlediğinde monomer damlacıkları tükenir. Monomer moleküllerinin tümü, bu aşamada, polimer taneciklerinin içine girmiş haldedir.

Sonlanma reaksiyonları ile polimer tanecikleri içinde zincir reaksiyonu sona erer. Genellikle monomerlerin tümü zincir reaksiyonuna katılır ve polimerleşme %100'e kadar ilerleyebilir. Polimerizasyon sonunda, tanecik çapı 500–2000 Å⁰ arasında olan bir polimer emülsiyon sistemi oluşur.

3.2.2. Miniemülsiyon Polimerizasyonu

Mini emülsiyon polimerizasyonunda, arayüzey gerilimi sıfırdan büyük olan oldukça kararlı ve damla boyutu 50-500 nm aralığında olan yağ damlaları yağ, su, yüzey aktif madde ve suda çözünmeyen (hidrofobik) bir monomer içeren sistemle hazırlanır. Bu mini damlalar, polimer-lateks taneciklerine polimerize olur. Su fazından monomerin difüzyonu, monomer fazına hidrofobik bir bileşen eklenmesiyle engellenir. Yüzey aktif madde içeren damlaların ve taneciklerin sabit miktarda olması nedeniyle yüzey gerilim beklenenden daha yüksek olur. Yüzey aktif madde seçimine bağlı olarak, anyonik, katyonik veya noniyonik yüzey aktif madde içeren tanecikler polimerize olabilirler (Landfester, 2000).

3.2.3. Mikroemülsiyon Polimerizasyonu

Yağ/su arayüzeyindeki arayüzey gerilimi sıfıra yaklaştığında yüzey termodinamik olarak kararlıdır. Yüzey aktif madde miktarının gerekenden fazla olması (ki taneciklerin tüm yüzeyinin kaplanması için gerekli olan miktardan) sebebi ile mikro emülsiyonların yüzey gerilimleri minimum değere ulaşır. Polimerizasyon sırasında tane boyutu artar, polimerizasyon aynı anda boş miselli, tane boyutu 5-50 nm arasında değişen lateksler oluşacak şekilde sonuçlanır (Landfester, 2000).

3.2.4. Emülgatörsüz (Emulsifier-free) Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, oldukça iyi adhezyon ve su dayanımı özelliklerine sahip polimerizasyon ürünleri eldesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Özellikle stiren, metil metakrilat gibi hidrofobik monomerler için uygun bir yöntemdir (Chern, 2006). Yüzey aktif madde yokluğunda, taneciklerinin topaklanması birim hacim sudaki tanecik sayısının azaltılmasıyla engellenir. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda, lateks taneciklerinin oluşumu için misel çekirdeklenmesi mekanizmasının uygun mekanizma olmadığı düşünülmektedir. Bu polimerizasyonda, yüzey aktif madde gibi davranan oligomerler oluşur ki bunlar daha sonra polimerizasyonun başında sürekli sıvı fazda misel oluşumu için kümeleşirler. Fonksiyonel monomer varlığında polimerizasyon, tanecik çekirdeklenmesi mekanizmasını izlemeye eğilimlidir. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonuna küçük miktardaki akrilik asit veya metakrilik asit gibi fonksiyonel monomerlerin eklenmesi, polimerizasyon sırasındaki koloidal kararlılığı arttırmaktadır (Chern, 2006).

3.2.5. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu bir yağ-su (oil-in-water) emülgatör kullanarak sürekli bir su ortamı içinde suda karışmayan bir monomerin emülsiyonlaştırılması ile ve suda polimer partiküllerinin koloidal dağılmasını sağlama için yağda veya suda çözünen bir başlatıcı kullanılarak polimerleştirilmeden oluşur.

Ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu bir su-yağ (water-in-oil) emülgatör kullanılarak sürekli bir yağ ortamında (organik çözücüler), genellikle sulu çözelti içinde, bir suda karışabilir monomerin emülsiyonlaştırılması ve yağ içinde suda şişen polimer partiküllerinin koloidal dağılımını elde etmek için bir yağda çözünür bir başlatıcı kullanarak polimerleştirilmesi olayıdır. Ters emülsiyon polimerizasyonunun amaçlarından biri lateksin

inversiyonu ile suda şişen polimer partiküllerinin sulu faza hızla transfer edilmesidir (Van der Hoff, 1985).

3.3. Kopolimerizasyon

İki farklı monomerin kimyasal bağlarla bağlanması olayına “kopolimerizasyon”, elde edilen ürüne “kopolimer” denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde veya bir tek kopolimer molekülünün değişik karışımlarında farklı monomer birimlerinin birbirine göre hep aynı oranda olması gerekli değildir.

Basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlerin çoğunda iki farklı monomer kullanılmaktadır. Dolayısıyla polimerler kopolimer yapısındadır. Zincir reaksiyonları ile ilerleyen polimerizasyonlarda ise sadece bir monomerin reaksiyona girmesi ile polimer elde edilebilir. Zincir reaksiyonları iki farklı monomerin birleşmesi ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

Endüstride kopolimerizasyon reaksiyonları ile istenilen özellikte polimerik madde elde edilebilmektedir. Herhangi bir polimer sert, kırılkan ve düşük darbe dirençli ise bu polimerin monomeri ile uygun başka bir monomer kopolimerizasyona uğratılarak daha dayanıklı ve istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kopolimer meydana getirilebilir. Örneğin Stiren sert bir malzemedir, eğer stiren butadien ile bir kopolimerleşme reaksiyonuna sokulursa elde edilen ürünün elastikiyeti artmış olacaktır. Bu şekilde nihai ürünün son özellikleri istenilen duruma getirilmektedir.

Kopolimerlerin bir başka üstünlüğü de kopolimeri oluşturan bileşenlerden birinin miktarını azaltmak veya arttırmak ile istenilen mekanik ve termal özelliğe sahip olan plastiklerin elde edilmesidir (Baysal,1994). Örneğin; etilen-propilen kopolimerinde ikinci bileşenin miktarının değiştirilmesi ile plastik özelliklerden elastomer özelliklerine geçen polimer elde etmek mümkündür.

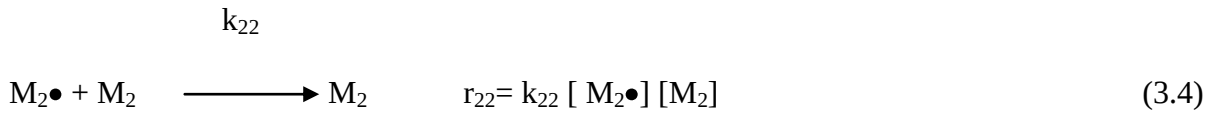
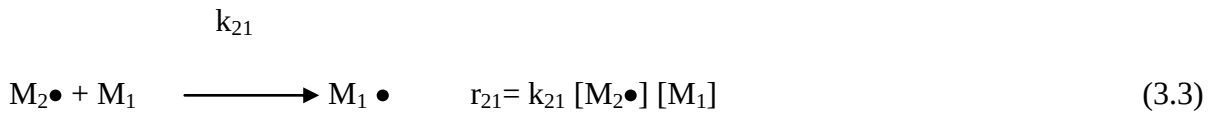
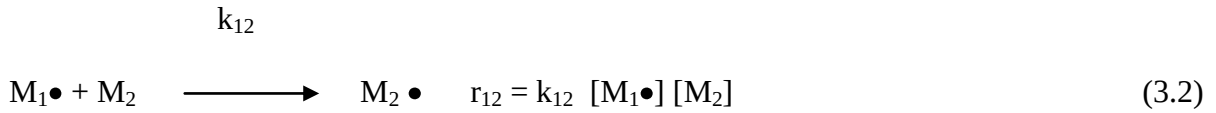
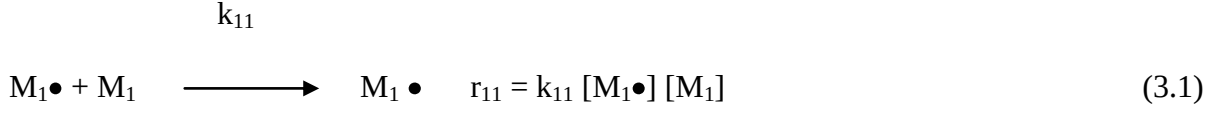
3.3.1. Kopolimerizasyon Mekanizması ve Eşitlikleri

Kopolimerizasyona uğrayacak olan monomerlerin M_1 ve M_2 olduğunu varsayarsak, bir katalizör yardımıyla polimerizasyon başlar ve reaksiyon süresince büyümekte olan iki tür radikal söz konusu olur ki; bunlar $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikalleridir.

Dört tip büyüme reaksiyonu olabilir:

Reaksiyon

Hız Denklemi



k: büyüme reaksiyonlarının hız sabitleri (k_{11} ve k_{22} kendi kendine büyüme için hız sabitleri, k_{12} ve k_{21} karşılıklı büyüme için hız sabitleridir).

Kararlı halde radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları birbirine eşittir. Bu kurala “kararlı hal koşulu (steady-state)” denmektedir.

$$r_{21} = r_{12} \quad (3.5)$$

$$k_{21} [M_2\bullet] [M_1] = k_{12} [M_1\bullet] [M_2] \quad (3.6)$$

M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için,

$$- d[M_1] / dt = k_{11} [M_1\bullet] [M_1] + k_{21} [M_2\bullet] [M_1] \quad (3.7)$$

$$- d[M_2] / dt = k_{12} [M_1\bullet] [M_2] + k_{22} [M_2\bullet] [M_2] \quad (3.8)$$

Bu iki denklem taraf tarafa bölünürse,

$$d[M_1] / d[M_2] = \{k_{11} [M_1\bullet] [M_1] + k_{21} [M_2\bullet] [M_1]\} / \{k_{12} [M_1\bullet] [M_2] + k_{22} [M_2\bullet] [M_2]\} \quad (3.9)$$

Kararlı hal koşulu denkleminde,

$$\frac{[M_2\bullet]}{[M_1]} = \frac{(k_{12} / k_{21}) [M_1\bullet] [M_2]}{[M_1]} \quad (3.10)$$

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad (3.11)$$

$$r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (3.12)$$

r_1 ve r_2 parametreleri **1. ve 2. monomerin reaktivlik oranlarını** göstermektedir.

Monomer reaktivlik oranlarını tanımlayan ve k parametreleri verilen bir radikalin kendi monomerini reaksiyona sokma hızı sabitinin diğer monomeri katma hızı sabitine oranını göstermektedir.

Şu halde ana denklem aşağıdaki durumu almaktadır :

$$d[M_1] / d[M_2] = \frac{[M_1] [M_2]}{\{r_1[M_1]+[M_2]\} / \{r_2[M_2]+[M_1]\}} \quad (3.13)$$

- ❖ $r_1 > 1$ ise, $M_1\bullet$ tercihen M_1 monomerine katılır.
- ❖ $r_1 < 1$ ise, $M_1\bullet$, M_1 yerine M_2 monomerine katılmayı tercih eder. r_1 değerinin sıfır olması M_1 monomerinin homopolimerizasyonu gerçekleştiremeyeceğini belirtmektedir.
- ❖ $r_1 \times r_2 = 1$ ise, büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikal türleri iki monomerden herhangi birini veya diğerini reaksiyona sokmak için aynı ilgiyi gösterir. Bu yüzden M_1 ve M_2 monomerleri zincire rast gele olarak dizilirler. Bu duruma “ideal kopolimerizasyon” denmektedir. Ne yazık ki $(r_1 \times r_2)$ genelde birden küçüktür.
- ❖ $r_1 = r_2 = 0$ durumundaysa büyümekte olan $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikali kendisi dışındaki monomeri reaksiyona sokmak eğilimindedir. Bu nedenle kopolimerizasyon zincirinde M_1 ve M_2 monomerleri seçenekli olarak yerleşir.
- ❖ $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise blok kopolimerizasyon meydana gelir.

Terpolimerler için bu durum daha karmaşıktır.

Eğer kopolimerizasyonun tamamen kontrol altında olması isteniyorsa, r_1 ve r_2 değerlerinin bilinmesi gerekir. Çünkü bu faktörler kopolimerin bileşimini kontrol etmektedir.

Komonomer besleme bileşimine karşı anlık kopolimer bileşimi grafikte çizilerek, deneme yanılma yöntemi ile r_1 ve r_2 bulunabilir. Bu amaçla; Fineman ve Ross çeşitli çalışmalardan sonra şu metodu önermişlerdir: eğer f_1 ve f_2 beslemedeki M_1 ve M_2 monomerlerinin kesirleri

olarak ve F_1 ve F_2 'yi belirli bir zamanda kopolimerdeki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirleri olarak tanımlarsak, tanımlama şu şekli alır:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (3.14)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (3.15)$$

Ayrıca,

$$f = f_1 / f_2 \text{ ve } F = F_1 / F_2 \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.14, 3.15 ve 3.16 'ın birleştirilmesi ile $f(1-F)/F = r_2 - (f^2/F)r_1$ eşitliği bulunur. Bu yolla deneysel incelemeler sonucu reaktivlik oranları bulunabilir veya reaktivlik oranları bilinen monomerlerin oluşturduğu kopolimerin yapısındaki monomerlerin mol kesirleri hesaplanabilir.

Monomer-radikal reaksiyonları rezonans, sterik ve polarlık etkilerine bağlıdır ve çok karmaşıktır. Bununla birlikte, daha kopolimerleşmemiş komonomer çiftleri için monomer reaktivlik oranlarının bilinmesi arzu edilmektedir. Alfrey ve Price bu amaç için **Q-e parametrelerini** geliştirmişlerdir (Erbil, 2000). $M_1\bullet$ radikali – M_2 monomeri için aşağıdaki hız sabiti denklemi yazılmıştır,

$$k_{12} = P_1 Q_2 e^{-(e_1 \cdot e_2)} \quad (3.17)$$

P_1 : radikalin genel reaktivlik ölçümü

Q_2 : monomerin genel reaktivlik ölçümü

e_1 : radikalin polarlığı

e_2 : monomerin polarlığı

P ve Q değerleri monomer ve radikaldeki rezonans yapılarını tanımlamaktadır (Erbil, 2000). Aynı e değeri hem monomere hem de radikale uygulanırsa; k_{11} , k_{22} ve k_{21} için eşitlik 3.16 kullanılabilir. Bu durumda ilgili eşitlikler aşağıdaki reaktiflik oranlarını elde etmek için birleştirilebilir.

$$r_1 = Q_1 / Q_2 e^{[-e_1(e_1 - e_2)]} \quad (3.18)$$

$$r_2 = Q_2 / Q_1 e^{[-e_2(e_2 - e_1)]} \quad (3.19)$$

Q-e parametreleri monomer reaktifliklerinin hesaplanması adına yarı deneysel bir yöntemdir. Bu metodun uygulanması ile monomer reaktivitesi genel olarak rezonans yapısını açıklayan Q parametresine ve polarlık faktörünü tanımlayan e faktörüne ayrılır.

3.4. Başlatıcılar

Monomer ya da çözücüdeki çözünürlüklerine ve polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna veya maddenin yarı ömrüne (dekompozisyonu) bağlı olarak seçilir. Dolayısıyla başlatıcı türü ve konsantrasyonu polimerizasyon hızını, başka bir ifadeyle polimerleşme derecesini etkiler. Genellikle, başlatıcı konsantrasyonunun artması ile polimerleşme hızı artar, ortalama molekül ağırlığı düşer. Polimerizasyonda çoğunlukla monomerin % 0,1–1'i kadar başlatıcı kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar potasyum ya da amonyum persülfat, hidrojen peroksit ve 2,2-azobis(2-amido-propan) dihidroklorid gibi suda çözünen başlatıcılardır. Süksinik asid peroksit ve t-bütil hidroperoksit gibi suda kısmen çözünen peroksitler ve 4–4 azobis(4-siyanopentanoik asit) gibi azobileşikleride kullanılır. Demir iyonlu persülfatlar gibi redoks sistemleride sıklıkla kullanılır. Redoks sistemler 50 °C nin altındaki sıcaklıklarda uygun başlatıcı oranlarındaki verimlerde avantajlıdır. Diğer kullanışlı redoks sistemleri kumen hidroperoksit ya da demirsülfat ile bisülfat iyonlu hidrojen peroksitlerdir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar Çizelge 3.1'de (Lissant, 1974) toplu olarak verilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözünen, serbest radikal üretici başlatıcılardan peroksit ve persülfatlar en çok tercih edilenlerdendir.

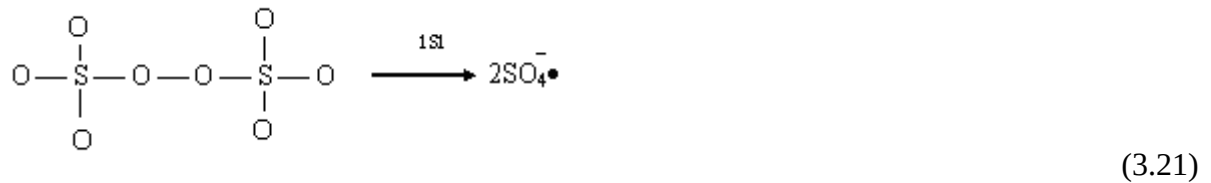
Çizelge 3.1 Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları

Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Hidrojen peroksit	H_2O_2	40 – 60
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	40 – 70
Potasyum persülfat	$K_2S_2O_8$	40 – 70
Azoizobutironitril	$(CH_3)_2CNN_2CN(CH_3)_2$	50 – 70
Kumen hidroperoksit	$C_6H_5(CH_3)_2COOH$	50 – 120
t-Bütil hidroperoksit	$(CH_3)_3COOH$	60 – 80

Polimerizasyonun başlaması için gerekli olan serbest radikalın üretimi için iki yol vardır:

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

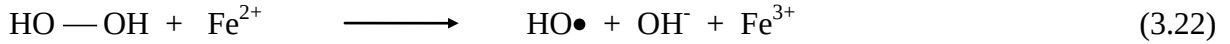
Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikalleri verebilir. Peroksidisülfat tuzları da bu amaçla kullanılır. Bu kararsız bileşiklerin parçalanmasında, serbest radikal üretimini arttırmak için emülsiyon sisteminin sıcaklığını yükseltmek gerekir.



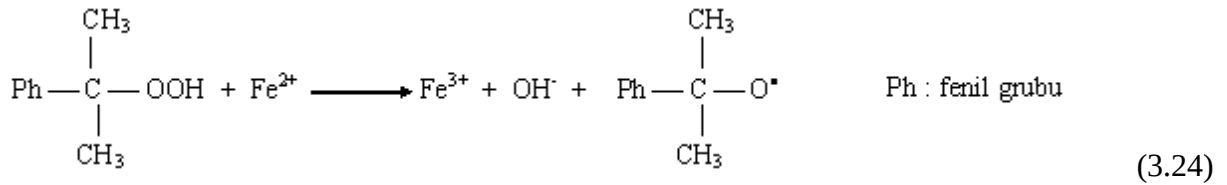
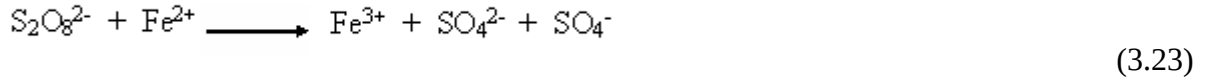
Bununla birlikte ikinci bir parçalanma reaksiyonu meydana gelebilir. Bunların büyük bir kısmı polimerleşebilen monomerlerin varlığıyla engellenmiştir.

Peroksit bileşikleri kuvvetli yükseltgen maddelerdir ve indirgen maddeler yanında parçalanmaları arttırılabilir. Bu tür redoks sistemlerinin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılması ile emülsiyon uygulamalarında önemli gelişmeler sağlanmıştır.

Serbest radikal bir elektron transferi ile,



Emülsiyon polimerizasyonunda en sık kullanılan redoks sistemleri, persülfat - demir (II), kumen hidroperoksit - demir II çözeltileridir.



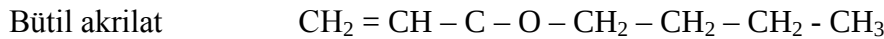
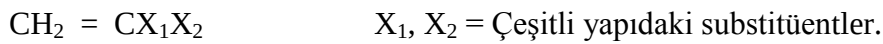
Persülfatların belirli bir sıcaklıktaki bozunma hızları, aktivatör gibi davranan belirli indirgen maddeler ya da az miktarda çok değerlikli metal tuzlarının eklenmesiyle arttırılabilir. Redoks sistemlerinin ilk indirgeme bileşikler düşük sülfüroksiasit tuzlarıdır. Bunlara örnek olarak sodyum bisülfid (NaHSO_3) ya da sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), sodyum sülfoksilat ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gösterilebilir. Ferrosülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) veya ferro amonyum sülfat ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gibi demir tuzları en yaygın kullanılan aktifleştiricilerdir. Bu bileşiklerin varlığında persülfid anyonlarının dissosiasyonu için gereken aktivasyon enerjisi 140 kJ/mol'den 50 kJ/mol'e düşer. Bu termal olarak aktifleştirilmiş ayırma sistemlerinin başlatıcıları ile kimyasal olarak aktifleştirilmiş redoks sistemlerinin başlatıcıları arasında belirgin bir farkı göstermektedir.

Başlatıcı türlerin yapıları ile ilgili bilgiler polimer ürünlerinin son gruplarının analizi ile belirlenebilir. Kimyasal metodlar ve iz element araştırmaları, persülfatların ayrılması sonucu oluşan radikallerin son gruplarında sülfonatların da bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca sülfatlı ayırma prosesleri ile üretilen polimerler üzerinde yapılan kalometrik çalışmalarda, sülfat ve hidroksil son gruplarının her ikisinin de varlığı görülmüştür. Hidroksil gruplarının varlığı sülfat radikalleri ve su arasında ikinci bir reaksiyonun hidroksil radikalleri üretebileceği ve hatta polimerizasyonu başlatabileceğini gösterir.

Redoks başlatıcıların persülfat ve indirgeme bileşenleri ayrı ayrı sülfat ve sülfonat son grupları oluştururlar. Son grupların yapısı, polimer emülsiyonlarının kararlılığı, suya karşı duyarlılığı ve korozivliği üzerinde etkilidir.

3.5. Monomerler

Serbest radikal mekanizması ile polimerleşme yeteneğine sahip monomerler, emülsiyon polimerizasyonu için uygun olarak tanımlanırlar. Bu amaçla monomerin doymamış, çifte bağ içeren bir yapıda olması istenir.



Ancak tüm vinil monomerlerin de emülsiyon sistemi içersinde bir serbest radikal başlatıcısı ile polimerleşmesi söz konusu değildir. Göreceli olarak elektronegatif davranan veya etilen molekülüne direkt olarak elektron çekici özellikte bir substitüent bağlı olan monomerler serbest radikal mekanizması ile kolayca polimerleşirken, polar olmayan, elektropozitif veya yapısında elektron verici grupları bulunduran monomerler katyonik başlatıcılar ile daha iyi

polimerize olurlar. Çizelge 3.3’de emülsiyon sistemi içerisinde polimerize olabilen bazı monomerlerin listesi verilmiştir.

α -metil stiren, isopropilen asetat ve allil asetat gibi bazı monomerler emülsiyon polimerizasyon prosesi ile başarılı bir biçimde polimerleşemezler. Bunun sebebi, bu monomerlerin zincir transferlerini engelleyerek polimerizasyon reaksiyonlarında geciktirici olarak hareket etmeleridir. Büyüyen bir serbest radikal zincirinin bir monomer molekülü ile reaksiyona girerek sonlanmaya uğraması buna örnek olarak gösterilebilir.

Monomerin sudaki çözünürlüğü veya su ile reaktivitesi de emülsiyon sistemi içerisinde polimerize olabilirliği açısından önemli bir karakteristiktir. Genellikle suda çözünebilen monomerler emülsiyon mekanizmasıyla iyi polimerleşemezler. Bunun sebebi suda çokça çözünebilen monomerlerin emülsiyon sisteminde misellerin içi yerine daha çok sulu fazda polimerleşmeyi tercih etmesidir.

Çizelge 3.2 Monomerlere göre tercih edilen emülgatörler ve başlatıcılar

MONOMER	EMÜLGATÖR TİPİ (TERCİH EDİLEN)	BAŞLATICI SİSTEM (TERCİH EDİLEN)
Akrilonitril	A	HP, OP, PS
Butadien	Ys,	RS, PS
Alkilakrilatlar	A	OP, PS
Alkilmetakrilatlar	a, n	PS
Stiren	aas, ys, , k	HP, OP, PS, RS
Vinil asetat	As, aas, kk, n	HP, OP, PS

a : anyonik emülgatörler

aas : alkilarensülfonatlar

as : alkil sülfat veya sülfonatlar

k : katyonik emülgatörler

kk : koruyucu kolloidler

ys : yağ asidi sabunları

HP : Hidrojen peroksit

OP : Organik peroksit

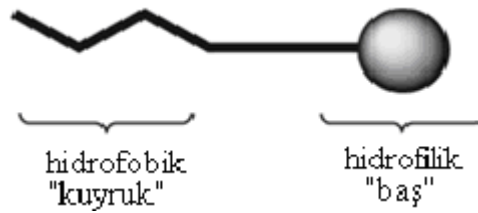
PS : Peroksidisülfatlar

RS : Redoks sistemleri

n : nonyonik emülgatörler

3.6. Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler)

Endüstride ıslatıcı, deterjan, yağlayıcı, emülsiyonlaştırıcı, boya yardımcı maddeleri olarak sıklıkla karşımıza çıkan yüzey aktif maddeler, çok düşük konsantrasyonlarda bile olsalar, çözücülerinin yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde değiştiren kimyasal maddelerdir. Emülgatör olarak görev yapan yüzey aktif moleküller, simetrik olarak yerleşen polar hidrofilik kısım ve hidrofobik hidrokarbon kısımdan meydana gelmektedir. Emülgatör molekülü uzun zincirli bir bileşiğin yağ-çözünür bir “kuyruk” ve su-çözünür bir “baş” kısmını içerir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Emülgatörün genel görünümü

Genellikle, emülgatör miktarı son lateks partikülünün ortalama boyutu üzerinde etkilidir. Emülgatör konsantrasyonunun fazla olması sonucu küçük polimer partikülleri üretilir. Partikül boyutunu azaltmak ve lateksin vizkozitesini arttırmak için emülgatör miktarını arttırmak gereklidir. Ağırlıkça toplam %0.05–2.00 konsantrasyonundaki anyonik ve non-iyonik emülgatörlerin kullanımı vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonu için uygundur. Bu miktar, monomerin ağırlıkça % 0.1- 4.0 olduğu formülasyonlar için uygundur (Erbil, 2000).

Bir emülgatörün adsorpsiyonu; sistemdeki ara yüzeylerin bir veya birçoğunun stabilizasyonu ve/veya sistemin ikili gerilimlerinin bir veya birçoğunun azalmasına neden olur.

Emülgatörlerin altı temel karakteristiğe sahip olmaları gerekir:

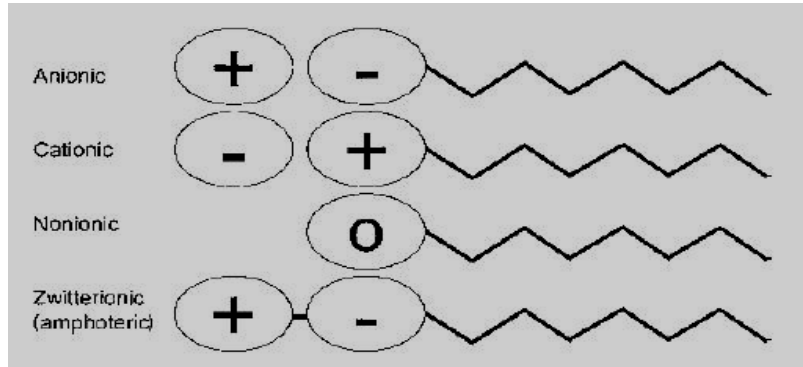
- 1) Çözünürlük: Emülgatör, sistemin en azından bir fazında çözünmelidir.
- 2) Amfipatik (Amphipathic) yapı: Emülgatör molekülleri birbirine zıt çözünme eğilimi gösteren gruplardan oluşur.
- 3) Ara yüzeyde yerleşme: Emülgatör molekülleri ya da iyonları ara yüzeyde yönlenmiş tabakalar oluştururlar.
- 4) Ara yüzeyde adsorpsiyon: Ara yüzeydeki bir emülgatörün denge konsantrasyonu, ana çözeltideki konsantrasyondan daha büyüktür. Dolayısıyla artan konsantrasyonlarında yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler.

- 5) Misel oluşumu: Emülgatörlerin ana çözeltideki konsantrasyonunu her bir çözücü-çözünen sisteminin temel karakteristiği olan limit değeri aştığında, misel olarak adlandırılan molekül ya da iyon kümelerini oluşturur.
- 6) Isıtma, emülsiyonlaştırma, çözünürleştirme, dağıtma gibi fonksiyonel özellikleri göstermelidir (Kırk-Othmer Enc. Chem. Tech. 1969).

Genel anlamda da emülgatörlerden istenen özellikler şunlardır:

- ❖ Emülgatörün oluşturduğu stabilite uzun sürmelidir.
- ❖ Emülgatör stabil olmalıdır.
- ❖ Bileşimde yer alan diğer maddelere karşı inert olmalıdır.
- ❖ Toksik ve tahriş edici olmamalıdır.
- ❖ Renksiz, kokusuz ve ekonomik olmalıdır.

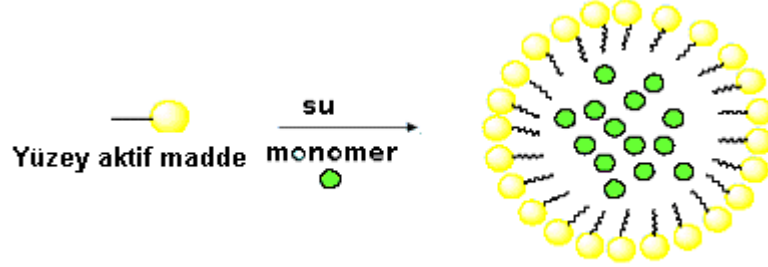
Emülgatörler, yapılarındaki uç gruplara (elektrik yüklerinin varlığına veya türüne) bağlı olarak anyonik, katyonik, non-iyonik (iyonlaşmayan) ve amfoterik olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılmaktadırlar (Şekil 3.7) (Erbil, 2000). Bu sınıflar, çözeltideki molekülün iyonik karakterini gösterir.



Şekil 3.7 Değişik tipteki emülgatörlerin şematik gösterilmesi

Emülgatörler, emülsiyon polimerizasyonunda monomer ve su fazı arasındaki yüzey gerilimini azaltıcı etki yaparlar. Bu azaltılmış yüzeyler arası gerilim iç fazdaki kohezyonu azaltır. Monomer ve daha sonra oluşacak polimer partiküllerin kararlı emülsiyonu sağlamak üzere kullanılan emülgatörler, yüzey aktif maddelerdir ve moleküllerin bir tarafı hidrofilik, diğer tarafı hidrofobik olduğundan sulu ortamda, hidrofobik monomer damlacıklarının çevresine toplanarak, hidrofobik uçları monomer tarafına, hidrofilik uçları dış tarafa (su tarafına) olmak üzere yönelirler (Şekil 3.8). Böylece, monomer-su arasındaki yüzeye yerleşen bu ajanlar,

damlacıkların birbiriyle birleşmesini engelleyerek monomerin su fazında dağılmasını sağlar ve kararlı emülsiyon oluştururlar.

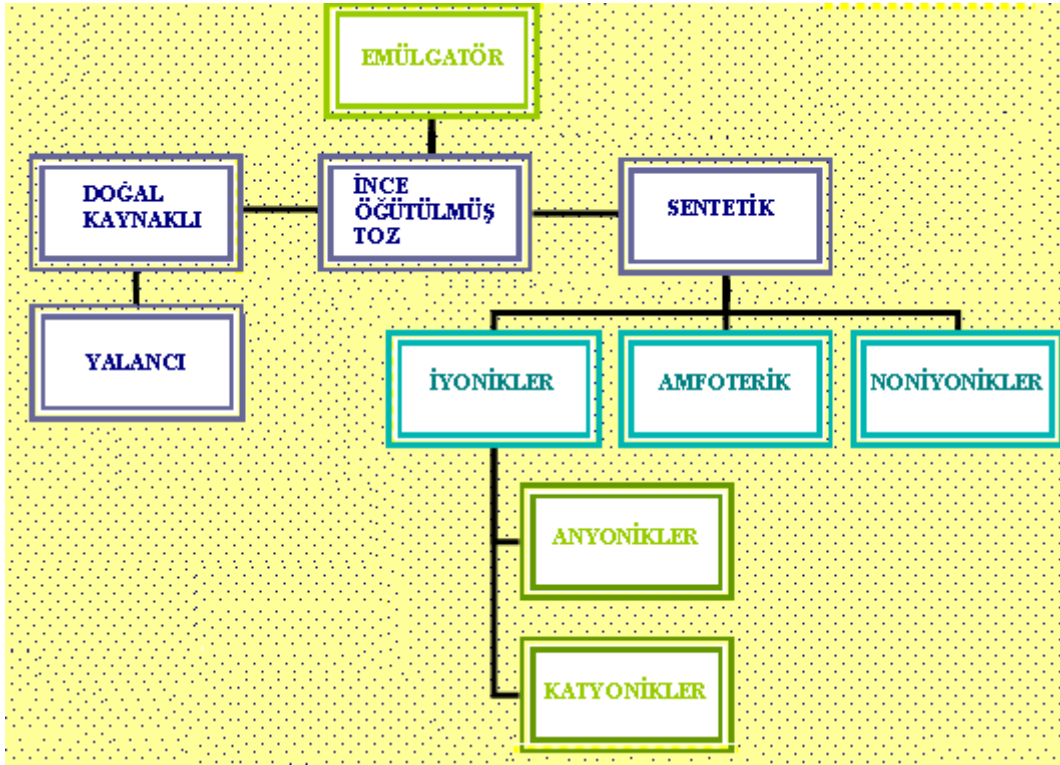


Şekil 3.8 Misellerin yönlenmesi

Emülsiyon polimerizasyonunda genelde noniyonik emülgatörler ve anyonik-nonyonik emülgatör karışımları tercih edilmektedir. Bu emülgatörlerin kullanımındaki en önemli amaç dispersitenin düşürülmesidir. Anyonik emülgatörler reaksiyonu hızlandırıcı etkiye sahiptir ve bu etki emülgatörün hidrofobik kısmının uzunluğu ile artar. Ayrıca anyonik emülgatörlerin lateks partiküllerin sayısını arttırdığı bulunmuştur. Bu etkiler emülgatör ile sulu fazda büyüyen ve negatif olarak yüklenen oligomerik vinil asetat radikalleri arasındaki iyonik etkiden kaynaklanmaktadır. Nonyonik emülgatörler polimere kararlılık ve donma-erime kararlılığı ve elektrolitlere karşı direnç verir (Erbil, 2000). Nonyonik-anyonik emülgatörlerin kullanılmasının sebebi iki tür emülgatörün ihtiyaç duyulan özelliklerinin tek bir emülgatör karışımında toplamak ve bu emülgatörlerin nihai ürünün (lateks) özellikleri üzerine olan olumlu etkilerini arttırmak olabilir.

Genel anlamda ise emülgatörler başlıca dört grupta incelenebilir (Şekil 3.9):

- 1) Sentetik emülgatörler
- 2) Öğütülmüş ince tozlar
- 3) Doğal kaynaklı olanlar
- 4) Yalancı (kuazi, psödo) emülgatörler



Şekil 3.9. Emülgatörlerin sınıflandırılması

1. Sentetik Emülgatörler

İyonikler:

* **Anyonik Emülgatörler:** Etkin iyonları, negatif yüklüdür. Bunlar genellikle uzun hidrokarbon zincirli karboksilik asitlerin Na, K, amino tuzları ya da bu asitlerin sülfonlanmış ya da sülfatlanmış bileşiklerinin Na, K ve amino tuzlarıdır.

- **Alkali sabunlar:** Yağ-su tipi emülsiyon oluştururlar. pH 10'un üstünde emülsiyonları stabildir. Deterjan yani temizleyici etkilerinden dolayı da kullanılabilirler. Emülsiyon hazırlanırken in-situ (yerel) olarak da meydana gelebilirler. Hekzaklorafenil sabun örnek verilebilir.
- **Toprak alkali sabunları:** Ca, Mg, Zn, Al gibi metallerin yağ asitleriyle yaptıkları esterlerdir. Su/yağ tipi emülsiyonları stabilize ederler. Kireç liminenti (merhem), çinko kremi örnek olarak verilebilir. Kireç liminenti emülsiyon şeklinde olup yanıklarda cilde sürülerek kullanılır.
- **Organik sabunlar:** Genellikle trietanolaminin yağ asidi ile yaptıkları esterlerdir. Stabil emülsiyon verebilirler. Reaksiyonları nötr olduğundan tahriş etmezler. Bölgesel

(yerel) olarak oluşturulurlar. Kozmetik preparatlarda tercih edilir. Potasyum laurat, trietanolamin stearat örnek olarak verilebilir.

- **Sülfatlanmış Bileşikler:** Yağ asitlerinin sülfürik asit sabunlaştırmasından elde edilirler. Şampuanlarda tercih edilirler. Sodyum lauril sülfat, trietanolamin lauril sülfat örnek olarak verilebilir.
- **Sülfonlanmış Bileşikler:** Yağ alkolleri ile sülfürik asidin sabunlaştırılmasıyla elde edilirler. Reaksiyonları nötrdür. Bazıları çözünmeyi kolaylaştırıcı olarak kullanılır. Sodyum setil sülfonat, sodyum dodesil benzen sülfonat örnektir.

* **Katyonik Emülgatörler:** Etkin grupları katyon olup pozitif yüklüdür. Daha çok bakterisid ve germisid olarak kullanılırlar. Cetrimid, kuaterner amonyum bileşikleri, benzalkonyum klorür örnektir.

Amfoterik Emülgatörler: Aynı molekül içinde hem anyonik hem de katyonik grup içerirler. Ortam pH'sına göre anyonik veya katyonik özellik gösterirler. Alkali ortamda anyonik, asidik ortamda ise katyonik özellikleri görülür. Sodyum N-alkil amino propiyonat örnektir.

Noniyonikler: Bu grupta, uzun zincirli yağ asitlerinin polihidrik alkollerle olan esterleri ve bunların etilen oksitle olan eterleri bulunur. Suda iyonize olmazlar.

2. İnce Öğütülmüş Tozlar:

Çok küçük katı partiküllerden oluşur. Globüllerin etrafında katı partiküller bir film oluştururlar. Su/yağ ya da yağ/su tipi emülsiyon oluşturabilirler.

* Kolloidal killer: bentonit, Veegum (Mg-Al silikat)

* Metalik hidroksitler: $Mg(OH)_2$ örnek olarak verilebilir.

3. Doğal Kaynaklı Emülgatörler:

Genelde yağ/su tipi emülsiyon verirler. Sodyum glikokolat (glikolik asit tuzu), saponinler, lesitinler, arap zamkı bu grupta yer alır.

4. Yalancı (kuasi, psödo) Emülgatörler:

Yüzey gerilim üzerine etkileri yoktur. Yüksek konsantrasyonda kullanıldıklarında ortam viskozitesini artırarak emülsiyonları stabilize ederler. Müsilajlı (laksatif ve yumuşatıcı etkili)

maddelerdir. Kitre zatkı, nişasta, agar, pektin, alginatlar, selüloz ve polivinil türevleri, karbomerler örnek olarak verilebilir.

3.6.1. HLB Ölçeği ve Uygun Emülgatörün Seçimi

Hidrofil, bir molekülün hidrojen bağları kurarak suya bağlanabilme özelliğidir. Yunanca “*hidros*” (su) ve “*filia*” (arkadaşlık) sözcüklerinden türetilmiştir. Bu özelliğe sahip moleküller su ve diğer polar çözücülerde çözünebilir.

Hidrofilik bir molekül veya bir molekülün hidrofilik bir bölümü tipik olarak kutuplaşmayı gösterir ve bu molekülün hidrojen bağı yapma yeteneği bulunur, böylece yağ ve diğer hidrofobik çözücülere kıyasla suda çözünmeye daha yatkındır. Hidrofilik ve hidrofobik moleküller polar ve apolar moleküller olarak da bilinir.

Bir yüzey aktif maddenin hidrofil-lipofil dengesi hakkındaki ilk araştırmaları 1949 yılında William C. Griffin yapmış; “hidrofilik ya da lipofilik bir maddenin HLB değerinin, molekülün yüzeyindeki farklı bölgelerinin ölçümüne bağlı” olduğunu belirtmiştir (Latin American Journal of Pharmacy; 28(2): 313-7 (2009)). Daha sonra 1957 yılında Davis tarafından bu konuda önemli gelişmeler kaydedilmiştir.

CLASSIFICATION OF SURFACE-ACTIVE AGENTS BY “HLB”†

By WILLIAM C. GRIFFIN

Atlas Powder Company, Wilmington, Del.

SINCE THE INTRODUCTION of the “HLB” system of classifying and selecting emulsifiers (6) numerous requests have been received concerning its derivation. The term “HLB” comes from the words hydrophile-lipophile balance. Emulsifiers consist of a molecule that combines both hydrophilic and lipophilic groups (or polar and non-polar groups) and it is the balance of the size and strength of these two opposing groups that we call HLB.

Surface-active agents have been classified in many ways: including chemical types and according to ionization. Classification by HLB permits some prediction of behavior and reduces the amount of work involved in the selection of an emulsifier, wetting agent, or other type of agent.

Emulsifiers constitute one of the widest used subdivisions of surface-active agents and we will use this group as an illustration of the manipulation of the HLB system, with reference to other applications later.

A complete system for selecting an emulsifier would provide the *best* emulsifier to give the *desired form* of product for the desired *raw materials*. Thus, knowing the materials to be emulsified, the *most efficient* emulsifier could be chosen for the desired type of emulsion.

ACTION OF EMULSIFIERS

An emulsifier has two actions that are distinctly different. The accepted action is that of promoting the formation of an emulsion; making the emulsion easier to prepare; producing a finer particle size; and aiding the stability of the emulsion. The second action, which occurs along with the preparation of the emulsion, consists in controlling the type of emulsion that is to be formed, O/W or W/O. This second action appears to be a function of HLB.

In evolving a system for the selection of emulsifiers, we will first consider briefly the theory of emulsification. For practical purposes, an emulsion consists of two immiscible liquids, one being dispersed as a multitude of small particles in the

† Presented at the October 11, 1949, Meeting, Chicago Chapter, Chicago, Ill.

Şekil 3.10 Facimilar copy of the article (“Classification of surface-active agents” by “HLB”, by William C. Griffin, Journal of the Society of Cosmetic Chemists

Emülsiyonlaştırıcıların sınıflandırılması ve seçimi için “HLB” ilk defa 1948 yılında Atlas Powder Şirketi’nin broşüründe yayınlanmıştır. Daha sonraki yıllarda Griffin Chicago’da düzenlenen bir oturumda ilk defa HLB kavramını ortaya atmış, Journal of the Society of Cosmetic’te yenilikçi makalesini yayınlamıştır. Griffin bu makalesinde emülsiyonlaştırıcılara ve yağlara vermiş olduğu sayısal HLB değerlerini karşılaştırarak kararlılıkları hakkında yapmış olduğu deneylerden bahsetmiştir. Belli oranlarda karıştırdığı emülsiyonlaştırıcılar ve HLB değerleri ile çalıştığı yağ karışımlarına yeni özellikler katmaya çalışmıştır.

Griffin, yüzey aktif maddelerin "HLB" değerini bir ölçü (cetvel) olarak ileri sürmüştür. "HLB cetveli" yardımıyla her sınıf yüzey aktif maddenin optimum etki aralığını saptamak mümkün olur. Yüzey aktif maddenin HLB değeri arttıkça hidrofilik özelliği artar.

3.6.1.1. HLB Değerinin Hesaplanması:

Griffin, HLB değerini, yüzey aktif maddenin hidrofilik kısmının yüzde ağırlığının beşe bölünmesi ile elde edilen değer olarak ifade etmiştir.

$$[\text{HLB} = \% \text{wt hidrofil} / 5]$$

Gliseril monostearat gibi polihidrik alkollerin yağ asidi esterlerinin HLB değeri hesabı :

$$[\text{HLB} = 20 (1 - S/A)]$$

S: Esterin sabunlaşma sayısı

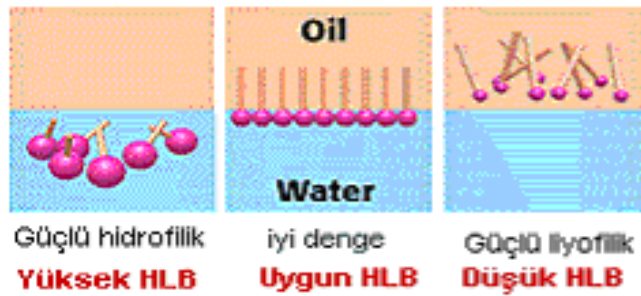
A: Yağ asidinin asit sayısı

Polisorbatlar, ilaç ve gıda hazırlanmasında kullanılan bir emülsiyonlaştırıcı sınıfıdır. Kozmetikte, genellikle esansiyel yağları su bazlı ürünlerde çözünmesini sağlamak amacıyla tercih edilirler. Polisorbatlar, PEG sorbitan ile yağ asitlerinin esterleşmesi sonucu oluşan sıvı yağ esterleridir. Yüzey aktif maddelerden, düz zincirli sorbitan esterleri ile yağ asitlerinden oluşanlar “Span” adını almaktadır. Tween’ler (Span’ların polioksietilen türevleri) hidrofiliktir ve HLB değerleri 9.6 - 16.7 arasındadır. Spanlar (sorbitan esterleri) hidrofobiktir ve HLB değerleri, 1.8 - 8.6 arasında değişir.

Çizelge 3.3. Bazı emülgatörlerin HLB değerleri

Emülgatör	Açık Adı	HLB Değeri
Span 20	Sorbitan monolaurat	16.7
Span 40	Sorbitan monopalmitat	6.0
Span 60	Sorbitan monostearat	4.3
Span 80	Sorbitan monooleat	4.7
Tween 20	Polioksietilen sorbitan monolaurat	11.3
Tween 40	Polioksietilen sorbitan monopalmitat	15.6
Tween 60	Polioksietilen sorbitan monostearat	15.7
Tween 80	Polioksietilen sorbitan monooleat	17.0

Sıcaklık, çözücüler, elektrolitler ve çözünürleştiriciler miselin özelliklerine etki eder. Bunlardan bazıları faz değişimleri, viskozite etkileri ve jel oluşumudur. Emülgatörlerin veya sabunların misel oluşumu meydana getirdiği konsantrasyon, bu maddelerin polaritesine ve molekülün polar ve non-polar kısımları arasındaki dengeye başka bir ifade ile HLB değerine bağlıdır. Molekülün polar ve polar olmayan kısımlarının oranı yüzey aktif maddenin HLB değerini belirlemektedir. Molekülün hidrofor-hidrofil gruplarının oranı hidrofilikliğe doğru kaydığında HLB değeri yükselirken, yüzey aktif maddenin hidrokarbon zincirinin uzunluğu arttığında HLB değeri düşmektedir (Şekil 3.10).



Şekil 3.11 Hidrofil-lipofil dengesine göre moleküler hareket

HLB değerleri, gerçekleştirilen emülsiyon polimerizasyonları için uygun emülgatörlerin seçiminde son derece önemlidir ve doğrudan kullanılmaktadır (Eliseeva, 1981). HLB skalası aynı zamanda emülgatörlerin sudaki çözünürlüklerini de karakterize eden parametredir (Çizelge 3.4) (Saraç,1999). HLB, özellikle non-iyonik emülgatör kullanıldığında belirlenen dağıtıcı faz için uygun bir emülgatör sistemi seçiminde yararlıdır.

Çizelge 3.4 Emülgatörlerin sudaki çözünürlükleri ve HLB skalası

Sudaki Çözünürlük	HLB Değeri	Uygulama
Dağılmaz	0	Yağda-Su Emülsiyonları İçin Emülgatör
	2	
	4	
Zayıf Dağılır	6	Islatıcılar
Kararsız Sütsü Dağıtım	8 } 10	
Kararlı Sütsü Dağıtım	12	
Berrak Çözelti	14	Deterjanlar (Suda-Yağ Emülsiyonları İçin Emülgatör)
	16	
	18	

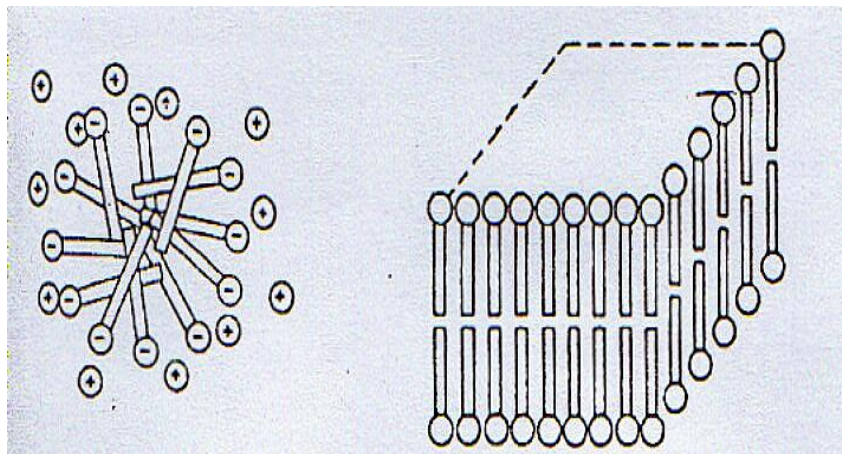
Ayrıca bir seri emülsiyonda katı madde içeriği sabit tutulursa, aynı miktar monomer daha fazla sayıda polimer partikülüne dağılacığından, bu durum partikül sayısında bir azalma ile sonuçlanır. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün zincir uzunluğu ile partikül büyüklüğü arasında da bir ilişki vardır.

3.6.2. Emülsiyon Polimerizasyonunda Emülgatörün Rolü

Emülgatör, yüzey aktif madde ve sabun gibi çeşitli isimlerle bilinen emülsiyon yapıcı maddeler emülsiyon polimerizasyon proseslerinde birçok işleve sahiptirler. Bu maddeler emülsiyon polimerizasyon sistemlerine öncelikli olarak sulu faz içinde miselleri meydana getirmek amacıyla eklenirler. Meydana gelen miseller monomerlerin çözünmesini ve içlerinde, polimer taneciklerin oluşması için başlama ve erken çoğalma basamaklarının gerçekleşmesini sağlarlar. Aynı zamanda, monomerlerin emülsiyeye olmasına, polimerizasyon sırasında ve polimerizasyon tamamlandıktan sonra oluşmuş polimer taneciklerinin kararlılığının sağlanmasına yardımcı olurlar. Bunların dışında başlama reaksiyonlarında katalizör, polimer tanecikleri içinde atık emülgatörlerin kimyasal bağlar oluşturmasını engelleyici veya transfer ajanı olarak davranırlar (Piirma, 1982; Erbil, 2000).

Emülgatörler, emülsiyon polimerizasyon reçetelerine kararlı emülsiyon oluşturmak üzere ilave edilirler. Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonunda ikinci görevi, polimerizasyonun yürüyeceği miselleri oluşturmaktır. Emülgatörler sulu ortamda, ancak belli bir konsantrasyonun üzerinde bulunduklarında misel oluştururlar. Bu konsantrasyona “**kritik misel konsantrasyonu**” (CMC) denir. Birçok emülsiyon polimerizasyonunda bu değerin altında polimerizasyonun oluşmadığı gözlenmiştir. Emülgatörlerin, CMC’nun altındaki konsantrasyonlarda absorpsiyonu artırdıkları, CMC’nun üstündeki konsantrasyonlarda ise absorpsiyonu azalttıkları bilinmektedir. Miseller tek bir molekül gibi hareket ederler. Misellerin olası iki şekli vardır :

1. Laminar diziliş: yüksek konsantrasyonlarda daha çok oluşur.
2. Küresel diziliş.



Şekil 3.12 Misellerin küresel ve laminar dizilişi

CMC’nda, örneğin anyonik emülgatör miselinin dış tabakasında kuvvetli negatif yük vardır, ancak hemen yakın çevresi ise katyon tabakası ile çevrilidir. Kümelenmiş miseller iyonik aktivite göstermezler ve oluşturdıkları çözeltinin yüzey gerilimine etki etmezler. Emülsiyon polimerizasyonunda miselin rolü; monomerin çözünmesini ve polimerizasyonun ilk kademesinde misel kümelerinin oluşmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla monomeri çözmek üzere monomer ya da monomer karışımını emülsiye eden reaktifin seçimi en önemli noktadır. CMC’na ulaşılr, ulaşılmaz misel oluşumu başlar ve monomerin çözünürlüğü artar.

Misel oluşturan yüzey aktif maddelerin, belli bir sıcaklığın üstünde çözünürlüklerinde hızlı bir artış olur. Bu sıcaklık noktasına **“kraft noktası (Kt)”** denir. Kraft noktası, yüzey aktif maddenin çözünürlüğünün, kritik misel konsantrasyonuna eşit olduğu sıcaklıktır.

Sulu fazda çözünmüş monomerin artan miktarı su/monomer fazının yüzey gerilimini düşürür. Polimer parçacık yüzeyindeki emülgatörün relativ ilgisi monomer(monomer/polimer)/su arayüzey gerilimi ile orantılıdır. Düşük yüzey gerilim düşük polimer parçacık yüzeyindeki emülgatörün relativ ilgisi şeklindedir.

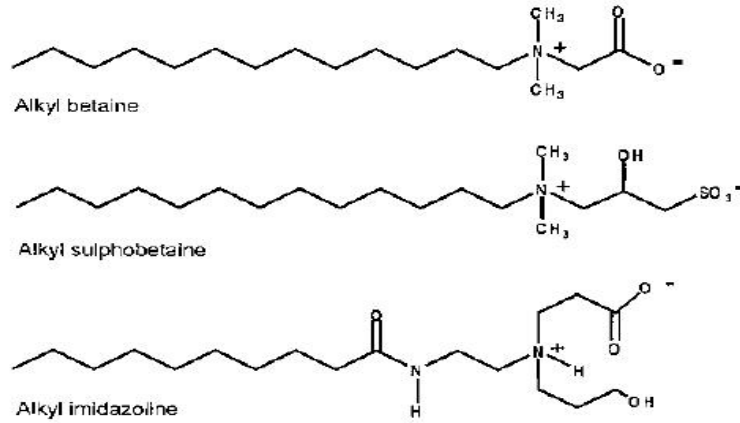
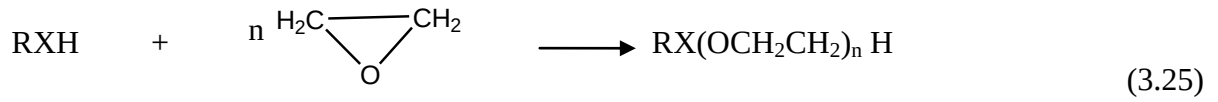
Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün seçimi, polimerizasyonu etkilediği için büyük önem taşır. Emülgatör, öncelikle monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyonun oluşmasını sağlamalıdır. Daha sonra, oluşan polimer taneleriyle (monomer-polimer karışımı) kararlı bir emülsiyon oluşturmalıdır. Bunun dışında, başlatıcının bozunma (parçalanma) reaksiyonunu dolayısıyla polimerizasyonun başlama ve ilerleme reaksiyonunu ters yönde etkilememelidir. Emülgatör, polimerizasyon sonunda diğer katkı maddeleriyle birlikte lateks içinde kalacağından, ürünün özelliklerini bozmamalıdır.

Kolloidal dispersiyonların kararlılığı iki temel mekanizma ile açıklanır: elektrostatik ve sterik etkiler. Van der Waals-London çekim kuvvetleri kolloidal segmentler arasında sürekli etkilidir. Bu kuvvetler temel kararlılık için gereklidir. Ortaya çıkan elektrostatik ve sterik etkiler moleküllerarası çekim kuvvetlerinden daha ağır basar. Elektrostatik etki, parçacıklarda aynı elektriksel yüklü çift tabaka arasında karşı kuvvetlerin ortaya çıkmasına neden olur (Derjaguin ve Landau, 1941; Verwey ve Overbeek, 1948). Sterik kararlılık, hidrofilik molekül ya da zincir yüzeyinde yüzey aktif madde absorblandığında ya da yüzeye bağlandığında önem kazanır (Evans ve Napper, 1973). Birbiri ile etkileşen iki segmentin katmanları örtüştüğünde bu makromoleküllerin (zincirlerin) yüzeyindeki adsorplanmış yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artış serbest enerjiyi artırır. İyi çözücü molekülleri üst üste örtüşen katmanların arasına girer ve segmentleri (parçacıkları) ayırır. Bu olağan dışılık artan osmotik

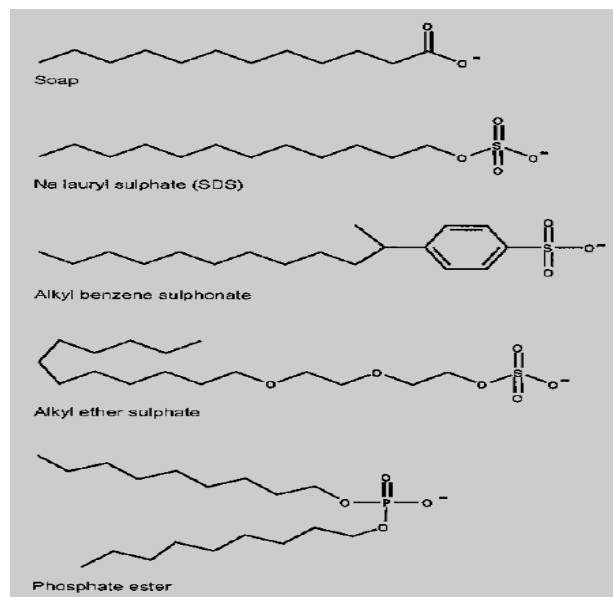
basınçla ilişkilidir. Sterik olarak stabilize olan monomer damlalarının sayısı emülgatör konsantrasyonu ile değişir (Weiss vd. 2000).

3.6.3. Emülsiyon Polimerizasyonunda En Çok Kullanılan Emülgatörler

Non-iyonik emülgatörler sıvı ve katı vakslardır. Etoksilatlanmış alkil fenoller, etoksilatlanmış alifatik alkol, karboksilik esterler, karboksilik amidler non-iyonik emülgatör sınıfında yer alan önemli non-iyonik emülgatörlerdendir (Şekil 3.13). Eşitlik 3.25'te etoksilasyon reaksiyonlarına bir örnek verilmiştir.

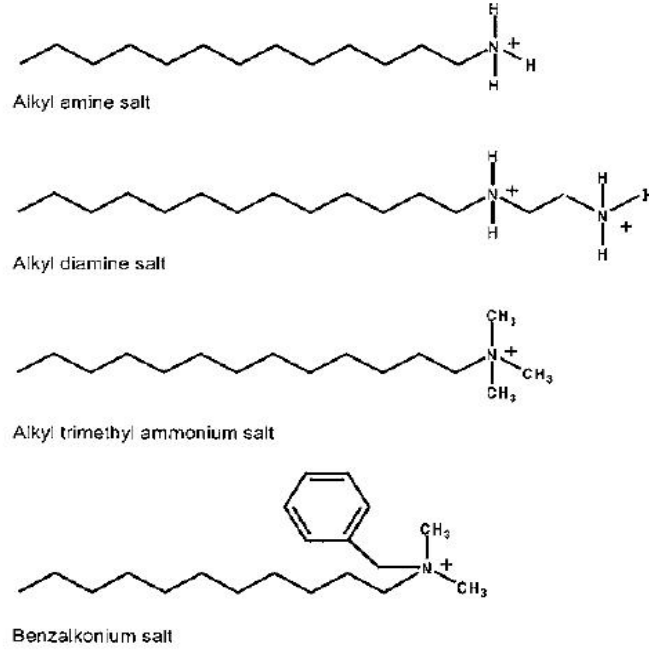


Şekil 3.13 Sık kullanan noniyonik emülgatörler



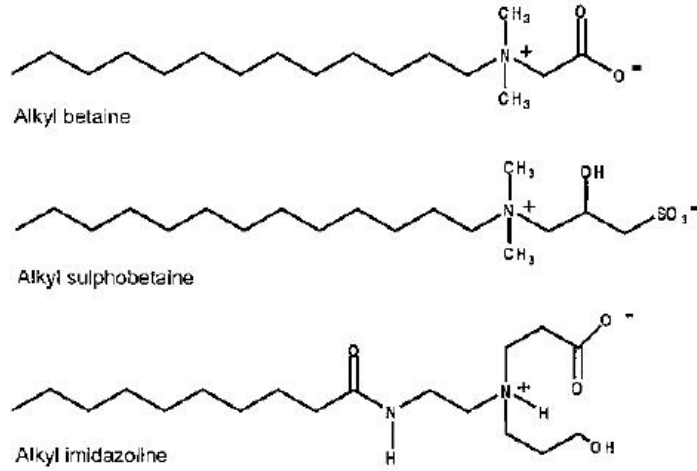
Şekil 3.14 Sık kullanılan anyonik emülgatörler

Anyonik emülgatörlerde hidrofilik kısım negatif yüklenmiş $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-SO}_3^-$ ve $-\text{OPO}_3^{2-}$ gibi polar bir gruptur. Molekölün hidrofobik kısmı, $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ den oluşan alkil ya da aril grupları olabilir (Ullmann's Enc. Ind. Chem. 1993). Sodyum lauril (dodesil) sülfat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+]$ ve sodyum dodesil benzen sülfonat, $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+]$, en çok kullanılan anyonik emülgatörlerdir (Şekil 3.14).



Şekil 3.15 Sık kullanan katyonik emülgatörler

Katyonik emülgatörler ise bir hidrofobik hidrokarbon zinciri ile pozitif yüklü hidrofilik grubu içerirler. Bu grubun endüstriyel önemi olan bileşikler primer, sekonder amin ve kuarterner amonyum tuzlarıdır (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech., 1969). Katyonik emülgatörler VAc'ın emülsiyon polimerizasyonunda anyonik emülgatörler ile uyumlu olmadıkları ve lateks taneciklerini negatif yükleri için çok sık kullanılmazlar (Erbil, 2000; Saraç 2006, Saraç vd, 2006).



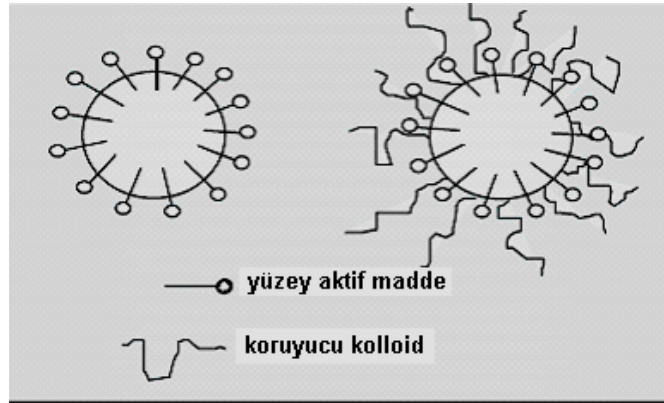
Şekil 3.16 Sık kullanan amfoterik emülgatörler

Asidik ortamda katyonik, bazik ortamda anyonik emülgatör gibi davranan, dolayısıyla yapılarında alkilamino veya alkilimino propiyonik asit gibi hem asidik hem de bazik hidrofilik gruplar içeren amfoterik emülgatörler emülsiyon polimerizasyonlarında pek tercih edilmezler (Erbil, 2000) (Şekil 3.16).

3.7. Koruyucu Kolloidler

Emülsiyon polimerizasyonunda koruyucu kolloidler genelde emülsiyon partiküllerinin stabilizasyonu için kullanılır. Önceleri; organik kökenli koruyucu kolloidlerden gum arabik jelatin, sodyum aljinat ve kazein gibi doğal yüksek molekül ağırlıklı bileşikler kullanılıyordu. Fakat günümüzde; poli(vinil alkol) (PVOH) ve türevleri, poliakrilik asit, stiren maleik anhidrit kopolimerleri, metil selüloz, hidrokسيمetilselüloz ve karboksimetil selüloz gibi sentetik ya da yarı-sentetik polimerler koruyucu kolloid olarak kullanılmaktadır .

Bir koruyucu kolloid emülsiyona eklenirse, partiküller sistemin viskozite artışı veya adsorpsiyonuyla stabilize edilir. Koruyucu kolloidler genellikle vinil asetat (VAc) gibi hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılır ve polimerizasyon sırasında grafitlaşır. Grafitlaşmış bir koruyucu kolloidle üretilen bir emülsiyon polimeri; su dayanıklılığı, film oluşturma yeteneği ve film geriliminde grafitlaşmamış bir koruyucu kolloid içeren emülsiyon polimerlerinden daha üstün özelliklere sahiptir (Lissant, 1974). Bu nedenle emülsiyonun özellikleri üzerinde koruyucu kolloidler ve emülgatörlerin seçimi önemli rol oynar.



Şekil 3.17 Koruyucu kolloid kullanılmaksızın ve koruyucu kolloidle kararlı hale getirilmiş lateks molekülleri

VAc'ın persülfatla başlatılmış emülsiyon polimerizasyonunda genellikle latekslerin stabilize edilmesi için bir koruyucu kolloide (PVOH, hidroksietilselüloz (HEC), poli(akrilik asit) vb.) ihtiyaç vardır (Barnett, 1989).

3.8. Reaksiyon Ortamı

Emülsiyon polimerizasyonunda su, emülsiyon sisteminin oluşturulmasında dağıtıcı ortam olarak görev alır. Sistem içerisinde yüzey aktif madde molekülleri sulu fazda dağılırken, yine sistemin önemli bileşenlerinden olan başlatıcı da sulu fazda çözünür. Ayrıca su, proseste ısı transferini kolaylaştırır ve sistemin ısı denetiminin kolayca yapılabilmesini sağlar.

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan suyun kalitesi önemlidir. Doğal sularda bulunan çok değerlikli metal iyonlarının, polimerizasyon reaksiyonları üzerinde oldukça kuvvetli geciktirme-önleme etkisi vardır. Aşırı miktardaki tek değerlikli iyonlar da misel oluşumunu ve polimer tanecikleri üzerinde stabilize edici yüzey aktif madde moleküllerinin adsorbsiyonunu olumsuz yönde etkileyebilir. Bu sebeplerden dolayı emülsiyon polimerlerinin üretiminde deiyonize suyun kullanılması tavsiye edilir.

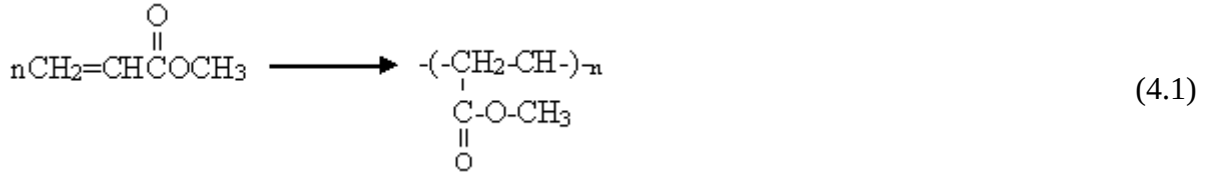
4. VİNİL ASETAT VE BUTİL AKRİLAT'IN EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU

4.1. Vinil Asetat Monomeri

Molekül ağırlığı 86.09 g/mol olan sanayide sıklıkla kullanılan ekonomik olarak önemli bir kimyasaldır. Moleküler yapısı;



şeklindedir. VAc'ın en önemli kimyasal reaksiyonu serbest radikal polimerizasyonudur (Eşitlik 4.1).



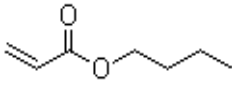
Polimerizasyon; organik-inorganik peroksitler, azo bileşikleri, redoks sistemleri, ışıık ve yüksek enerji radyasyonu ile başlatılabilir. Vinil asetat (VAc) kütle (bulk), süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilebilir ve temel sonlanma basamağı orantısız sonlanmadır. VAc'ın birçok fiziksel özelliği ölçülmüştür.

VAc monomeri poli(vinil asetat), poli(vinil alkol), etilen-vinil asetat kopolimerler ve etilen vinil alkolün de içinde bulunduğu çok geniş bir polimer yelpazesinin kimyasal yapısında yer alır. Bu polimerler genellikle plastikler, filmler, laminasyon yapıştırıcıları, elastomerler, mürekkepler, su bazlı emülsiyon boyaları, kâğıt kaplamaları, güvenlik camları, akrilik fiberler, yapı malzemeleri ve yapışkanların üretiminde kullanılır. PVAc'ın yapıştırıcı olarak ana kullanım alanları paketlenme-ambalaj ve ahşap yapıştırırmadır. PVAc'ın emülsiyon formu, özellikle yapıştırıcılar için uygundur. PVAc ayrıca PVOH ve PVAc reçineleri için öncü olarak katkı sağlar.

Yoğunluğu 0,9338 g/cm³, erime noktası -93°C, kaynama noktası 72.7°C, buhar basıncı 92 mmHg, refraktif indeksi 1.3952, suda çözünürlüğü 2.0-2.4 g/L (20°C), polimerizasyon ısısı 21.3 kcal/mol, yüzey gerilimi 25.5 dyn/cm (20°C), T_g sıcaklığı 33°C (homopolimer,0°C) olan saydam bir sıvıdır.

4.2. Bütıl Akrilat Monomeri

Bütıl akrilat (BuA)'ın molekül formülü $C_7H_{12}O_2$, molekül ağırlığı 128,17 g/mol dır.

Moleküler yapısı  şeklindedir.

Yoğunluğu 0,89 g/cm³, erime noktası -64°C, kaynama noktası 145°C, refraktif indeksi 1.417–1.419, parlama noktası 39°C, suda çözünürlüğü 1.4 g/L (20°C), polimerizasyon ısısı 504 kJ/kg olan saydam bir sıvıdır.

BuA monomerinden homopolimer ve kopolimer üretilebilir. BuA ile kopolimerleşebilen monomerler akrilik asit ve bunların tuzları, amidleri, esterleri, metakrilat, akrilonitril, maleat, VAc, bütadien, doymamış poliesterler, vinil klorür ve kuruyan yağlardır. BuA ayrıca reaksiyonlarda birçok organik ve anorganik bileşikle katılma reaksiyonu vermektedir. BuA; blok, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi klasik tekniklerle polimerleşebilir. Polimerizasyondan önce inhibitörün uzaklaştırılması gerekli değildir. Eğer gerekirse, fazla miktarda başlatıcı kullanılarak inhibitörün etkisi giderilebilir. Depolama sırasında polimerizasyonu önlemek için inhibitör varlığında saklanmalıdır.

BuA akrilik esterler grubunun bir üyesidir. Akrilik esterlerin emülsiyon homopolimerleri iç ve dış kaplamalarda; derilerin, kâğıt ve tekstil ürünlerinin bağlanmasında; PVC plastikleştiricisi, yer cilası ve yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Akrilik monomerler çok geniş oranda vinil asetat ve stiren ile kopolimer verebilirler ve son özellikleri bu değere bağlı olarak değişir. Bu özellikler arasında camsı geçiş sıcaklığı (T_g), minimum film oluşum sıcaklığı, çözünürlük ve biçim (morfolojik) özellikleri sayılabilir. Bunların yanında BuA çok iyi ölçüde anlık yapışma (tack), oldukça düşük germe direnci ve yüksek uzama gösteren ve çok az miktarda su absorplayan bir monomerdir.

4.3. Vinil Asetat ve Butil Akrilat Emülsiyon Kopolimerizasyonu

PVAc latekslerinin özellikleri diğer monomerler ile kopolimerizasyon yoluyla geliştirilmektedir. Endüstriyel önemi olan kopolimerlerden biri de VAc ve BuA (VAc-ko-BuA) kopolimer lateksidir. Bu lateks tipi mimari kaplama pazarında oldukça geniş bir şekilde kullanılmaktadır ve bu yüzden bunların kütle özellikleri ve reolojik özellikleri önemlidir.

VAc ve BuAc'ın ilk kopolimerizasyonu Chujo, Harada, Tokuhara ve Tanaka tarafından 1969 yılında gerçekleştirilmiştir (Chujo vd., 1969). Bu kopolimerizasyon sırasında noniyonik emülgatör ve hidroliz derecesi %88 olan polivinil alkol kullanılmıştır. Bu çalışmada

heterojenlik değerleri monomer besleme yönteminin değişimi ile çok fazla değişme göstermiştir. Devamlı komonomer ekleme metodu neredeyse homojen kopolimerlerin oluşmasını sağlarken, diğer komonomer ekleme metotları (kesikli–yarı kesikli) daha heterojen yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Eğer bütün komonomerler ilk başta reaksiyona sokulursa kopolimer oldukça heterojen olmaktadır. Kopolimerin homojenliğinin sertlik ve yapışma özelliklerine oldukça etki ettiği, homojenlik arttıkça sertlik azalmakta olduğu bulunmuştur.

Misra vd. 1979’da VAc ve BuA kopolimerleri hazırlamışlar ve bunların film özelliklerini incelemişlerdir.

Makgawinata vd. 1981 yılında yaptıkları çalışmada VAc-ko-BuA kopolimer latekslerinin hazırlanışını incelemişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen en önemli bulgu, monomer karışımının besleme hızı oranının lateksin son özellikleri üzerinde etkili olduğudur. VAc’in reaktivlik oranı 0.04 ve BuA’nın reaktivlik oranı 5.50 olması dolayısıyla bu beklenen bir durumdur.

Lateksin heterojenliği yarı-kesikli polimerizasyonda, kesikli polimerizasyondan daha iyi bir şekilde kontrol edilmektedir. Partikül boyutu ve dağılımı, komonomer bileşimi ve besleme metoduyla çeşitlenmektedir, BuA’ça zengin kopolimerlerde en küçük partikül boyutu elde edilmektedir. Yarı kesikli polimerizasyon sisteminde kesikli polimerizasyon sisteminden daha küçük partikül boyutuna ulaşılmıştır. Donescu ve Fusulan yarı kesikli sistem kullanarak dibütil maleat ile VAc’ı kopolimerleştirmiştir. Bu çalışmada komonomerin arttırılması ile partikül boyutunda azalma olduğu da belirtilmiştir. Hem Makgawinata hem de Donescu daha hidrofobik olan komonomerin partikül boyutunda azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir. Şu halde, BuA kullanılmasıyla lateksin partikül boyutunun düşmesi beklenmektedir. Yüzey aktif maddenin yüzey üzerinde daha kolay adsorplanması nedeniyle daha güçlü kararlılık için hidrofobikliğin artması istenebilir.

VAc ve BuA kopolimerlerinde BuA hidrofobik grupları, VAc ise hidrofilik grupları oluşturmaktadır. Reaktivlik oranları karşılaştırıldığında ilk önce BuA polimerleşir ve BuA üzerine VAc polimerleşerek son ürün oluşur. Böylece hidrofobik bir merkez ve hidrofilik bir kabuk bölgesinin oluşması beklenmektedir. Bölüm 4.3.4.’de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi “çekirdek kabuk modeli” özellikle reaktivlikleri birbirinden çok farklı olan VAc-BuA gibi monomerlerin emülsiyon kopolimerizasyonu için oldukça önemlidir.

Daha önce bahsedildiği gibi daha yumuşak monomerlerin kopolimerizasyonu polimerlere dayanıklılık kazandırmaktadır, fakat bu monomerlerin yüksek konsantrasyonu sistemin yapışmasını (tack) arttırır. Bu yüzden üçüncü bir monomerin katılması mümkündür.

Emülsiyon polimer sistemlerinin modellenmesi sırasında kritik parametre sadece reaktivlik oranı değil, monomerin suda çözünürlüğüdür. Monomerlerin farklı fazlarda dağılması bölgesel monomer konsantrasyonlarını değiştirir ve bu son ürünün bileşimine etki eder (Lovell vd., 1997).

VAc ve BuA kopolimerizasyonu sırasında kullanılacak suyun büyük önem vardır. Doğal suyun içindeki polivalent katyonlar polimerizasyonu engelleyici bir etki yapabilir ve sonuçta topaklanma oluşabilir, bu nedenle VAc ve BuA kopolimerizasyonunda hem deiyonize, hem de yumuşatılmış su kullanılmalıdır (Erbil, 2000).

Daha önce açıklandığı gibi kopolimerin homojenliği besleme metodu ile önemli miktarda değişmektedir. Bunun yanında El-Aasser, Makgavinata, Vanderhoff ve Pichot VAc-co-BuA kesikli polimerizasyon sistemlerinde molekül ağırlığı dağılımının az bir oranda BuA içeriğine bağlı olduğunu vurgulamıştır.

Lateks partikül yüzeyindeki fonksiyonlu gruplar;

- (i) Sülfat ve hidroksil grupları olarak başlatıcı parçaları,
- (ii) PVAc zincirinin verdiği hidroksil grupları,
- (iii) BuA zincirinin verdiği karboksilik asit gruplarıdır.

Yarı kesikli latekslerde karboksilik ve sülfat asitli gruplarının toplam yüzey konsantrasyonları kesikli sistemlerden daha fazladır ve kopolimer bileşimine daha bağlıdır.

1999 da Sajidi ve Brooks bütül akrilatın yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonunda; başlatıcı olarak potasyum persülfat (PPS), emülgatör olarak sodyum lauril sülfat (SLS) kullanarak, reaksiyon kinetiği üzerine emülgatör, başlatıcı konsantrasyonu, monomer/su oranının etkilerini incelediler. Çalışılan şartlardaki kinetik verilerden parçacık sayısının $[PPS]^{0,39}$, $[SLS]^{0,54}$ ile orantılı olduğu bulunmuşlar. Yüksek monomer ve emülgatör konsantrasyonlarında parçacık sayısı monomer konsantrasyonu ile değişmediğini, düşük emülgatör konsantrasyonlarında monomer konsantrasyonunun artmasıyla ilerleyen reaksiyonda parçacıkların koagüle olduğunu gözlemlemişlerdir. Yine aynı grup 2000 yılında

butil akrilatın yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonuna emülgatör dağılımının etkisini incelemişlerdir.

2002 yılında Saraç ve Yıldırım tarafından yapılan çalışmada boru reaktörde vinil asetat-ko-bütıl akrilat emülsiyon kopolimerizasyonunda başlatıcı ve noniyonik emülgatörün etoksilasyon derecesinin etkisini incelemişler. Monomer oranı 85:15 alıp emülgatör olarak da etoksilasyon sayısı 10-40 arası nonil fenol ile Nansa 66 (sodyum dodesil benzen sülfonat) yı kombine edip kullanmışlar. Başlatıcının kopolimerin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisini; % dönüşüm, orjinal viskozite, molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımını incelemişler. Kopolimer viskozitesinin iki başlatıcı için farklı etkiler gösterdiğini tespit etmişlerdir. APS kullanıldığında artan etoksilasyon derecesiyle viskozitenin arttığı PPS varlığında ise etoksilasyon derecesinin artmasıyla viskozitenin azaldığını görmüşler. Aynı verileri sayı ortalama molekül dağılımında da tespit emişler, diğer yandan ağırlık ortalama molekül ağırlığı dağılımı her iki başlatıcı kullanıldığında artan etoksilasyon sayısıyla artmıştır. Ancak genellikle artan etoksilasyon sayısının yüzey gerilimine ciddi bir etkisi olmadığını tespit etmişlerdir.

2002 yılında Namura vd. tarafından yapılan çalışmada PPS başlatıcı ve sodyum lauril sülfat emülgatörü kullanılarak tek bir sürekli karıştırmalı tank reaktör kullanılarak 50⁰C’ de VAc’ın sürekli emülsiyon polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

2002 yılında Saraç vd.nin yapmış olduğu çalışmada ise VAc’ın yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonunda noniyonik emülgatörlerin etoksilasyon derecesinin etkisini incelenmişler Poli(vinil asetat) lateksini APS varlığında 10-50 etoksilasyonlu nonilfenol ile koruyucu kolloid olarak polivinil alkol kullanılarak üretmişler. Emülgatör konsantrasyonu sabit tutulup polimerizasyondaki ağırlık oranı değiştirilmiş ya da ağırlık oranı sabit tutulup emülgatörün etoksilasyon derecesindeki değişimin son lateks viskozitesi, ortalama polimer molekül ağırlığı, polimerin çapraz bağlanma derecesi, lateksin yüzey gerilimi ve kuru filmin yüzey serbest enerjisi incelenmiş. Son lateksin viskozitesinin emülgatörün artan toksilasyon sayısı ile azaldığı viskozite ortalama molekül ağırlığının ise arttığı görülmüştür. Artan etoksilasyon sayısı ile lateksin yüzey geriliminde ya da lateks filmin serbest enerjisinde ciddi bir değişme görülmemiştir.

2002 yılında Saraç farklı başlatıcılar ve farklı zincir uzunluklarında emülgatörler kullanarak vinil asetat-ko-bütılakrilatın yarı sürekli emülsiyon kopolimerizasyonunu incelemiş. 85:15 monomer oranlarında VAc-BuA kopolimerini termal başlatıcılar olan APS ve PPS ile 70⁰C de

farklı zincir uzunluklarındaki nonilfenol emülgatör ile N-metilol akrilamid koruyucu kolloidi varlığında sentezlemiş. Cam reaktörde iki seri lateks üretmiştir: 1.Seride APS, 2.seride PPS başlatıcısı kullanmıştır. Her iki seride de Brookfield viskozitesi, ağırlık ortalama molekül ağırlığı, sayı ortalama molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı ve yüzey gerilimlerini ölçmüş fizikokimyasal özelliklerin her iki başlatıcı için de artan etoksilasyon derecesiyle arttığını görmüştür.

2006 yılında Saraç vd.nin yapmış olduğu çalışmada VAc-BuA kopolimerinin oligomerik N-metilol akrilamid kullanılarak yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve monomer oranı ve başlatıcı etkisi incelenmiştir. APS ve PPS başlatıcılar kullanıldığında viskozite, molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı ve tanecik boyutu incelenmiş lateksin fizikokimyasal özelliklerinin büyük bir çoğunluğunun her iki başlatıcıda da aynı yönü izlediği görülmüştür. PPS'in sayı ve ağırlık ortalama molekül ağırlığı sonuçlarının biraz daha yüksek olduğunu tespit edilmiştir.

VAc'in emülsiyon homopolimeri / kopolimerleri,

- ✓ yüksek dayanıklılık,
- ✓ düşük maliyet,
- ✓ kolay temin edilebilme,
- ✓ su bazlı olmaları,
- ✓ kurutulduklarında sürekli film oluşturabilmeleri,

nedenleri ile pek çok uygulama alanında tercih nedenidirler.

4.3.1. Çeşitli Başlatıcılar Varlığında Emülsiyon Kopolimerizasyonu

VAc'in emülsiyon kopolimerizasyonunun çok karışık bir proses olduğu uzun süredir bilinmektedir (Furuta, 1974; El-Aasser, 1981; Chern, 1987). VAc ve BuA emülsiyon kopolimerizasyonunda suda veya yağda çözünebilen başlatıcıların kullanılması mümkündür. Suda çözünen başlatıcılardan daha çok amonyum persülfat (APS) seçilir (Lazaridis vd., 2001). Bunun nedeni emülsiyonu stabilize edici etkisidir. Potasyum persülfat (PPS) ve APS endüstriyel ve akademik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

VAc ve BuA'ın persülfatla başlatılan kopolimerizasyonunda sülfat anyonu ve hidroksil serbest radikalleri peroksidisülfatın bozunmasıyla üretilir ve çözünmüş monomerle reaksiyona girerek sulu fazda polimerizasyonu başlatır (Netschey, 1969; Warson, 1983).

Dönüşüm gravimetrik (Hayashi, 1976; Dittman-McBain, 1989; Urquiola, 1992) ve toplam katı madde metodu (Furuta, 1974) ile belirlenir. Dönüşüm (%) arttıkça partikül çapı ve partikül sayısı artar.

Artan % dönüşümle, molekül ağırlığında artış olur (Friis, 1974; Dude, 1995). Lateks viskozitesindeki değişim polimerizasyon şartlarına bağlıdır. Genelde viskozite, polimerizasyon sıcaklığı ile artar.

Kopolimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları (M_v) 25 °C de viskozimetrik yöntemle aseton kullanılarak, Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülür. Genel yöntemler olarak ozmometre (M_n) ve ışık saçılması (M_w) da kullanılabilir (Erbil, 2000). Ultrasantifrüz ve ışık saçılması yöntemleri ile (M_z) ve GPC ile M_n , M_w ve HI bulunabilir. GPC ile THF çözücüler ve polistiren standardı kullanılarak molekül ağırlıkları ve dağılımları hesaplanmaktadır (Erbil, 2000).

Molekül ağırlığı; reaksiyon süresi gibi kullanılan emülgatör miktarına da bağlıdır. (Bataille, 1990). Yüksek emülgatör konsantrasyonlarında yüksek M_w elde edilir, fakat düşük M_n gözlenir (Dittman-McBain, 1989). Ayrıca monomer konsantrasyonunun azalmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır ve molekül ağırlığı dağılımı genişler (Netschey, 1973).

Kopolimer lateksleri için partikül boyutu ve partikül boyut dağılımı elektron mikroskobu, ışık saçılması, sabun titrasyonu, bulanıklık ve boyut dışlama kromatografisi (SEC) yöntemleriyle belirlenebilir (Erbil, 2000).

4.3.2. Çeşitli Emülgatörler Varlığında Emülsiyon Kopolimerizasyonu

Çekirdek Kabuk Modeli

Latekslerde arzu edilen yapılardan biri; aynı reaksiyon ortamında bulunan, reaktiviteleri ve suda çözünürlükleri birbirinden oldukça farklı olan iki monomerden reaktivitesi yüksek olan monomerin öncelikli olarak kısmi polimerizasyonunu izleyen reaktivitesi düşük olan monomerin polimerizasyonu ile oluşan “çekirdek-kabuk polimerleri”dir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla dönüşüm prosesi kullanılarak çekirdek-kabuk lateksleri üretilmektedir

(Erbil, 2000). Sert çekirdek-yumuşak kabuk ve yumuşak çekirdek-sert kabuk olmak üzere iki tip çekirdek kabuk kopolimeri mevcuttur (Van der Hoff, 1985).

“Ters çekirdek-kabuk prosesi olarak” adlandırılan prosesde ise ikinci monomer daha önceden oluşmuş polimer üzerinde polimerleşir, ancak çekirdek-kabuk polimerlerinin çekirdek kısımlarını oluşturur. Hem çekirdek-kabuk hem de ters-çekirdek kabuk üretiminde polimerin son biçimi sistemin serbest enerjisindeki değişim ile oluşmaktadır (Eşitlik 4.2):

$$\Delta G = \sum \gamma_i A_i - \gamma_0 A_0 \quad (4.2)$$

A_0 : başlangıç polimeri için suyun yüzeylerarası bölgesi

γ_0 : birleşmiş yüzeylerarası enerji

A_i : i'nci yeni yüzeyarası bölge

γ_i : ilgili yüzeylerarası enerji,

bu sistemde T_g ve molar kütle ihmal edilmiştir.

Gerekli partikül morfolojisinin elde edilmesi için pratik metotlar kullanılabilir. İlk oluşan polimerin yüksek T_g 'si ve molar kütle kinetik etkileri nedeniyle ikinci olarak oluşan polimeri kendi yüzeyi üzerinde bulundurabilir. Suda çözünürlüğü ilk polimerden daha çok olan bir ikinci polimer kullanılırsa arzu edilen morfoloji elde edilebilir. Ters çekirdek kabuk sisteminde ikinci polimerin daha çok hidrofobik olması istenir.

Çekirdek kabuk latekslerinin gelişimi için önemli araştırmalar gerçekleştirilirken, çok azında VAc ve komonomerleri kullanılmıştır. Bu bölümdeki problemler VAc'ın suda var olan çözünürlüğü ve çok düşük T_g sinden kaynaklanmaktadır. BuA gibi monomerler ile karşılaştırıldığında VAc'ın daha yüksek su çözünürlüğü PVAc'ın lateks partiküllerinin yüzeyine göç etmesine neden olur. Birçok monomerin pratik polimerizasyon sıcaklığından daha düşük T_g değerine sahip olması sebebiyle PVAc, termodinamik olarak en uygun pozisyonda göç edebilir. Bunun yanında Vandezande ve Rudin ters çekirdek kabuk prosesi kullanarak VAc merkezli çekirdek vinil-akrilik (kabuk) latekslerinin ürettiği bir metot açıklamışlardır. Bu metot polimerleşebilen yüzey aktif maddeler kullanılarak VAc/BuA kopolimer latekslerinin yapımını içermektedir. VAc monomeri sonra hidrofobik noniyonik başlatıcı kullanılarak lateks partikülü varlığında polimerleştirilir (Lovell vd. 1997).

VAc-BuAc kopolimerizasyonunda VAc'ın suda çözünürlüğü çok yüksek olduğu için polimerizasyonun başlangıç aşamasının su fazında başladığı kabul edilmektedir. (Erbil, 1995).

Bu sistemde, oligomerik radikallerin çökmesi belli bir seviyeyi geçene kadar sıvı fazda oluşan radikaller monomer katar. Çöken oligomerik radikaller ana partiküller haline gelmek adına emülgatör ve monomer adsorplayan küresel partiküller oluşturur. Bu sistemde emülgatör sıvı fazda partiküllerin kararlılığını sağlamaktadır. Diğer yandan, suda çözünürlüğü daha düşük olan BuAc monomerleri şişen monomer miselleri içersinde polimerizasyona katılır. Bu sistemde sıvı fazda oluşan radikaller şişen misellere girer ve monomer-şişen polimer partikülleri oluşturmak için polimerizasyona katılır. Her 100–1000 miselden yalnızca biri bir radikal yakalar ve polimer partikülü oluşur ve diğer komşu miseller monomerlerini vererek polimer partiküllerini oluşturur (Erbil, 1996).

Çekirdek-kabuk kopolimerleri “ince tabaka kromatografisi (TLC)” ve geçirgen elektron mikroskopisi (TEM) ile karakterize edilebilir. (Van der Hoff, 1985).

4.3.3. Emülsiyon Polimerlerinin Kullanım Alanları

Emülsiyon polimerizasyonu, ticari olarak önemli birçok polimerin eldesinde kullanılmaktadır. Birçok polimer, polimerizasyondan sonra dispersiyonlarından suyun uzaklaştırılmasıyla film haline getirilerek de kullanılır. Emülsiyon polimerleri başlıca yapıştırıcı, boya, kâğıt kaplama ve tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Emülsiyon polimerlerinin kullanım alanları genel hatları ile Çizelge 4.1’de verildi. Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere poli(vinil asetat), vinil asetat-ko-bütül akrilat, vinil asetat-ko-etil akrilat, stiren-butadien kauçuğu, poliakrilatlar, akrilonitril-butadien-stiren, butadien-akrilonitril vb. örnek olarak verilebilir.

Çizelge 4.1 Latekslerin Kullanım Alanları

Latekslerin Kullanım Alanları	
Boya Endüstrisi	Yapıştırıcı Endüstrisi
- Boya, vernik - Beton ve dolgu maddesi katkısı - Endüstriyel kaplama - Korozyon önleyiciler - Tahta kaplama, çatı kaplama - Isı yalıtımı	- Tahta tutkalları, mobilya laminasyonu için yapıştırıcı - Ambalaj ve laminasyon tutkalları - Toz halinde tutkal - Duvar, yer ve tavan kaplama malzemeleri için yapıştırıcı
Kâğıt Endüstrisi	Tekstil Endüstrisi
- Kâğıt kaplama için binder - Duvar kâğıtlarında	- Halı kaplamalarında - Tekstil kaplamalarında - Teknik tekstil ekipmanlarında - Basınç binderlerinde

Emülsiyon polimerlerinin yüzey uygulamalarında kullanımının; yüzeye uygulama ile yangın riskinin azaltılması, klasik uygulama işlemlerinde kullanılabilmesi, toksikliği azaltması ve çalışan güvenliği sağlaması, güvenli depolama imkânının olması, kolay temizlenebilmesi, parlaklık, sürtünme dayanıklılığı, sızdırmazlık ve filmin sararmaması gibi üstün yüzey özellikleri göstermeleri gibi avantajlarının yanı sıra, köpüklenmeye eğilim, kuruma için uzun zaman ve yüksek sıcaklık gerektirmesi, yeterli sıcaklık-nem dengesi ihtiyacı, kürlendikten sonra temizlenmesinin zor olması gibi dezavantajları vardır.

Poli(vinil asetat), vinil ester ailesinin bir üyesi olan sentetik bir polimerdir. VAc yapıştırıcıları genellikle yapıştırıcı, ambalaj, boya ve tekstil sanayinde kullanılmaktadır. VAc kopolimerleri plastik film, kâğıt ve metal yüzeyler gibi birbirine yapışması güç olan malzemelerin laminasyonunda güçlü yapışma sağlaması, su bazlı olması ve insan sağlığına zararlı olmaması gibi avantajları nedeniyle yapıştırıcı sanayindeki kullanımının yanı sıra ambalaj, tekstil, boya, mobilya, ayakkabı vb. sanayilerde de sıklıkla tercih edilmektedirler.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

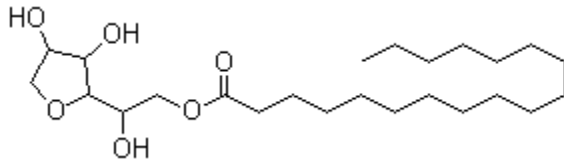
Potasyum Persülfat (PPS): Merck $K_2S_2O_8$ (% 98 saflıkta) termal başlatıcı olarak kullanıldı.

Vinil Asetat (VAc): Ticari saflıkta olup Elsan Elyaf A.Ş.'den temin edildi. Monomer herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

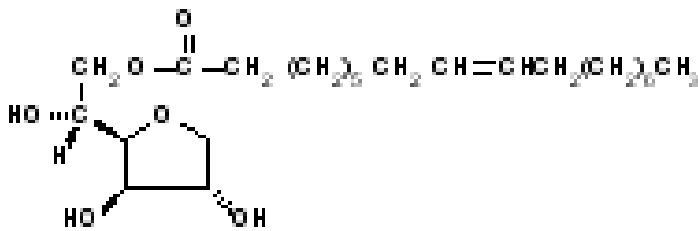
Bütil Akrilat (BuA): Ticari saflıkta olup Elsan Elyaf A.Ş.'den temin edildi. Monomer herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Oligomerik N-Metilol Akrilamid (NMA): Koruyucu kolloid olarak, oligomerik N-metilol akril amidin suda hazırlanan hacimce % 48lik çözeltisi herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı. Ticari saflıkta olup Elsan Elyaf A.Ş.'den temin edildi.

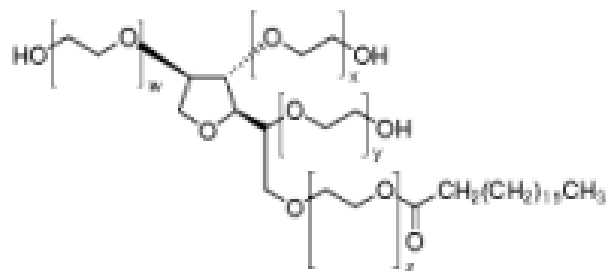
Span 60: HLB değeri 4.3 olan Dehymuls SMS 40037 kodlu Cognis ürünü, sorbitan monostearat noniyonik emülgatör olarak kullanıldı.



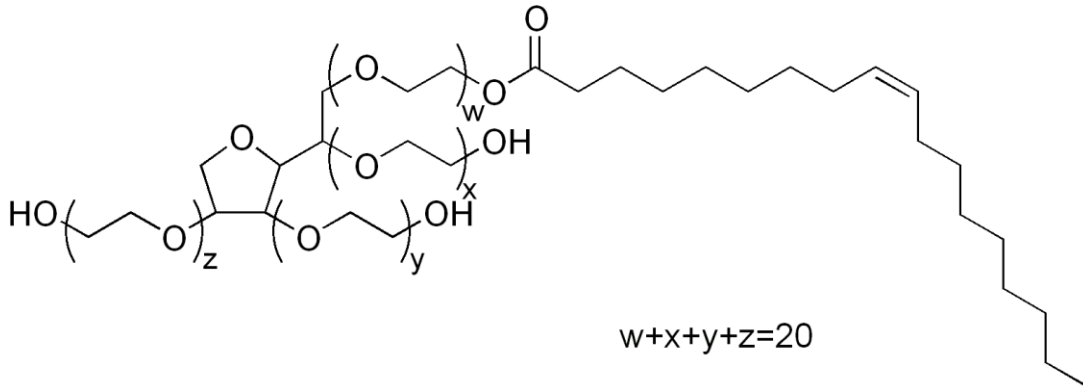
Span 80 : HLB değeri 4.7 olan Dehymuls SMO-TR 167159 kodlu Cognis ürünü, sorbitan monooleat noniyonik emülgatör olarak kullanıldı.



Tween 60 (Polisorbat 60): HLB değeri 15.7 olan Emülgün SMO 20, 208214 kodlu Cognis ürünü, poli(oksi etilen) (60) sorbitan monostearat noniyonik emülgatör olarak kullanıldı.



Tween 80 (Polisorbat 80) : HLB değeri 17.0 olan Emülgi N SMO 20, 208220 kodlu Cognis ürünü, poli(oksi etilen) (80) sorbitan monooleat noniyonik emülgatör olarak kullanıldı.



Sodyum Bikarbonat (NaHCO₃) : Merck ürünü olan NaHCO₃ (% 99.5 saflıkta) deneylerde polimerizasyon ortamının pH'ını ayarlamak için (pH=4-5) tampon olarak, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Nopco V 1497: Boysan A.Ş.'den sağlanan Nopco adıyla bilinen ticari ürün, köpük kesici olarak kullanıldı.

5.2. Kullanılan Cihazlar

Mekanik Karıştırıcı: Reaksiyon ortamının karıştırılması için IKA WERK marka RW20 model mekanik karıştırıcı kullanıldı.

Cam Reaktör: Çift cidarlı, su girişi ve çıkışı olan klasik cam reaktör kullanıldı. Reaktör kapağı 4 girişli tercih edildi; 1.girişe damlatma hunisi, 2.girişe mekanik karıştırıcı, 3.girişe geri soğutucu, 4.girişe ise termometre yerleştirildi.



Şekil 5.1 Cam reaktör (su çıkışı-girişi)

Termostatlı ve Sirkülatörlü Su Banyosu: Julabo Mc marka termostatlı su banyosu kullanılarak reaktöre sıcak ve soğuk su girişi sağlanarak reaksiyon ısısı $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle kontrol edildi.

Hassas Terazı: Tüm tartımlar 0,1 mg hassasiyete sahip Gec Avery marka dijital göstergeli terazide yapıldı.

Etüv: Katı madde tayinlerinde lateksin suyunun buharlaştırılması için $20-250^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ aralığında çalışan Heraus marka etüv kullanıldı.

Brookfield Viskozimetresi: Latekslerin orijinal viskozitesi DV-II model programlanabilen Brookfield viskozimetresi kullanılarak 1 nolu spindle ile 100 rpm ve 24°C de ölçüldü.



Şekil 5.2 Brookfield viskozimetresi

Zeta Sizer: Latekslerin tane boyutları ve yüzey yükleri Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer model tane boyutu ve zeta potansiyel cihazında belirlendi.

du Nouy Tensiyometre: Latekslerin yüzey gerilimleri, KSV marka 701 model du Nouy tensiyometre ve Pt halka kullanılarak 24°C de ölçüldü.



Şekil 5.3 du Nouy Tensiyometre

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): Film haline getirilmiş latekslerin camsı geçiş sıcaklıkları Perkin Elmer marka Pyris 6 model DSC ile ölçüldü.



Şekil 5.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre

Goniometre: Lameller üzerine kaplanan kopolimer filmlerin üzerine saf su damlatılarak oluşan değme açıları KSV marka CAM 200 model goniometre kullanılarak oda sıcaklığında ölçüldü.

Elektrometre: Oda sıcaklığında iki gün süreyle kurutulan lateks filmlerin iletkenlikleri Keitley 6517 B model elektrometre ve ölçüm hücresi kullanılarak oda sıcaklığında ölçüldü.

5.3 Deney Düzeneği

Reaktör Sistemi: Polimerizasyon reaksiyonu dört girişli kapağı bulunan 500 mLlik silindirik çift cidarlı cam reaktör kullanıldı.



Şekil 5.5 Emülsiyon polimerizasyonu deney düzeneği

- | | |
|-------------------------------|---|
| A Dört Girişli Reaktör | E Damlatma Hunisi |
| B Termometre | F Geri Soğutucu |
| C Mekanik Karıştırıcı | G Sirkülatörlü-Termostatlı Isıtıcı |
| D Teflon Karıştırıcı | |

Çizelge 5.1 Örnek Polimerizasyon Reçetesi

KİMYASALLAR	Ağırlıkça %	Toplam Miktar (g)
Vinil Asetat (VAc)	37.15	297.20
Bütil Akrilat (BuA)	6.56	52.48
Koruyucu Kolloid (Amol)	1.88	15.04
Emülgatör 1 (Span 60 veya Span 80)	1.80	14.4
Emülgatör 2 (Tween 60 veya Span 80)	1.80	14.4
Başlatıcı (PPS)	0.24	1.92
Sodyum bikarbonat (NaHCO_3)	0.12	0.96
Köpük önleyici (Nopco V-1497)	0.10	0.80
Saf su	50.35	402.0
Toplam	100.00	800.00

5.4 Deneysel Yöntem

Emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimer latekslerin sentezi için sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulandı:

- ✓ Emülgatör karışımının 2/3'ü reçetede belirlenen oranlara göre alındı.
- ✓ 25 mL su ayrıldıktan sonra kalan suyun yarısı, koruyucu koloidin tamamı ve monomer karışımı 30-40 dakika karıştırılarak damlatma hunisine alındı.
- ✓ Emülgatörün kalanı, suyun kalanı, NaHCO_3 ve Nopconun yarısı reaktöre konuldu.
- ✓ Reaktörün sıcaklığı, sirkülatörlü su banyosu yardımıyla 60°C 'ye çıkarıldı ve reaktör bileşimi karıştırılmaya başlandı.
- ✓ Sıcaklık 70°C 'ye çıkarıldı. Başlatıcı yedi eşit miktara bölündü; ilk kısmı başlangıçta verildi ve kalanı her 30 dakikada bir reaktöre eklendi.
- ✓ Monomer karışımının tamamı bittikten sonra kalan başlatıcı ve köpük kesicinin kalan yarısı da reaktöre eklenerek sıcaklık 85°C 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 40 dakika daha karıştırıldıktan sonra soğutma işlemine geçildi ve lateks reaktörden cam şişelere alındı.

5.4.1. Latekslerin Sentezi

Tüm polimerizasyonlarda karıştırma hızı 300 rpm, sıcaklığı $70 \pm 2^\circ\text{C}$ ve toplam polimerizasyon süresi 3.5 saat olarak belirlendi. Bu parametrelerin ideal bir kinetik mekanizma için sabit tutulmaları gerekmektedir. Değişen şartlar, polimerizasyon hızını etkileyerek elde edilen ürünlerin moleküler ve kolloidal özelliklerinde farklılıklar meydana getirmektedir (Erbil,2000).

Emülsiyon polimerizasyonunda proses tipinin (kesikli, yarı kesikli, sürekli) seçimi; özellikle farklı reaktivlik oranlarına ve suda çok farklı çözünürlük değerlerine sahip olan monomerlerin bulunduğu bir kopolimerizasyon sisteminde, kopolimer kompozisyonunun homojenliğini, kopolimerin moleküler, yüzey ve kolloidal özelliklerini, buna bağlı olarak fiziksel ve mekanik davranışlarını belirler. VAc-ko-BuA latekslerinin sentezinde, kopolimerin homojenliğini arttırmak için yaygın olarak yarı-kesikli yöntem kullanılır (Chujo,1969; El-Aasser, 1981).

VAc monomeri, asidik veya bazik polimerizasyonlarında kolayca hidroliz olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda, VAc'ın sulu reaksiyon ortamında ve $\text{pH} = 4.44$ değerinde hidroliz olma hızının en düşük olduğu bulunmuştur (Sharma,1970). Bu nedenle yapılan çalışmada, reaksiyon ortamının $\text{pH}'1$, yeterli miktarda NaHCO_3 'ın ilavesiyle 4.50'de tutuldu.

Polimerizasyon başlatıcısı olarak suda çözünen, termal olarak parçalandığında radikal oluşturabilen ve VAc monomeri içinde çözünmeyen potasyum persülfat, $K_2S_2O_8$ kullanıldı. Emülsiyon polimerizasyonlarında potasyum persülfat gibi iyonik başlatıcılar kullanıldığında, bu başlatıcıların reaksiyon ortamındaki konsantrasyonunun değişmesi polimerizasyon hızını, sulu ortamın iyonik şiddeti ve bunlara bağlı olarak latekslerin özelliklerini etkileyeceğinden tüm polimerizasyonlar sabit başlatıcı konsantrasyonunda gerçekleştirildi.

Emülsiyon polimerizasyonu ile VAc esaslı latekslerin sentezinde en önemli unsurlardan biri de uygun koruyucu kolloid seçimidir. Bu çalışmada önceki çalışmalardan elde edilen olumlu sonuçlar dikkate alınarak oligomerik N-metilol akrilamid (NMA) kullanıldı.

Yarı-kesikli emülsiyon proseslerinde farklı suda çözünürlüğe ve farklı reaktivite derecesine sahip monomerler kullanıldığında tanecik çekirdeklenmesinin baskın olarak sulu fazda gerçekleştiği kabul edilmektedir. Taneciğin büyümesi çoğunlukla küçük boyutlu taneciklerin veya büyük tanecik boyutunda düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin birleşmesiyle gerçekleşirken monomerin tanecik içine difüzyonu ve tanecik içindeki polimerizasyon çok düşük derecededir. Polimerizasyonun monomerden yoksun olarak gerçekleşmesi, tanecik içindeki kopolimer bileşimini homojen yapmaktadır. Bu polimerizasyon mekanizmasındaki farklılığa bağlı olarak lateks özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir (El-Aasser, 1981; Erbil, 1996). Bu konuda yukarıda verilen literatür bilgileri dikkate alınarak, suda farklı çözünürlüğe (VAc: % 2.5, BuA: % 0.2) ve farklı reaktivite oranına (r_{VAc} : 0.04; r_{BuA} : 5.5) sahip VAc ve BuA monomerlerinin emülsiyon kopolimerizasyonu sabit monomer oranında (85:15 VAc:BuA) gerçekleştirildi.

Polimerizasyonlarda; suda çözünebilen, farklı HLB değerlerine sahip iki non-iyonik emülgatör serisinden toplam dört farklı emülgatör -Span 60, Span 80, Tween 60 ve Tween 80 seçildi. Polimerizasyonlarda Tween 60 ve Tween 80 (poli(oksi etilen) sorbitan monostearat ve poli(oksi etilen) sorbitan monooleat), Span 60 ve Span 80 (sorbitan monostearat ve sorbitan monooleat) CMC'lerinin üzerindeki konsantrasyonlarda kullanıldı. Emülgatör çifti ve bileşimin değişmesi, emülgatörün HLB değerini ve CMC'ni etkileyeceğinden, latekslerin fiziksel özelliklerinde farklılık meydana getirmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda noniyonik emülgatör karışımlarının farklı bileşimlerde kullanımı da sentezlenen latekslere farklı özellikler kazandırarak, özellikle viskozite ve tane boyutu gibi latekslerin en temel koloidal karakterinde değişiklikler yaratmıştır. Latekslerin koloidal kararlılığı, polimerizasyon hızı, tane boyutu, viskozite ve yüzey gerilim emülgatörün oluşturduğu zincir uzunluğunun ve emülgatör

bileşiminin birer fonksiyonu olduğundan, polimerizasyonlar toplam emülgatör konsantrasyonu sabit tutularak gerçekleştirildi. Bu çalışmada; suda iyi çözünürlüğe sahip ve düşük lateks viskozitesi sağlayabilen Span 60, Span 80, Tween 60 ve Tween 80 emülgatörlerinin farklı çiftleri ve % bileşimleri ile emülsiyon kopolimerizasyonlarında koloidal kararlılığın sağlanması, böylelikle hazırlanacak su bazlı VAc-akrilik latekslerin endüstriyel kullanımı için farklı alternatiflerin sunulması amaçlandı.

HLB değeri, emülgatör kompozisyonu ve emülgatör bileşiminin emülsiyon polimerlerinin koloidal, fizikokimyasal, yüzey, film oluşturma ve termal özellikleri üzerine etkileri incelendi. Bu amaçla orijinal kopolimer latekslerin pratik katı madde miktarı, % dönüşümü, Brookfield viskozitesi, tane boyutu, yüzey gerilimi, yüzey yükleri ölçüldü. Latekslerden hazırlanan filmlerin ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g), film-su değme açısı, film oluşturma ve elektriksel iletkenlik özellikleri araştırıldı. Sentezlenen orijinal latekslerde; kararlı emülsiyon oluşumu ve süresinin değişen HLB değerinden etkilenmesi araştırıldı. Bu latekslerden hazırlanan filmlerin de sentezde kullanılan emülgatörlerin HLB değerinden nasıl etkilendikleri ve hangi HLB değeri, emülgatör kompozisyonu ve bileşiminin endüstriyel uygulamalara daha uygun olabileceği de bütün sonuçlar dikkate alınarak karşılaştırmalı olarak ele alındı ve bulunan sonuçlar bu açılarından da değerlendirildi.

5.4.2 Latekslerin Karakterizasyonu

5.4.2.1. Emülsiyon Polimerlerinin Koloidal ve Fizikokimyasal Karakterizasyonu

5.4.2.1.1. Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi

Emülsiyon polimerizasyonu sonucu elde edilen latekslerin deneysel (pratik) katı madde miktarlarının belirlenmesi için; alüminyum folyodan yapılmış darası belirli küçük kaplar içerisine, yaklaşık 1g lateks tartıldı (m_1). Kaplar etüvde $105 \pm 2^\circ\text{C}$ de 2 saat bekletildi. Polimerin yapısındaki suyun tamamı buharlaştırıldı. Kaplar desikatöre alınıp oda sıcaklığına geldikten sonra tekrar tartım alındı (m_2) ve Eşitlik 5.1 kullanılarak katı madde miktarı deneysel olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Katı madde (KM)} = 100 * (m_2 / m_1) \quad (5.1)$$

m_1 = Başlangıçta tartılan lateksin kütlesi (g)

m_2 = Kurutulduktan sonra lateksin kütlesi (g)

Hesaplanan katı madde miktarları % de dönüşümün belirlenmesinde kullanıldı. Deneyler sonunda elde edilen 10 adet VAC-ko-BuA lateksinin teorik katı madde miktarı % 47.88 , deneysel katı madde miktarları ise % 29.30 – 45.99 arasında bulundu.

5.4.2.1.2. Dönüşümün Belirlenmesi

Dönüşümün belirlenebilmesi için önce teorik katı madde miktarı Eşitlik 5.2’den yararlanılarak;

Teorik Katı Madde Miktarı (TKM) = Monomer %si + Koruyucu Kolloid miktarı x % 0.95 + Emülgatör miktarı x % 0.76 + Başlatıcı %si + NaHCO₃ %si , TKM = % 47.88 hesaplandı.

$$\%Dönüşüm = (KM/TKM) \times 100 \quad (5.2)$$

Elde edilen latekslerin % dönüşümleri 58.60 - 91.97 aralığında bulundu.

5.4.2.1.3. Latekslerin Orijinal Viskozitelerinin Belirlenmesi

Latekslerin viskoziteleri DV-II model programlanabilen Brookfield viskozimetresi ile 24⁰C’ de 1 numaralı spindle ile 100 rpm de ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 5.2’de verildi.

Çizelge 5.2 Latekslerin Brookfield viskozitesi üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi

Emülgatör Çifti	Bileşim (%)	HLB	Viskozite (cP)
Span – 60 Tween – 60	10 / 90	14.56	45.92
Span – 60 Tween – 60	15 / 85	13.99	41.87
Span – 60 Tween – 60	20 / 80	13.42	38.17
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	21.46
Span – 60 Tween – 80	15 / 85	15.095	46.36
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	98.94
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	38.47
Span – 80 Tween – 80	15 / 85	15.155	39.63
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	40.35
Span – 80 Tween – 80	25 / 75	13.93	44.38

5.4.2.1.4. Latekslerin Tane Boyutları ve Tane Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi

Latekslerin tane boyutları ve tane boyut dağılımları Brookhaven Zetapuls 90 Particle Size Analyzer ile belirlendi. Lazer ışınlarının emülsiyon polimerinden geçerek tarama yapabilmesi için, ölçümler latekslerin hacimce % 0.1 konsantrasyona seyreltilmesiyle yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.3'te verildi.

Çizelge 5.3 Latekslerin tane boyutu ve tane boyut dağılımları üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi

Emülgatör Çifti	Bileşim (%)	HLB	Viskozite (cP)	Tane Boyutu (nm)	Tane Boyutu Dağılımı
Span – 60 Tween – 60	10 / 90	14.56	45.92	325.8	0.171
Span – 60 Tween – 60	15 / 85	13.99	41.87	319.3	0.090
Span – 60 Tween – 60	20 / 80	13.42	38.17	313.8	0.440
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	21.46	394.3	0.053
Span – 60 Tween – 80	15 / 85	15.095	46.36	280.2	0.081
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	98.94	240.9	0.197
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	38.47	367.8	0.096
Span – 80 Tween – 80	15 / 85	15.155	39.63	279.0	0.059
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	40.35	291.1	0.063
Span – 80 Tween – 80	25 / 75	13.93	44.38	287.2	0.180

5.4.2.1.5. Latekslerin Yüzey Yüklerinin Belirlenmesi

Latekslerin yüzey yükleri de Brookhaven Zetapuls 90 ile belirlendi. Sonuçlar Çizelge 5.4'te verildi.

Çizelge 5.4 Latekslerin yüzey yükleri üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi

Emülgatör Çifti	Bileşim (%)	HLB	Zeta Potansiyel
Span – 60 Tween – 60	10 / 90	14.56	26.56
Span – 60 Tween – 60	15 / 85	13.99	22.09
Span – 60 Tween – 60	20 / 80	13.42	21.36
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	3.72
Span – 60 Tween – 80	15 / 85	15.095	14.57
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	25.47
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	21.51
Span – 80 Tween – 80	15 / 85	15.155	22.67
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	24.61
Span – 80 Tween – 80	25 / 75	13.93	27.79

5.4.2.1.6. Latekslerin Yüzey Geriliminin Belirlenmesi

Orijinal kopolimer latekslerin havaya karşı yüzey gerilimleri KSV marka Sigma 701 model du Nouy Tensiyometresinde halka koparılma metodu kullanılarak platin halka ile 26⁰C'de belirlendi. Sonuçlar Çizelge 5.5'te verildi.

Çizelge 5.5 Latekslerin yüzey gerilimi üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi

Emülgatör Çifti	Bileşim (%)	HLB	Yüzey Gerilim (mN/m)
Span – 60 Tween – 60	10 / 90	14.56	38.163
Span – 60 Tween – 60	15 / 85	13.99	37.018
Span – 60 Tween – 60	20 / 80	13.42	36.714
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	39.523
Span – 60 Tween – 80	15 / 85	15.095	38.775
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	37.541
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	36.380
Span – 80 Tween – 80	15 / 85	15.155	37.178
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	37.544
Span – 80 Tween – 80	25 / 75	13.93	38.009

5.4.2.1.7. Latekslerin Koloidal Kararlılıklarının Belirlenmesi

Sentezlenen lateksler oda sıcaklığında tutuldu ve belirli aralıklarla emülsiyonların durumu kontrol edildi. Faz ayrımı, kütleleşme ve çökme oluşumları izlendi.

5.4.3. Lateks Filmlerin Karakterizasyonu

5.4.3.1. Film Oluşumu (Film Haline Gelebilme) ve Geçirgenlik

Lateks filmler, petri kaplarına yaklaşık 1.5 mm kalınlığında dökülen latekslerin kirlenmemesi için uygun şekilde saklanarak tam kurumanın sağlanması amacıyla oda sıcaklığında iki gün süreyle kurutulmasıyla hazırlandı. Elde edilen tüm filmlerin geçirgen (transparan) olduğu belirlendi.

5.4.3.2. Camsı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Orjinal lateksler cam yüzeyler üzerinde oda sıcaklığında iki gün süreyle kurutuldu. Film haline getirilmiş latekslerin camsı geçiş sıcaklıkları Perkin Elmer marka Pyris 6 model DSC ile ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 5.6’da verildi.

Çizelge 5.6 Latekslerin T_g ’leri üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi

Emülgatör Çifti	Bileşim (%)	HLB	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Span – 60 Tween – 60	10 / 90	14.56	18.12
Span – 60 Tween – 60	15 / 85	13.99	19.21
Span – 60 Tween – 60	20 / 80	13.42	19.26
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	19.83
Span – 60 Tween – 80	15 / 85	15.095	20.98
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	22.82
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	16.37
Span – 80 Tween – 80	15 / 85	15.155	17.41
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	18.67
Span – 80 Tween – 80	25 / 75	13.93	20.02

5.4.3.3. Elektriksel İletkenliklerin Belirlenmesi

Lateks filmlerin yüzey dayanımı, Keithley marka 6517 B model elektrometre ve yaklaşık 5 cm dairesel örnek koyma yüzeyine sahip standart ölçüm hücresi kullanılarak oda sıcaklığında ölçüldü. Ölçüm hücresine yerleştirilen lateks filmlere farklı gerilim ve voltaj uygulanarak optimal koşullar belirlendi. 100 volt 20 μA olarak belirlenen koşullarda filmlerin dirençleri ölçüldü.

Elektriksel iletkenlikler ise,

$$\sigma = 1/R$$

eşitliğinden yararlanılarak hesaplandı. Bu eşitlikte; σ S/cm cinsinden iletkenlik, R ise Ω cinsinden yüzey dayanımını (direnç) göstermektedir. Sonuçlar Çizelge 5.8’de verildi.

Çizelge 5.7 Lateks filmlerin elektriksel iletkenlikleri üzerine emülgatör bileşimi, emülgatör çifti ve HLB değerinin etkisi

Emülgatör Çifti	Bileşim (%)	HLB	Elektriksel İletkenlik 10^8 (S/cm)
Span – 60 Tween – 60	10 / 90	14.56	2.755
Span – 60 Tween – 60	15 / 85	13.99	2.262
Span – 60 Tween – 60	20 / 80	13.42	Ölçülemedi
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	0.405
Span – 60 Tween – 80	15 / 85	15.095	0.099
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	2.786
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	0.483
Span – 80 Tween – 80	15 / 85	15.155	1.075
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	0.481
Span – 80 Tween – 80	25 / 75	13.93	Ölçülemedi

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Su bazlı kopolimer latekslerin ve bu latekslerden hazırlanan filmlerin özellikleri; emülsiyon polimerlerinin sentezinde kullanılan;

- 1- Emülgatör çifti,
- 2- Değişen emülgatör bileşimi (toplam emülgatör miktarı sabit tutularak),
- 3- Emülgatörlerin toplam HLB değerine,

bağlı olarak toplam üç başlık altında araştırıldı. Orijinal latekslerin katı madde miktarı, dönüşüm %si, Brookfield viskozitesi, tane boyutu ve tane boyut dağılımı, yüzey yükü ve yüzey gerilim özellikleri, bu latekslerden hazırlanan filmlerin ise film haline gelebilme, camsı geçiş sıcaklığı, film üzerine saf su damlatılarak elde edilen değme açısı ve elektriksel iletkenlik özellikleri incelendi.

6.1. HLB Değerinin Koloidal Özellikler Üzerine Etkileri

6.1.1. Latekslerin Katı Madde Miktarı ve Dönüşüm %si Üzerine Emülgatör Türü, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi

Sentezlenen 10 lateksin teorik katı madde miktarı % 47,88 olarak sabit tutuldu. Her bir grup çalışma için gravimetrik yöntemle bulunan pratik katı madde miktarları % 29,30-45,99 arasında değişti. Bu sonuçlara göre Span 60-Tween 60 emülgatör çiftindeki latekslerin deneysel katı madde miktarları diğer iki serideki latekslere daha fazladır. Span 60-Tween 60 çifti ile yapılan polimerizasyonlarda HLB değerleri 14.56 ile 13.42 arasında değiştiğinden diğer iki seriye göre en düşük HLB değerine sahiptir. Bu seri içinde emülgatör bileşimi 10:90, 15:85 ve 20:80 Span 60:Tween 60 olmak üzere değiştirildi. Bu ilk seride gerek HLB gerekse emülgatör bileşiminin değişmesi dönüşümü çok fazla etkilemedi ve dönüşüm %84.60 ile %91.97 değerleri arasında bulundu.

VAc ve BuA monomerleri depolama şartları ve saklama süresine bağlı olarak 3 ppm-300 ppm arasında değişen miktarlarda inhibitör içermektedir (Erbil,2000). Reaksiyonda polimerizasyonu engelleyici bu maddelerin dışında persülfat, başlatıcının asidik ortamdaki parçalanma hızının artmasının da dönüşümü etkilediği bilinmektedir. APS ve NMA varlığında ve asidik ortamda; emülgatör bileşimleri-sistemi ve sistemin toplam HLB değeri değiştirilerek gerçekleştirilen kopolimerizasyonlarda, teorik ve deneysel katı madde miktarlarından hesaplanan dönüşüm

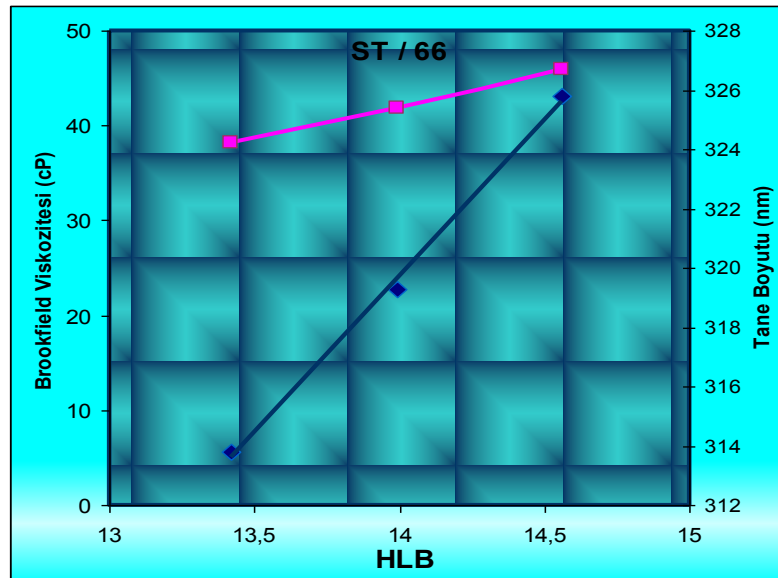
değerlerinin 3.5 saatlik reaksiyon süresinde % 56.00 ile % 91.97 arasında değiştiği bulundu.

6.1.2. Latekslerin Brookfield Viskozitesi, Tane Boyutu ve Tane Boyut Dağılımı Üzerine Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi

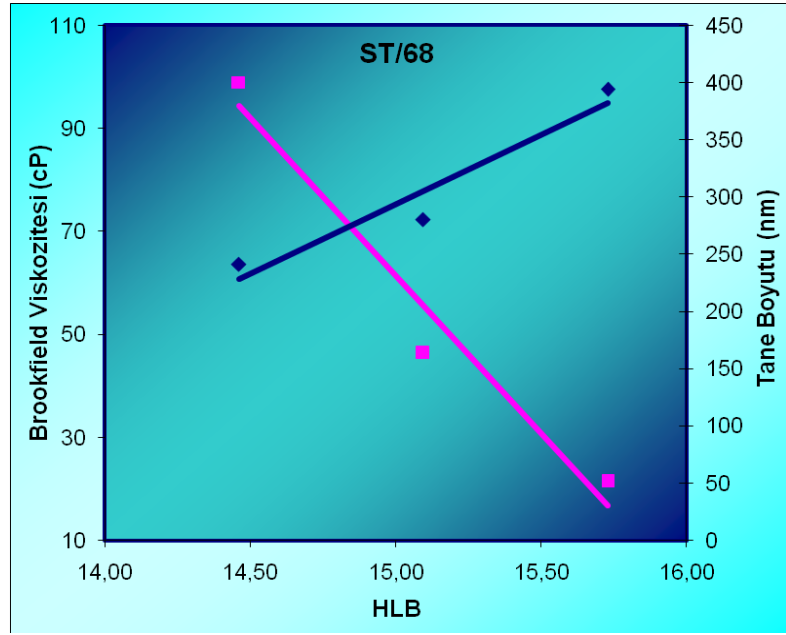
Su bazlı emülsiyon polimerlerinin özellikleri üzerine emülgatör çifti, emülgatör bileşimi ve HLB değerinin etkisinin incelenmesi için emülgatör çiftleri Span 60-Tween 60, Span 60-Tween 80 ve Span 80-Tween 80 olmak üzere üç farklı yapıda kullanıldı. Bu etkinin daha belirgin olarak ortaya çıkarılması amacıyla seçilen her bir emülgatör çiftinde Span :Tween emülgatör bileşimi kütlece 10:90, 15:85 ve 20:80 olarak seçildi. Kararlı emülsiyon oluşumunda HLB değerinin alt sınırının kesinleştirilmesi için Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için ayrıca 25:75 emülgatör bileşimi ile de emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirildi. Bütün polimerizasyonlarda termal başlatıcı olarak PPS kullanılarak sentezlenen 10 lateksin özellikleri üzerine olası başlatıcı etkisi ortadan kaldırıldı. Elde edilen veriler üç başlık altında toplandı.

a) HLB Etkisi:

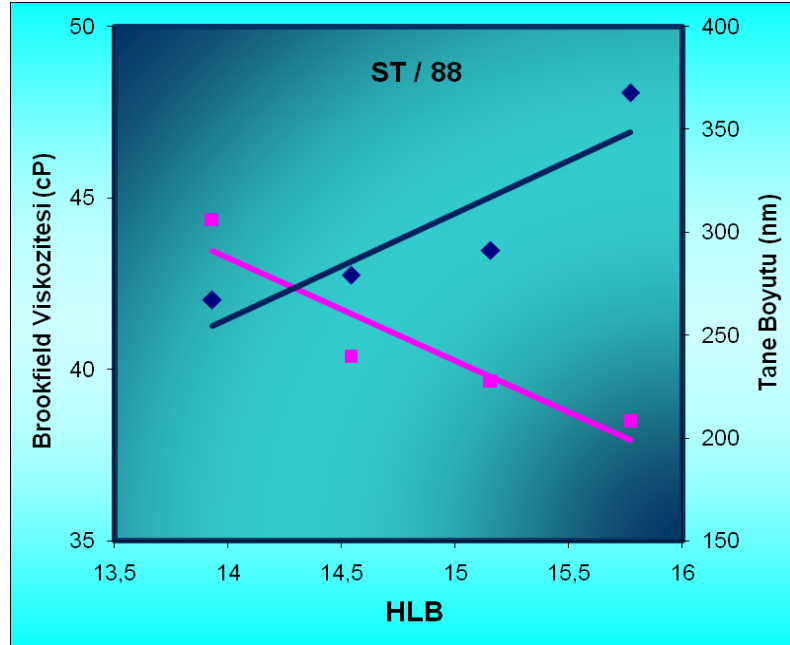
Bu bölümde, emülgatör çifti değiştirilerek oluşturulan farklı HLB değerlerinin kopolimer latekslerin viskozite ve tane boyutu üzerine etkileri Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3 de verildi. Son olarak da Şekil 6.4 de her bir emülgatör çifti için HLB değeri sabit (yaklaşık olarak aynı) tutularak yapılan lateks çalışmalarının sonuçlarından oluşturulan bir seri için viskozite ve tane boyutu sonuçları verildi.



Şekil 6.1 Span 60:Tween 60 emülgatör çifti için HLB değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (◆) üzerine etkisi



Şekil 6.2 Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi

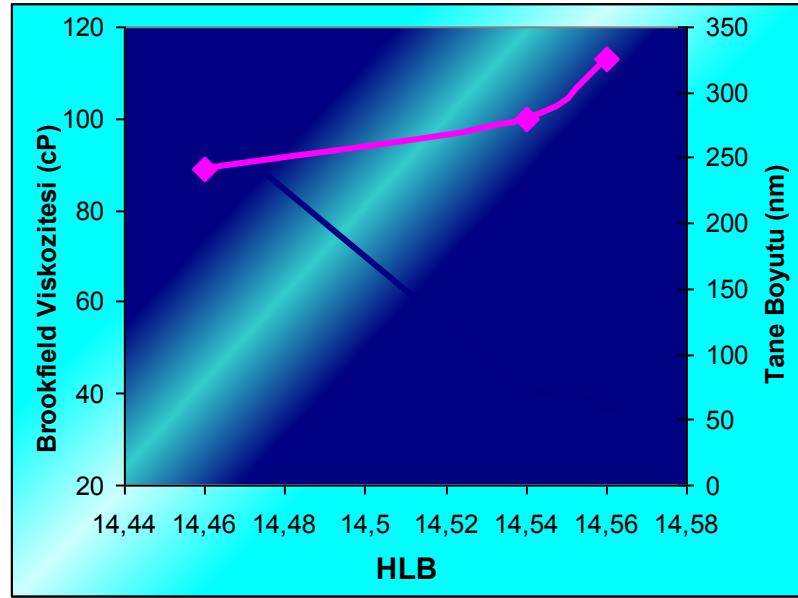


Şekil 6.3 Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi

Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3 den her bir emülgatör çiftinde toplam HLB değeri arttıkça Brookfield viskozitesinde azalma ve partikül büyüklüğünde artma gözlemlendi. Her üç seride de elde edilen latekslerin dar tane boyut dağılımına sahip olduğu belirlendi. Bu sonuçlar; PPS

varlığında farklı emülgatör çifti ve farklı HLB değerlerinde emülgatör kullanılarak sentezlenen latekslerde hidrofobikliğin (HLB değeri düşük emülgatör yüzdesinin) azalmasıyla kararlı hale gelen kopolimer latekslerin yüzey alanının azaldığını ve tane boyutunun arttığını, viskozitenin de azaldığını gösterdi.

Span 60:Tween 60 (1), Span 60:Tween 80 (2) ve Span 80:Tween 80 (3) emülgatör çiftleri ile yapılan sentez çalışmalarından HLB değeri ~14.5 olan üç lateks belirlenerek bu latekslerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu sonuçları Şekil 6.4 de verildi. Bu çalışmalarda, HLB değerinin etkisi en aza indirilerek lateks sentezinde kullanılan emülgatör bileşimi ve emülgatör çiftinin etkileri daha açık olarak belirlenmesi amaçlandı. Çünkü Span 60:Tween 60 çiftinde 10:90 emülgatör bileşimi için $HLB=14.56$, Span 80:Tween 80 çiftinde 20:80 emülgatör bileşimi için $HLB=14.54$ ve Span 60:Tween 80 çiftinde de 20:80 emülgatör bileşimi için $HLB=14.46$ olarak hesaplandı ve bu üç lateksin sonuçları karşılaştırıldı. Sadece noniyonik emülgatör karışımları kullanılarak hazırlanacak kararlı VAc-ko-BuA latekslerin sentezi için HLB değerinin alt sınırı 14.5 olarak belirlendi.



Şekil 6.4. HLB sabit tutularak değişen emülgatör bileşimi ve emülgatör çifti ile hazırlanan latekslerin Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (-♦-) değişimi

Viskozite ölçümleri, latekslerin reolojik ve akışkan özelliklerini belirleyerek, latekslerin endüstriyel uygulamalarıyla doğrudan ilişkilidir. French, Brookfield viskozimetresi ile yaptığı çalışmalar doğrultusunda sabit katı madde miktarına sahip latekslerin viskozitelerinin tane

boyutuyla değiştiğini ve genelde azalan ortalama tane boyutunun viskoziteyi arttırdığını ortaya koymuştur. Lateksler için ortalama tane boyutu azaldığında, polimer taneciklerinin toplam yüzey alanı artar. Latekslerin viskozitesindeki artış da, toplam yüzey alanındaki bu artıştan kaynaklanmaktadır (French, 1958). Dar tane boyu dağılımına sahip latekslerde tanecik boyutu arttığında, komşu taneciklerin yüzeyleri arasındaki ortalama uzaklık artar. Böylece, polimer taneciklerinin diğer taneciklerle etkileşimi azalır ve buna bağlı olarak lateksin viskozitesi azalır (Erbil, 2000). VAc-ko-BuA sistemi için benzer sonuçlar pek çok araştırıcı tarafından da bulunmuştur (Mısra vd., 1979; Vijayendran vd., 1981; Erbil, 2000; Lazaridis vd., 2001; Saraç vd., 2003; Saraç 2004a; Saraç vd., 2006; Kahraman ve Saraç, 2007).

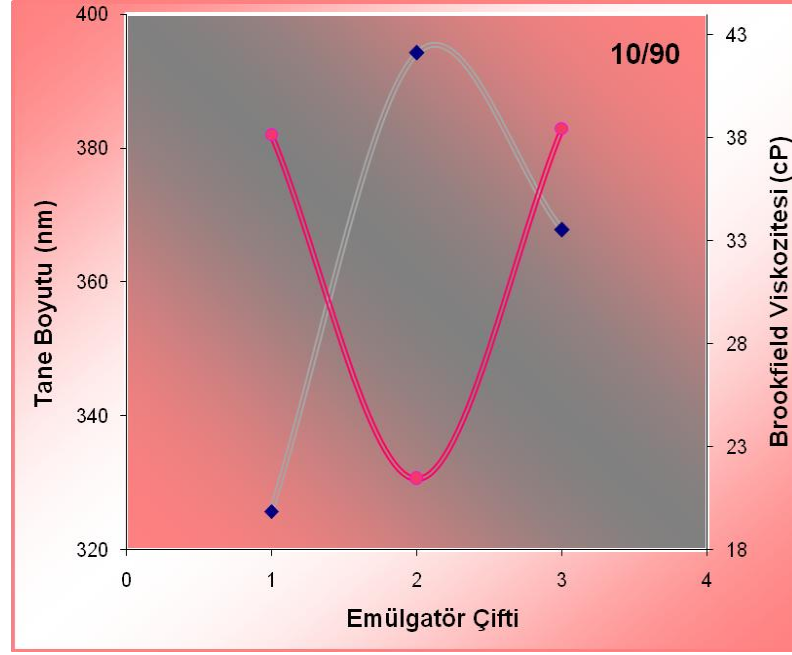
b) Emülgatör iftinin Etkisi:

Span 60:Tween 60 (I), Span 60:Tween 80 (2) ve Span 80:Tween 80 (3) emülgatör çiftleri ile yapılan sentez çalışmalarında her bir emülgatör çifti için emülgatör bileşimi 10:90 (I), 15:85 (II) ve 20:80 (III) olarak değiştirildi. Her bir emülgatör çiftinde üç farklı emülgatör bileşimi kullanılarak sentezlenen latekslerin HLB değerleri arttıa Brookfield viskozitesinde azalma buna karşılık partikül büyüklüğünde artma gözlendi.

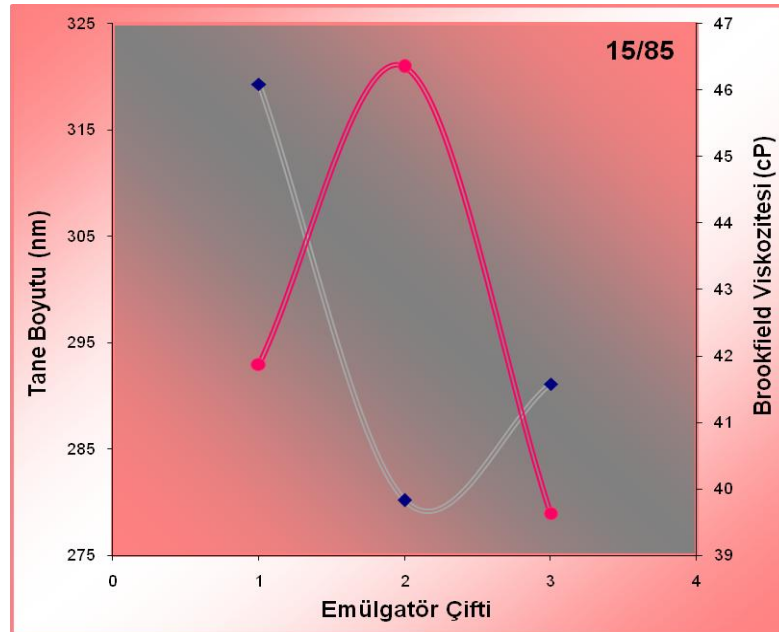
Sadece noniyonik emülgatörler varlığında sentezlenen VAc homopolimer ve kopolimerlerinde tane boyutu 300 nm'den küçük olmamakta ve geniş tane boyut dağılımlı lateksler elde edilmektedir (Saraç, 1998). Ancak bu çalışmada üç noniyonik emlgatrden oluşturulan üç farklı noniyonik emülgatör çifti kullanılarak tane boyutu 300 nm'nin oldukça altına düşürülmüş ve kararlı emülsiyonlar oluşturulmuştur. Tween 80'in belirli bir miktarının sisteme eklenmesi ile lateks partiküllerinin sayısı belirgin bir şekilde azalır, buna karşılık aynı emülgatör çiftinde Tween 80'in emülgatör bileşimi arttıa üretilen lateksin partikül boyutu da artar. Bu etki Tween 80 ile gerçekleştirilen 2. ve 3. emülgatör çiftlerinde gözlendi ve bu iki emülgatör çiftinin ilk emülgatör çiftine göre daha stabil olduğu ve kolloidal kararlılıklarının da daha iyi olduğu belirlendi. Bu iki seride HLB de daha dar aralıktadır değişti. 3. emülgatör çiftinde diğer iki emülgatör çiftine göre en yüksek HLB değerleri ile kopolimerler elde edildi ve bundan dolayı en kararlı VAc-ko-BuA lateksleri bu seride elde edildi. 3. emülgatör çiftinde Span 80'in emülgatör karışımında bulunması ve % bileşiminin artması ile çökme işlemi geciktirildi. Böylelikle lateks partiküllerinin sayısı önemli ölçüde arttı ve yarı-sürekli prosesle hazırlanan VAc-ko-BuA latekslerinin son partikül boyutu azaldı.

c) Değişen Emülgatör Bileşiminin Etkisi:

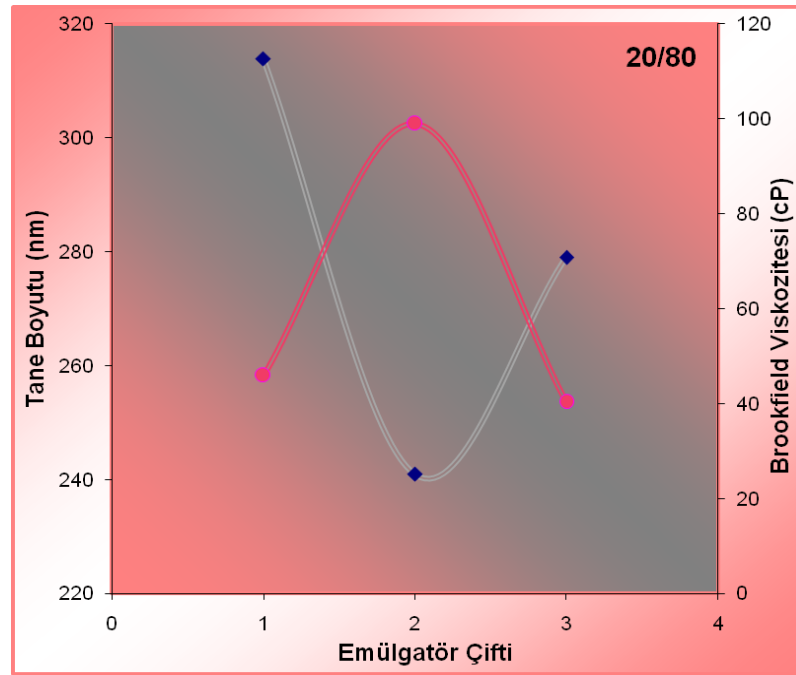
Her bir emülgatör çifti için emülgatör bileşimi 10:90 (I), 15:85 (II) ve 20:80 (III) olarak değiştirilerek hazırlanan latekslerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu değişimleri Şekil 6.5, Şekil 6.6 ve Şekil 6.7 de verildi.



Şekil 6.5 10:90 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi



Şekil 6.6 15:85 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (_■_) ve tane boyutu (-◆-) üzerine etkisi



Şekil 6.7 20:80 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin Brookfield viskozitesi (■) ve tane boyutu (◆) üzerine etkisi

Aynı emülgatör bileşimi farklı emülgatör çifti kullanılarak hazırlanan VAc-ko-BuA latekslerinin Brookfield viskoziteleri, emülgatör çiftlerinde ikinci noniyonik emülgatörün Tween 60'dan Tween 80'e değişmesi ile kısmen arttı, bu bileşimde HLB emülgatör çiftlerinin değişimine bağlı olarak 14.56 ile 15.77 arasında değişti. Buna karşılık tane boyutu ve tane boyutu dağılımında da artma belirlendi. Bu monomer sisteminde sadece noniyonik emülgatör kullanıldığı ve sorbitan veya poli(oksi etilen), PEO) birimlerine bağlı grupların zincir uzunluğundaki artma ile herbir emülgatör çiftinde emülgatör bileşimi 10:90 dan 20:80'e değiştikçe HLB değeri azalmakta ve bu değişime paralel olarak herbir seri içinde de tane boyutu düzenli azaltılmaktadır. Ortalama tane boyutu da 240.9 nm'e kadar azalmaktadır.

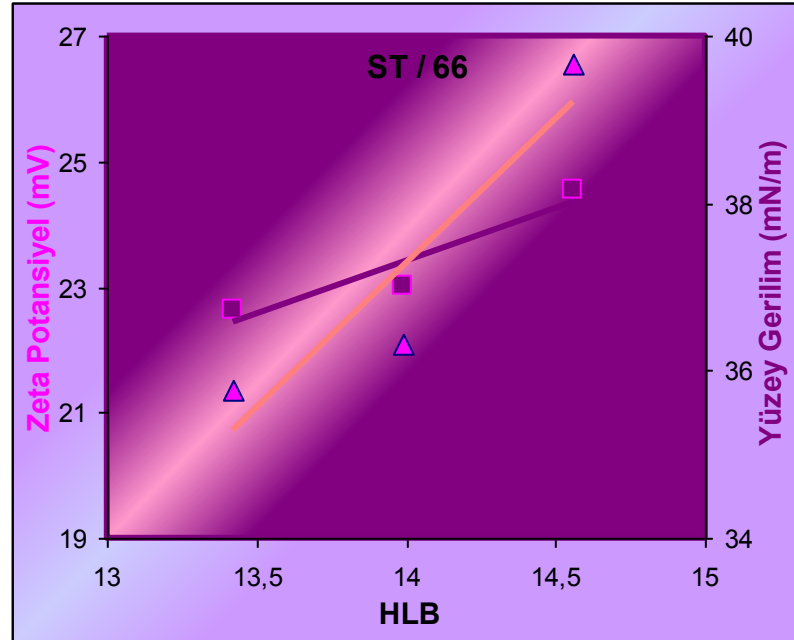
VAc polimerizasyonlarında tane boyutunun azaltılması ve kararlılığın da artırılması için genellikle anyonik emülgatörler ilave edilir. Bu tez çalışmasında, bu iki etki sadece noniyonik emülgatörler kullanılarak gerçekleştirip gerçekleştirilemeyeceği de araştırıldı. Partikül yüzeyine emülgatör adsorpsiyonu, polimer yüzeyinin polaritesinin artması ile azalır. Dispersiyonunun artması, polar, yönlendirilmiş ve hidrojen bağlarının etkileşimlerine bağlı olarak emülgatör molekülleri polimer-sıvı ara yüzeyinde adsorplanır. Emülgatör molekülleri, molekülün polar kısmında daha büyük bir etkileşim olması sonucu iki boyutlu düzenlenebilir. Böylelikle daha az miktarda emülgatör poli(VAc) yüzeyinin oluşumu için harcanabilir ki bu durum toplam yüzey

alanının artmasına ve partikül boyutunun azalmasına yardım eder (Lovell, vd., 1997; Erbil, 2000; Chen, 1997; Chern, vd., 1997). Viskozitesi çok yüksek olmayan, düşük tane boyutlu ve dar tane boyut dağılımlı VAc-ko-BuA latekslerin hazırlanması için noniyonik emülgatör karışımları yeterlidir. Özellikle son yıllarda latekslerin kullanımlarında viskozitenin artırılması aranan bir özellik olmaktan çıkmış düşük viskozite ve düşük tane boyutlu latekslerin sentezi giderek popüler hale gelmiştir.

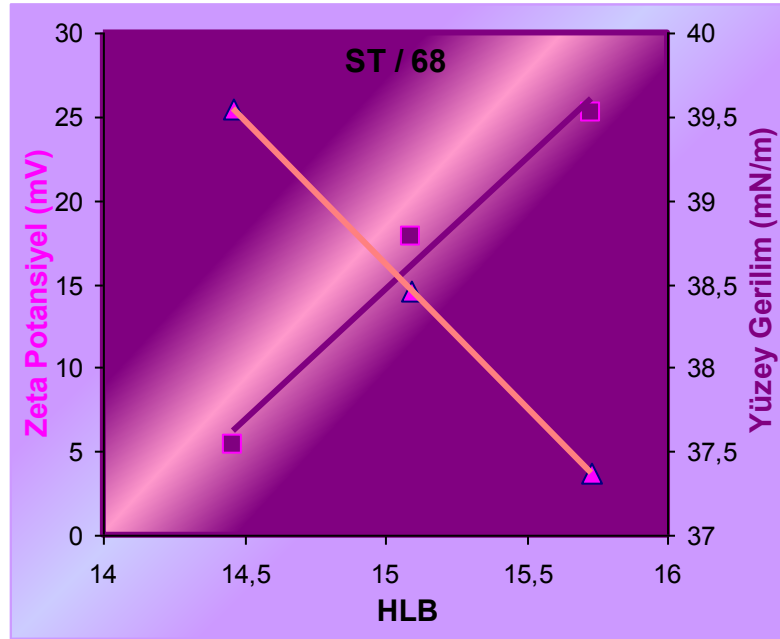
6.1.3. Latekslerin Yüzey Yükü ve Yüzey Gerilimi Üzerine Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi

Bu bölümde, emülgatör çifti değiştirilerek oluşturulan farklı HLB değerlerinin kopolimer latekslerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri Şekil 6.8, Şekil 6.9 ve Şekil 6.10 da verildi. Son olarak da üç emülgatör çifti için emülgatör bileşiminin HLB değeri ile elde edilen latekslerin yüzey yükü değişimleri Şekil 6.11, Şekil 6.12 ve Şekil 6.13 de verildi. Elde edilen veriler iki başlık altında toplandı.

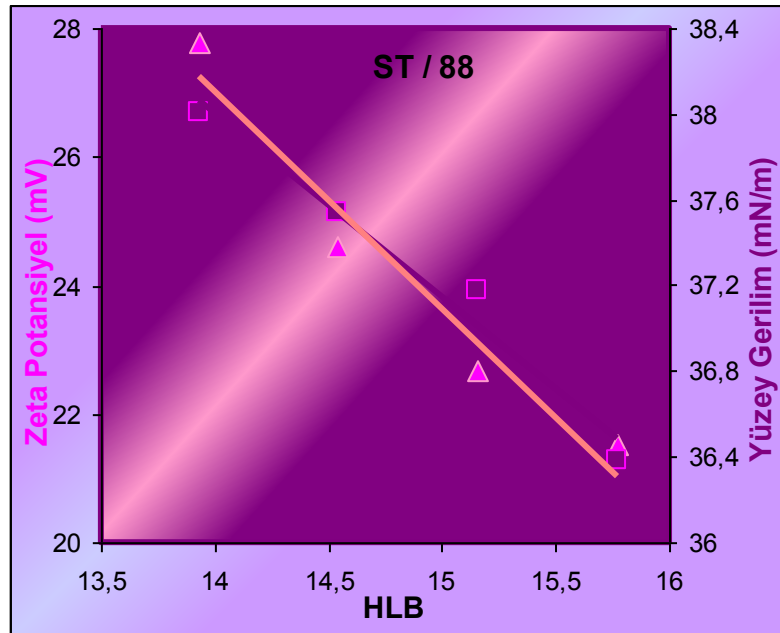
a) HLB Etkisi:



Şekil 6.8 Span 60:Tween 60 emülgatör çifti için HLB değişiminin elde edilen latekslerin yüzey gerilim (■) ve yüzey yükü (▲) üzerine etkisi



Şekil 6.9 Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB değişiminin elde edilen latekslerin yüzey gerilim (_■_) ve yüzey yükü (-▲-) üzerine etkisi



Şekil 6.10 Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB değişiminin elde edilen latekslerin yüzey gerilim (_■_) ve yüzey yükü (-▲-) üzerine etkisi

Kullanılan emülgatörlerin değişen HLB değeri ve emülgatör çiftleri ile elde edilen yüzey gerilim ve yüzey yükü değerlerinden; Span 60: Tween 60 (1) emülgatör çiftinde artan HLB ile yüzey gerilimin arttığı, yüzey yükünün ise bu değişime paralel olarak değiştiği belirlendi.

Span 60: Tween 80 (2) ve Span 80: Tween 80 (3) emülgatör çiftlerinde ise artan HLB ile latekslerin yüzey gerilimleri artarken, yüzey yükleri azaldı. HLB'nin artması emülgatör sisteminin hidrofilik karakterinin arttığını ifade ettiği için yüzey gerilimde de böyle bir artış beklenmekte idi. Buna karşılık yüzey yükünün azalması, oluşan lateks partiküllerinin yüzeyinde Gibbs adsorpsiyonuna göre yük fazlalığının az olduğunu gösterdi. Tüm emülgatör çiftleri içerisinde, HLB değerinin en düşük olduğu 1 nolu emülgatör çiftinde bunun tam tersi bulunan sonuç ise bu serideki latekslerin kararsız olduğunu ve emülsiyonlarda dönüşümün olduğunu ortaya koydu. Sentez sonrası aynı koşullarda bekletilen latekslerden bu seride elde edilenler altı ayın sonunda faz ayrımı ve çökme sonucu kararlılıklarını kaybetti. 2 nolu emülgatör çifti ile hazırlanan latekslerde ise zeta potansiyel değerleri 3.72 ile 25.47 olmak üzere geniş bir aralıkta değişirken altı aylık bekleme süresi sonunda bozulmadıkları ancak kısmen migrasyonun başladığı belirlendi. Bu seride, bekleme sırasında özellikle akışkanlık özelliğini en iyi koruyan lateks 10:90 bileşimindeki en düşük yüzey yüklü örnek oldu. 3 nolu emülgatör çifti ile hazırlanan latekslerin zeta potansiyel değerleri 21.51 ile 27.79 olmak üzere oldukça dar bir aralıkta değişirken, tüm seriler içerisinde en kararlı ve özelliklerini altı aylık bekleme süresi sonunda da koruyan latekslerin bunlar olduğu, sadece serideki en düşük HLB'e sahip olan latekste kısmen faz ayrımı başladığı belirlendi. Bu nedenlerle VAc-ko-BuA lateksleri için en yüksek kararlılığın $HLB \geq 14.5$ sahip emülgatör veya emülgatör sistemleri ile elde edilebileceği bulundu.

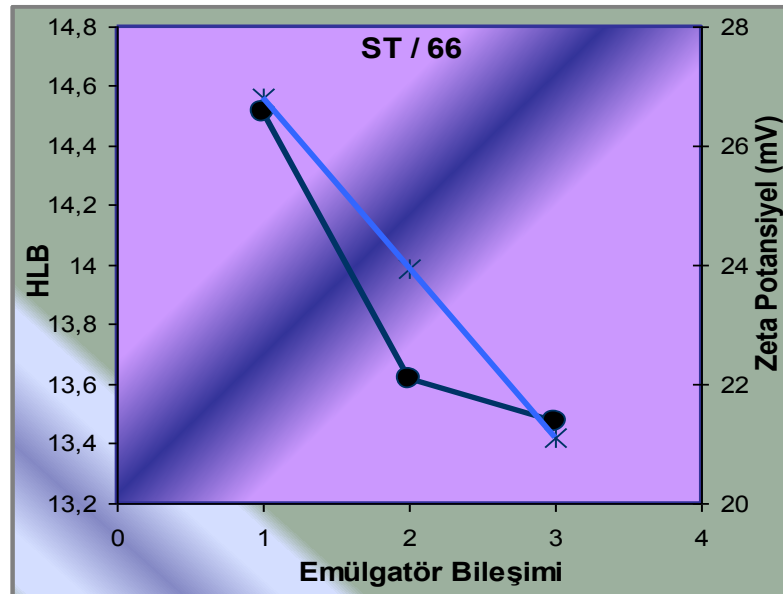
Bir lateksin yüzey gerilimi (serbest yüzey enerjisi), tanecik yüzeyleri ve bu taneciklerin çevresindeki sulu faz arasındaki etkileşimlerin büyüklüğünü (derecesini) termodinamik denge prensipleri ile açıklar. Emülsiyon polimerizasyon ürünlerinde yüzey gerilimini düşüren faktörün emülgatör olduğu bilinmektedir. Yüzey gerilim, lateks içindeki serbest emülgatör miktarına bağlıdır ve bu miktardaki artış lateksin yüzey gerilimini azaltacak yönde etki eder. Ancak, polimer tanecikleri üzerine emülgatör adsorbsiyonu lateks içindeki serbest emülgatör miktarını düşüreceğinden, adsorbsiyonun artması ile yüzey geriliminde de artış meydana gelir. Lateksteki su ve organik fazın yüzeyleri arasındaki bu emülgatör aktivitesi, emülgatör molekülünün yapısı, polarite ve organik fazın diğer moleküler etkileşimleri ile belirlenir. Yüzeyler arası serbest enerjiyi (yüzey gerilimi) belirleyen su ve polimer tanecikleri arasındaki polarite farkı, adsorbsiyonun büyüklüğünü etkileyen başlıca faktördür (Bovey,1965; Erbil, 2000). VAc-BuA

kopolimerlerinin yüzey gerilimlerinin değişen HLB, noniyonik emülgatör çiftleri ve emülgatör bileşimine bağlı olarak çok dar bir aralıkta değiştiği bulundu. Bu nedenle hem HLB hem de emülgatör bileşiminin yüzey gerilim sonuçları üzerinde çok ciddi farklar yaratmadığı, çok etkili olmadığı belirlendi. Bu sonuçlar literatür bulguları ile de uyumludur (Erbil 2000, Saraç vd., 2003; Saraç 2004; Saraç vd., 2006a; Saraç vd., 2006b).

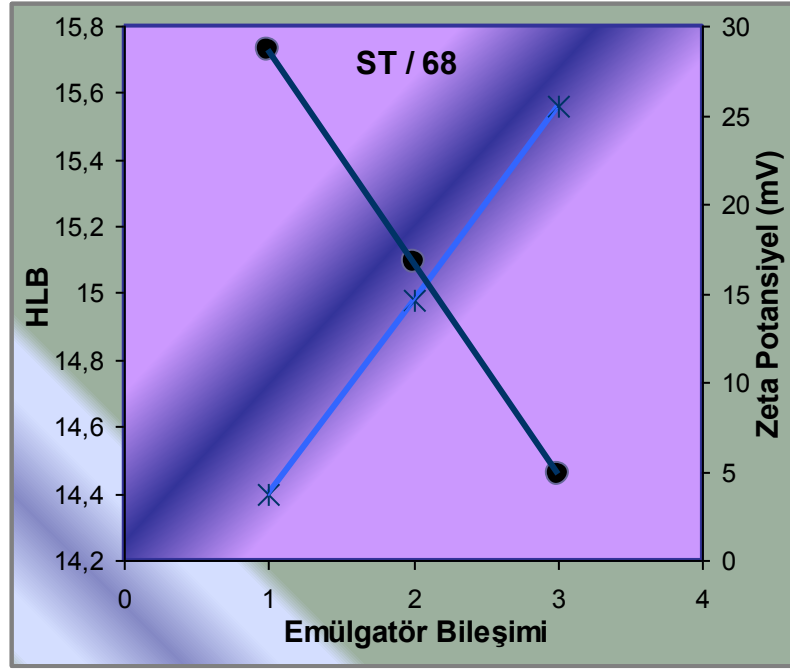
Latekslerin sentezinde uygun emülgatör veya emülgatör sistemi seçiminin bir ölçüsü de latekslerin yüzey gerilim verileridir. Hazırlanacak latekslerin son uygulama yerlerine bağlı olmakla birlikte genellikle, suyun yüzey gerilimini düşürmeleri ve orijinal lateksin de düşük yüzey gerilim değerine sahip olması istenir. Hazırlanan latekslerin 36.38-39,52 arasında değişen yüzey gerilimlere sahip olduğu dikkate alındığında bütün latekslerin ıslatıcı, yüzey kaplama vb. uygulamalarda rahatlıkla kullanılabileceği açıktır.

b) Değişen Emülgatör Bileşiminin Etkisi:

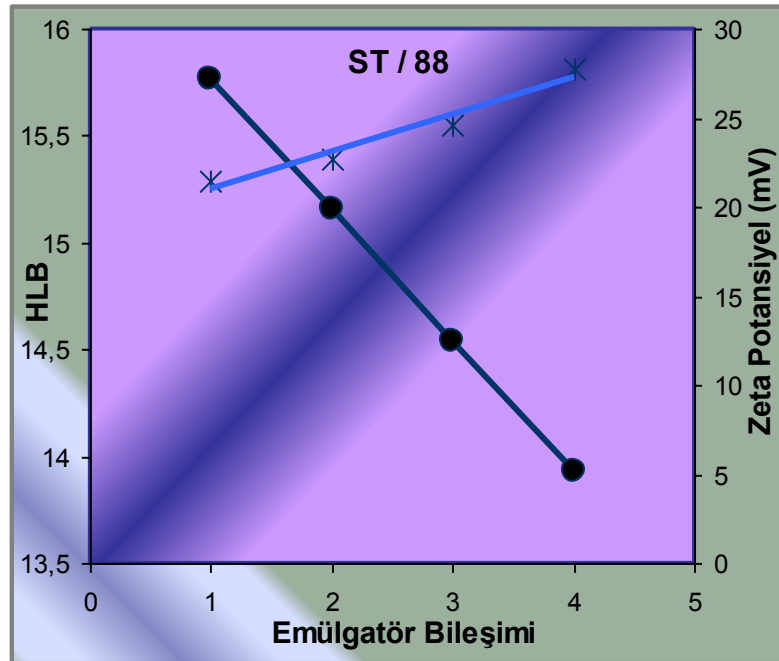
Her bir emülgatör çifti için 10:90 (I), 15:85 (II) ve 20:80 (III) olarak değiştirilen emülgatör bileşiminin HLB değerleri ile elde edilen latekslerin yüzey yükü üzerine etkileri Şekil 6.11, Şekil 6.12 ve Şekil 6.13’de verildi. Kullanılan emülgatörlerin değişen HLB değeri ve emülgatör çiftleri ile elde edilen yüzey yükü değerlerinden; Span 60: Tween 60 (1) emülgatör çiftinde artan HLB ile yüzey yükünün arttığı, Span 60: Tween 80 (2) ve Span 80: Tween 80 (3) emülgatör çiftlerinde ise artan HLB ile latekslerin yüzey yüklerinin azaldığı belirlendi.



Şekil 6.11 Span 60:Tween 60 emülgatör çifti için emülgatör bileşiminin HLB değeri (●) ve elde edilen latekslerin yüzey yükü (X) üzerine etkisi



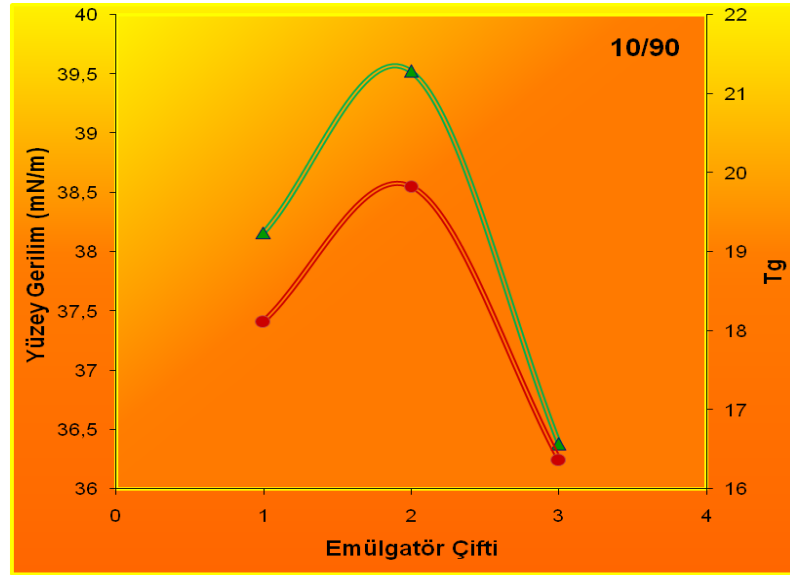
Şekil 6.12 Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için emülgatör bileşiminin HLB değeri (-●-) ve elde edilen latekslerin yüzey yükü (-✕-) üzerine etkisi



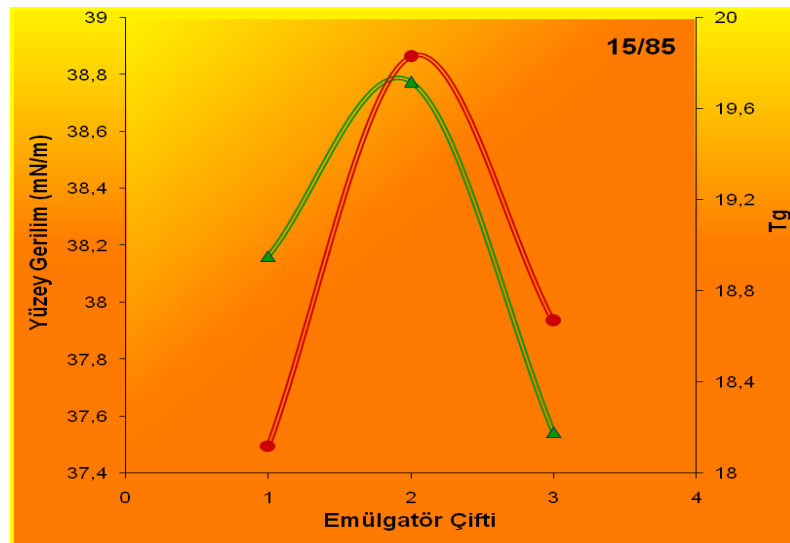
Şekil 6.13 Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için emülgatör bileşiminin HLB değeri (-●-) ve elde edilen latekslerin yüzey yükü (-✕-) üzerine etkisi

6.1.4. Lateks Filmlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları Üzerine Emülgatör Türü, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi

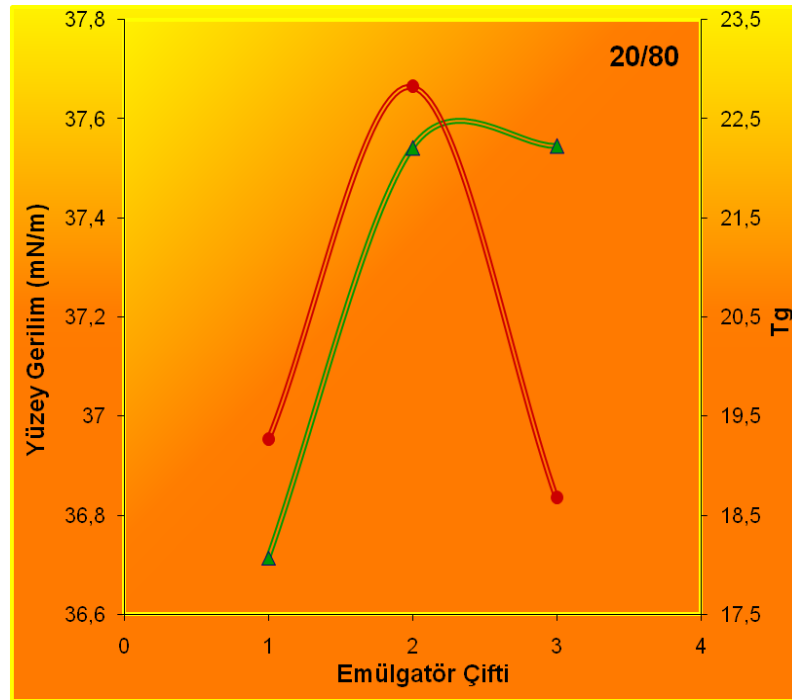
Bu bölümde, her emülgatör çiftinde aynı emülsiyon bileşimi kullanılarak elde edilen kopolimer latekslerin yüzey gerilim ve camsı geçiş sıcaklıkları üzerine emülgatör çifti etkileri Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16 da verildi. VAc-BuA kopolimerleri için, artan HLB değeri ile camsı geçiş sıcaklıklarında (T_g) azalma, aynı emülgatör çifti ve artan emülgatör bileşiminde ise T_g da azalma gözlemlendi.



Şekil 6.14 10:90 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin camsı geçiş sıcaklığı (-●-) ve yüzey gerilimleri (-▲-) üzerine etkisi



Şekil 6.15 15:85 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin camsı geçiş sıcaklığı (-●-) ve yüzey gerilimleri (-▲-) üzerine etkisi



Şekil 6.16 20:80 emülgatör bileşiminde emülgatör çifti değişiminin elde edilen latekslerin camsı geçiş sıcaklığı (-●-) ve yüzey gerilimleri (-▲-) üzerine etkisi

Span 60:Tween 60 ve Span 80:Tween 80 emülgatör çiftleri kullanılarak hazırlanan VAc-BuA kopolimerleri için emülgatör bileşimi içindeki düşük HLB değerine sahip emülgatörün yüzdesi azaldıkça camsı geçiş sıcaklığı azalırken yüzey gerilim arttı. Buna karşılık Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için Tg ile yüzey gerilim aynı yönde değişti ve emülgatör bileşimi içindeki düşük HLB değerine sahip emülgatörün yüzdesi azaldıkça camsı geçiş sıcaklığı azalırken yüzey gerilim de azaldı.

Span 60:Tween 60 emülgatör çifti kullanılarak hazırlanan VAc-ko-BuA latekslerin filmleri için emülgatör bileşimine göre azalan HLB değerlerine bağlı olarak elektriksel iletkenlik değerleri de düzenli azaldı. Bu emülgatör çiftinde, tüm kopolimer lateks filmler içerisinde en yüksek iletkenlik değerleri ölçüldü ve serinin kendi içinde de iletkenlik değerlerindeki azalma düşük seviyede oldu.

Span 60:Tween 80 emülgatör çifti ile hazırlanan lateks filmlerin iletkenlikleri emülgatör bileşimine göre azalan HLB değerlerine bağlı olarak arttı, serinin kendi içinde de özellikle 20/80 yüzde emülgatör bileşiminde belirgin bir artış belirlendi. 10/90 ve 15/85 emülgatör bileşimlerinde düşük iletkenlik değerleri bulundu.

Span 80:Tween 80 emülgatör çifti kullanılarak hazırlanan VAc-ko-BuA latekslerin filmleri için

emülgatör bileşimine göre azalan HLB değerlerine bağlı olarak elektriksel iletkenlik değerleri hemen hemen sabit kaldı. Bu emülgatör çiftinde, tüm kopolimer lateks filmler içerisinde düşük iletkenlik değerleri ölçüldü ve serinin kendi içinde de iletkenlik değerlerindeki azalma düşük seviyede gerçekleşti.

Üç emülgatör çifti göz önüne alındığında, en yüksek iletkenlik değeri Span 60:Tween 80 serisinde 20/80 emülgatör bileşiminde ve 14.460 HLB değerinde, en düşük değer ise Span 60:Tween 80 serisinde 15/85 emülgatör bileşiminde ve 15.095 HLB değerinde bulundu. Genelde iletkenlik değerlerinin latekslerin yüzey yüklerine paralel sonuçlar verdiği belirlendi.

EK 1 : Sentezlenen Latekslerin Özellikleri

SPAN - 60 / TWEEN – 60 EMÜLGATÖR ÇİFTİ İÇİN TOPLU SONUÇLAR

EMÜLGATÖRLER	BİLEŞİM (%)	DÖNÜŞÜM (%)	HLB	PS (nm) PSD	Viskozite (cP) 24°C	Yüzey Gerilim (mN/m) 26°C	Zeta Potansiyel (mV)	T _g (°C)
Span – 60 Tween – 60	10 / 90	88.50	14.560	325.8 0.171	38.17	38.16	26.56	18.12
Span – 60 Tween – 60	15 / 85	91.97	13.990	319.3 0.090	41.87	37.02	22.09	19.21
Span – 60 Tween – 60	20 / 80	84.60	13.420	313.8 0.440	45.92	36.71	21.36	19.26

SPAN - 60 / TWEEN – 80 EMÜLGATÖR ÇİFTİ İÇİN TOPLU SONUÇLAR

EMÜLGATÖRLER	BİLEŞİM (%)	DÖNÜŞÜM (%)	HLB	PS (nm) PSD	Viskozite (cP) 24°C	Yüzey Gerilim (mN/m) 26°C	Zeta Potansiyel (mV)	T _g (°C)
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	58.598	15.730	394.3 0.053	21.455	39.52	3.72	19.83
Span – 60 Tween – 80	15 / 85	87	15.095	280.2 0.081	46.355	38.78	14.57	20.98
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	57.116	14.460	240.9 0.197	98.936	37.54	25.47	22.82

SPAN - 80 / TWEEN – 80 EMÜLGATÖR ÇİFTİ İÇİN TOPLU SONUÇLAR

EMÜLGATÖRLER	BİLEŞİM (%)	DÖNÜŞÜM (%)	HLB	PS (nm) PSD	Viskozite (cP) 24°C	Yüzey Gerilim (mN/m) 26°C	Zeta Potansiyel (mV)	T _g (°C)
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	71.02	15.770	367.8 0.096	38.47	36.38	21.51	16.37
Span – 80 Tween – 80	15 / 85	79.30	15.155	291.1 0.063	39.63	37.18	22.67	17.41
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	80.22	14.540	279.0 0.059	40.35	37.54	24.61	18.67
Span – 80 Tween – 80	25 / 75	56.00	13.930	267.2 0.180	44.38	38.01	27.79	20.02

KAYNAKLAR

- Akovalı G.,(1984), “Temel ve Uygulamalı Polimer”, A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara.
- Allcock, H.R. ve Lampe, F.W., (1990), Contemporary Polymer Chemistry,Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Atıcı O.G., (1991), “Yüzey Aktif Maddeler”, İTÜ Basımevi, İstanbul.
- Bataille, P. ve Bourassa, H. J., (1989), Polym Sci: Part A: Polym Chem, 27;357.
- Baysal B., (1994), ‘Polimer kimyası’, ODTÜ, 2. baskı, Ankara
- Bonardi, C., Christou, Ph., Llauro-Darricades, M.F., Guillot, J., Guyot, A. ve Pichot, C., (1989), Polymer Latex III International Conference, Published by Plastics and Rubber Institute: 6/1-6/14, London.
- Bovey, F.A., Kolthoff, I.M., Medalia, A.I. ve Meehan, E.J, (1965), Emulsion Polymerization, Interscience Publishers Inc., New York.
- Cernakova, L., Chrastova, V., Volfova, P. ve Zahoranova, A., (2002), Macromol Symp, 179: 305-314 .
- Chevalier,Y., Pichot, C., Graillat, C., Joanicot, M., Wong, ,K., Maquet,, J., Lindner, P.ve Cabane, B., (1992), “Film formation with latex particles”, Colloid Polym Sci., 270:806-821.
- Chen, L. J., Lin, S. Y., Chern, C. S. ve Wu, S. C., (1997), Coll. Surf. A: Phys. Eng. Aspects, 122:161.
- Chern, C. S., Lin, S. Y, L. J. Chen, S. C. Wu, (1997), Polymer, 38(8):1977.
- Chern C.S., (2006), “Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics”, Prog. Polym. Sci., 31: 443–486.
- El-Aasser, M.S. ve Vanderhoff, J.W., (1981), “Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate”, Applied Science Publication, Londra.
- El-Aasser M.S., Makgawinata T., Misra S., Vanderhoff J.W., Pichot C. ve Llauro M.F., (2006), In Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, El-Aasser M.S., Vanderhoff JW (eds)., Applied Science Publishers, London, 215-252.
- El-Aasser, M.S., Makgawinata, T. ve Vanderhoff, J.W., (1983), J Polym Sci Polym Chem Ed, 21:2363-2382.
- Elias, (1977), Macromolecules, John Wiley& Sons, New York.
- Eliseeva V.I., Ivanchev S.S., Kuchanov S.I ve Lebedev A.V., (1981), Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, Plenum Publishing Corporation, New York.
- Erbil, H.Y. (1997), In Handbook of Surface and Colloid Chemistry; Ed. Birdi, K. S., CRC, Boca Raton.

Erbil, H.Y., (2000), "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers", CRC Press, Boca Raton.

Farmasötik Teknoloji Deneysel Uygulamalar Kitabı; A.Ü.Ecz.F. Farmasötik Anabilim Dalı; Yayın No:95; 91-98.

Feng, J. ve Winnik, M. A., (1997), "Effect of Water on Polymer Diffusion in Latex Films", *Macromolecules*, 30, 4324-4331

Finch, C.A., (1973), *Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications*, John Wiley & Sons, London.

French, D.M., (1958), *J Polym Sci*, 32: 395.

Nursin G., (2000), "Çok Fazlı Sistemler-2, Süspansiyon ve Emülsiyon Teknolojisi ", Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, (81); Ankara.

Kahraman, A., (2007), "Çeşitli Emülgatörler Kullanılarak Vinil Asetat-Ko-Bütül Akrilat Emülsiyon Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Koloidal Ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi" , Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., İstanbul.

Kahraman A., Saraç A., "A Study on the Vinyl Acetate-co-Butyl Acrylate Latexes in the Presence of N-methylol Acrylamide and Mixed Type Emulsifiers", *Macromolecular Symposia*, 254(1), 136-140, 2007.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (1969), 19(2).

Landfester K., (2007), "Recent Development in Miniemulsions-Formation and Stability Mechanisms", *Macromol. Symp.*, 150:171-178.

Lazaridis, N., Alexopoulos, AH., Chatzi, E.G. ve Kiparissides, C., (2001), "Semi-batch emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate using oligomeric nonionic surfactants", *Macromol. Chem. Phys.*, 202(12): 2614–2622.

Lee, I. D., (2005), "The effects of latex coalescence and interfacial crosslinking on the mechanical properties of latex films", *Polymer*, 46:1287- 1293.

Lovell, P.A. ve El-Aasser, M.S. (1997), "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", John Wiley and Sons, Chichester.

McKenna, T. F., Graillat, C. ve Guillot, J., (1995), *Polymer Bulletin*, 34:361.

Misra, S. C., Pichot, C., El-Aasser, M. S. ve Vanderhoff, J. W., (1979), *J. Polym. Sci: Polym Lett Ed*, 17:567.

Makgavinata, T., (1981), *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, El-Aasser, M.S. ve VanderHoff, J.W., Applied Science Publishers, London and New Jersey.

Pasquai C.R., Sacco N., Bregni C.; (2009), *Latin American Journal of Pharmacy, The Studies on Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) : Sixty Years after William C.Griffin's Pioneer Work*; 28(2) : 313-7 .

Pişkin, E., (1987), Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi, Anka Ofset A.Ş., İstanbul.

Schulman, J.H., Cockbain E.G.; Trans.Faraday Soc., 36,651)

Saraç, A., (1998), “Vinil asetat monomerinin non-iyonik emülgatörler ile emülsiyon polimerizasyonu ve poli (vinil asetat) latekslerinin yüzey ve koloidal özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü.

Saraç, A., Erbil, H. Y. ve Yıldırım, H. , (2002), “Semi-Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate: Effect of Ethoxylation Degree of Non-Ionic Emulsifiers”, J. Appl. Polym. Sci., 86(4) 8:44-851.

Saraç, A. ve Yıldırım H., J., (2003), “Effect of Initiators and Ethoxylation Degree of Non-Ionic Emulsifiers on Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Emulsion Copolymerization in the Loop Reactor”, Appl. Polym. Sci., 90(2):537-543.

Saraç, A., (2004), “Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using Different Initiators and Different Chain Length Emulsifiers”, Macromol. Symp., 217:161-167.

Saraç, A. ve Yıldırım H, (2006a), “Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using A New Protective Colloid. Part 1. Effect of Different Emulsifiers”, Polym. Adv. Techn., 17:855-859.

Saraç A., Şenkal B.F., Yavuz E. ve Gürsel Hepuzer Y., (2006) “Preparation of a New Polymeric Surfactant for Emulsion Polymerization”, Macromolecular Symposia, 239(1), 43-50.

Sharma, R.C. ve Sharma, M.M., (1970), Bulletin Chem. Society, Japan, 43: 642.

Volfova, P., Chrastova, V., Cernakova, L., Mrenica, J. ve Kozankova, J., (2001), Macromol Symp, 170:283-290.

Weiss, J., Cancelliere, C. ve McClements, D.C. (2000), “ Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles: Ostwald Ripening”, Langmuir, 16(17): 6833-6838.

Zou, M., Wang, S., Zhang, Z., ve Ge, X., (2005), European Polymer Journal, 41:2602-2613.

ÖZGEÇMİŞ

Adı/ Soyadı Ülfet AKGÜN

Doğum Tarihi 04.03.1983

Doğum Yeri İstanbul

Lise 1997-2001 Çemberlitaş Anadolu Kız Lisesi

Lisans 2003-2008 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Lisans Bölümü

Yüksek Lisans 2009-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı