

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI DEĞERLİKLİ TUZLARIN VINİL ASETAT-BÜTİL
AKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİLERİ**

REYHAN GENÇOĞLU KOÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. AYFER SARAÇ**

İSTANBUL, 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında değerli fikir ve önerileri ile beni yönlendiren, yardım eden, her aşamada ve her yönden beni destekleyen Tez Danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayfer SARAÇ'a, tüm hayatım boyunca olduğu gibi, bu süreçte de bana sabır ve yol gösteren, maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen Canım Aileme, bana her zaman her konuda destek olan canım eşim Murat KOÇ'a, laboratuvar çalışmalarımda bana yardım eden Sevgili arkadaşım Ülfet AKGÜN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Nisan, 2011

Reyhan GENÇOĞLU KOÇ

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI DEĞERLİKLİ TUZLARIN VİNİL ASETAT-
BÜTİL AKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİLERİ**

Reyhan GENÇOĞLU KOÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 29.04.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yıldız TEKNİK Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
EMÜLSİYONLAR.....	4
2.1 Genel Bilgi	4
2.2 Emülsiyonların Tanımlanması	5
2.3 Emülsiyonlarda Kararlılık	5
2.4 Emülsiyon Türleri ve Tanıma Yöntemi	7
2.5 Emülsiyonların Özellikleri	9
2.6 Emülsiyon Oluşum Teorileri	11
2.7 Emülgatörler	13
2.7.1 Emülgatör seçimi	13
2.7.1 Emülgatörlerin sınıflandırılması	14
2.8 Hidrofilik-Lipofilik Denge(HLB)	17
2.9 Antioksidan Seçimi	19
2.10 Emülsiyonların Elektriksel Özellikleri	20

BÖLÜM 3

EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU 21

3.1 Genel Bilgi	21
3.2 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri	24
3.2.1 Klasik (makro) emülsiyon polimerizasyonu	25
3.2.2 Ters (Inverse) emülsiyon polimerizasyonu	27
3.2.3 Emülgatörsüz (Emulsifier-free) emülsiyon polimerizasyonu	27
3.3 Kopolimerizasyon	32
3.3.1 Kopolimerizasyon mekanizması ve eşitlikleri	33
3.4 Başlatıcılar	36
3.5 Monomerler	39

BÖLÜM 4

VİNİL ASETAT VE BUTİL AKRİLAT'IN EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU 42

4.1 Vinil Asetat Monomeri(VAc)	42
4.2 Bütil Akrlat Monomeri(BuA)	43
4.3 Vinil Asetat ve Butil Akrlat Emülsiyon Kopolimerizasyonu	44
4.3.1 Çeşitli başlatıcılar varlığında emülsiyon kopolimerizasyonu	48
4.3.2 Çekirdek kabuk modeli	49
4.3.3 Emülsiyon polimerlerinin kullanım alanları	50

BÖLÜM 5

EMÜLSİYONLARIN YÜZEY ve KOLLOİDAL ÖZELLİKLERİ 52

5.1 Kolloidal Özellikler	52
5.2 Kolloidal Partiküllerin Özellikleri ve Şekilleri	52
5.2.1 Kolloidal Sistemlerin Tipi	53
5.3 Kolloidal Sistemlerin Özellikleri	54
5.3.1 Optik Özellikler	54
5.3.2 Kinetik Özellikler	55
5.3.3 Elektriksel Özellikler	55
5.4 Kolloidal Sistemlerin Stabilitesi	56
5.5 Kolloitlerin Yüzey Yükü Üzerine Elektrolitlerin Etkisi	57
5.6 Emülsiyonlar Üzerine Tuz Etkisi	57
5.7 Emülsiyonların Yüzey Özellikleri	58
5.7.1 Yüzey Gerilim	59
5.7.2 Yüzey Gerilimin Emülsiyon Açısından Önemi	59
5.7.3 Yüzey Gerilim Ölçüm Metotları	59

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 60

6.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	60
6.2	Kullanılan Cihazlar	61
6.3	DeneySEL Yöntem	63

BÖLÜM 7

LATEKS/KOMPOZİT LATEKSLERİN KARAKTERİZASYONU	64
--	----

7.1	Kolloidal ve Fizikokimyasal Karakterizasyon	64
7.1.1	Katı Madde Miktarının Belirlenmesi	64
7.1.2	Lateks/Kompozit Latekslerin Viskozitelerinin Belirlenmesi	64
7.1.3	Lateks/Kompozit Latekslerin Tane Boyutu ve Tane Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi	65
7.1.4	Lateks/Kompozit Latekslerinin Yüzey Yüklerinin Belirlenmesi	65
7.1.5	Lateks/Kompozit Latekslerin Yüzey Gerilimlerinin Belirlenmesi	66
7.1.6	Lateks/Kompozit Latekslerin Kolloidal Kararlılıklarının Belirlenmesi	66
7.2	Lateks/Kompozit Latekslerin Filmlerinin Karakterizasyonu	67
7.2.1	Film Oluşumu(Film Haline Gelebilmeye) ve Geçirgenlik	67
7.2.2	Camsı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi	67
7.2.3	Elektriksel İletkenliklerinin Belirlenmesi	67

BÖLÜM 8

TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	69
---------------------------	----

8.1	Lateks/Kompozit Latekslerin Karakterizasyonu	70
8.1.1	Katı Madde Miktarının Belirlenmesi	70
8.1.2	Kompozit Latekslerin Viskozite, Tane Boyutu ve Tane Boyutu Dağılımı Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi.....	70
8.1.3	Kompozit Latekslerin Yüzey Yükü ve Yüzey Gerilimi Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi	77
8.1.4	Kompozit Latekslerin Kolloidal Kararlılığı Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi	82
8.1.5	Kompozit Lateks Filmlerin Camsı Geçiş Sıcaklığı Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi	82
8.1.6	Kompozit Lateks Filmlerin Film Oluşumu(Film Haline Gelebilmeye) ve Geçirgenlikleri Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi.....	87
8.1.7	Kompozit Lateks Filmlerin Elektriksel İletkenlikleri Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi	87

8.2 Kompozit Latekslerin Belirlenen Değerleri	88
BÖLÜM 9	
SONUÇ ve ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	96

SİMGE LİSTESİ

f	Başlatıcının etkinlik kesri
I	Başlatıcı
k	Reaksiyon Hız Sabiti
M	Monomer
R	Reaksiyon Hızı
$R \bullet$	Radikal
r_{VAc}	Vinil Asetat Reaktivlik Oranı
r_{BuA}	Bütül Akrilat Reaktivlik Oranı
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_e	Kristalin Erime Sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

APS	Amonyum Persülfat
BHA	Butil Hidroksi Anisol
BHT	Butil Hidroksi Toluen
BuA	Butil Akrlat Monomeri
CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
FDS	Faz Değişim Sıcaklığı
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HI	Heterojenlik İndeksi
HLB	Hidrofilik-Lipofilik Denge
PPS	Potasyum Persülfat
PVAc	Poli(vinil asetat)
PVOH	Poli(vinil alkol)
SBR	Stiren-Butadien Kauçuğu
SEC	Boyut Dışlama Kromatografisi
SLS	Sodyum Lauril Sülfat
TEM	Geçirim Elektron Mikroskobu
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
VAc	Vinil Asetat Monomeri

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Klasik Emülsiyonların şematik görünüşü 8
Şekil 2.2	Su/Yağ/Su ve Yağ/Su/Yağ tipi çoklu emülsiyonlarının şematik gösterimi 9
Şekil 2.3	Kompleks film oluşumu 13
Şekil 2.4	Emülgatörlerin oluşturdukları filmler 15
Şekil 3.1	Reaksiyon başlangıcında emülsiyon sistemi 25
Şekil 3.2	Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları 26
Şekil 3.3	q yüklü 2 ve n tane q yüklü taneciğin birleşerek 2q ve nq yüklü tanecikleri oluşturmaları 29
Şekil 3.4	Polimer taneciğindeki monomer-polimer heterojenliği 30
Şekil 3.5	R_0 yarıçaplı bir polimer taneciğinde, su fazında monomer tükendikten sonra, parçacık içinde monomer konsantrasyonunun değişimi 32
Şekil 3.6	Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen taneciklerin morfolojileri 32
Şekil 5.1	Kolloidal partiküllerin şekilleri 53
Şekil 5.2	Sıvı-buhar ara yüzeyi 58
Şekil 6.1	Brookfield viskozimetresi 62
Şekil 6.2	Du nouy tensiyometre 62
Şekil 6.3	Diferansiyel taramalı kalorimetre 63
Şekil 8.1a	Span60:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu üzerine etkileri 71
Şekil 8.1b	Span60:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu üzerine etkileri 71
Şekil 8.2a	Span80:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu üzerine etkileri 72
Şekil 8.2b	Span80:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu üzerine etkileri 72
Şekil 8.3a	Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozimetresi ve tane boyutu üzerine etkileri 73
Şekil 8.3b	Span80:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozimetresi ve tane boyutu üzerine

	etkileri	73
Şekil 8.4a	HLB ve emülgatör bileşimi (10/90) sabit tutularak, farklı emülgatör çifti ve tuzlar ile hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu	74
Şekil 8.4b	HLB ve emülgatör bileşimi (20/80) sabit tutularak, farklı emülgatör çifti ve tuzlar ile hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu	74
Şekil 8.5a	Span60:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların,hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri	77
Şekil 8.5b	Span60:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri	77
Şekil 8.6a	Span80:Twenn80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri	78
Şekil 8.6b	Span80:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri	78
Şekil 8.7a	Span60:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların,hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri	79
Şekil 8.7b	Span80:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri	79
Şekil 8.8a	10:90 emülgatör bileşiminde ve farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri	80
Şekil 8.8b	20:80 emülgatör bileşiminde ve farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri.....	80
Şekil 8.9a	Span60:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin T_g 'ları ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri	83
Şekil 8.9b	Span60:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların,hazırlanan kompozitlerin T_g 'ları ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri	83
Şekil 8.10a	Span80:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin T_g 'ları ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri	84
Şekil 8.10b	Span80:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin T_g 'ları ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri	84
Şekil 8.11a	Span60:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin T_g 'ları ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri.....	85
Şekil 8.11b	Span80:Tween80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların hazırlanan kompozitlerin T_g 'ları ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri	85
Şekil 8.12a	10:90 emülgatör bileşimi ve farklı değerlikli tuzların,hazırlanan kompozitler üzerine T_g ve yüzey gerilim etkisi	86
Şekil 8.12b	20:80 emülgatör bileşimi ve farklı değerlikli tuzların,hazırlanan kompozitler üzerine T_g ve yüzey gerilim etkisi	86

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Mikroemülsiyonlar ile klasik(makro)emülsiyonların karşılaştırılması 8
Çizelge 2.2	Emülsiyonlarda partikül büyüklüğü - renk ilişkisi..... 10
Çizelge 2.3	Emülgatörlerin genel bir sınıflandırılması 14
Çizelge 2.4	Emülgatörlerin oluşturdukları film tipine göre sınıflandırılmaları 16
Çizelge 2.5	HLB değerlerine göre emülgatörlerin kullanımları..... 18
Çizelge 2.6	Emülgatörlerin HLB değerleri 19
Çizelge 2.7	Emülsiyonlarda kullanılan antioksidanlar 20
Çizelge 3.1	p-Sodyum stiren sülfonatin ters emülsiyon polimerizasyonu için örnek reçete 27
Çizelge 3.2	Radikal polimerizasyon başlatıcıları 37
Çizelge 3.3	Monomere göre tercih edilen emülgatörler ve başlatıcılar 40
Çizelge 4.1	Latekslerin kullanım alanları..... 51
Çizelge 7.1	Kütlece %10 tuz katkılanan latekslerin Brookfield viskozite sonuçları 65
Çizelge 7.2	Kütlece %10 tuz katkılanan latekslerin tanecik Boyutu ve tane boyut dağılımı ölçüm sonuçları..... 65
Çizelge 7.3	Kütlece %10 tuz katkılanan latekslerin Zeta Potansiyel(yüzey yükü) sonuçları 66
Çizelge 7.4	Kütlece %10 tuz katkılanan latekslerin yüzey gerilim sonuçları 66
Çizelge 7.5	Kütlece %10 tuz katkılanan latekslerin camsı geçiş sıcaklığı ölçüm sonuçları 67
Çizelge 7.6	Kütlece %10 tuz katkılanan latekslerin iletkenlik sonuçları 68
Çizelge 8.1	Orijinal lateks ve kompozitlerin film özellikleri 87
Çizelge 8.2	Orijinal latekslerin özellikleri..... 88
Çizelge 8.3	Kütlece %10 NaCl ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin özellikleri..... 89
Çizelge 8.4	Kütlece %10 KCl ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin özellikleri..... 89
Çizelge 8.5	Kütlece %10 CaCl ₂ ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin özellikleri..... 89
Çizelge 8.6	Kütlece %10 MgCl ₂ ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin özellikleri..... 90
Çizelge 8.7	Kütlece %10 AlCl ₃ ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin özellikleri 90

ÖZET

FARKLI DEĞERLİKLİ TUZLARIN VİNİL ASETAT-BÜTİL AKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Reyhan GENÇOĞLU KOÇ

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayfer SARAÇ

Emülsiyon polimerizasyonu; diğer polimerizasyon prosesleri arasında daha yüksek polimerizasyon hızına sahip olması, reaksiyon ortamının sıcaklığının düşük olması, kolay kontrol edilebilmesi, viskozitesinin diğer proseslere oranla düşük olması, organik çözücü gerektirmemesi ve emniyetli olması nedeniyle tercih edilir.

Bu çalışma; termodinamik açıdan genelde kararsız olan emülsiyon polimerlerine farklı miktarda elektrolit ilavesi ile stabilizasyonu incelemek, latekslere farklı değerlikli (+1, +2, +3) tuzların ilavesinin stabilizasyona etkisinin olup olmadığını belirlemek, su bazlı lateks matrisli olarak hazırlanan kompozitler üzerine lateks sentezinde kullanılan emülgatör sistemi, bileşimi ve HLB değerinin ve kompozit latekslerin hazırlanması ile emülsiyon polimerlerinin mevcut özelliklerinden hangilerinin değişeceği veya iyileşeceğinin araştırılması amaçları ile yapıldı.

Yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonu ile VAc ve BuA kopolimerleri üç farklı noniyonik emülgatör ve bu emülgatörlerin farklı bileşimleri kullanılarak sentezlenen latekslere, çeşitli tuzlar ilave edilerek kompozit lateksler hazırlandı. Kompozit lateksler koloidal, fizikokimyasal özellikleri, kompozit filmler ise film özellikleri belirlenerek karakterize edildi. Matris ve kompozitlerin bütün özellikleri birbiri ile karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Emülsiyon polimerizasyonu, tuz etkisi, koloidal özellikler.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ABSTRACT

THE EFFECTS OF DIFFERENT CHARGED SALTS ON PROPERTIES OF VINYL ACETATE-BUTYL ACRYLATE CO-POLYMERS

Reyhan GENÇOĞLU KOÇ

Department of Chemistry
MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Emulsion polymerization is preferred among other polymerization processes because of having higher speed of polymerization, taking under control easily, having lower viscosity than the other processes, not requiring organic solvents and being safety.

The aims of this study were investigated the stabilization of latexes with the adding different amount of electrolytes into unstable emulsion polymers as thermodynamically, determining the effects of different charged (+1, +2, +3) salts on the stabilization, the effects of emulsifier system, composition, and HLB value in water-based latex matrix on composite latexes, and searching changing/developing properties between matrix and composite latexes.

Vinyl acetate and butyl acrylate copolymers were synthesized by applying semi-continuous emulsion polymerization by using three different nonionic emulsifiers, and different compositions of them. Composite latexes were prepared with the adding various amount of +1, +2, +3 charged salts, and characterized the aspects of colloidal, physicochemical properties, and film properties of their films. All properties of matrixes and composites were compared each other.

Key Words:Emulsion Polymerization, salts effect, colloidal properties.

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

1.1 Literatür Özeti

Endüstriyel olarak polimerlerin üretiminde kullanılan başlıca polimerizasyon prosesleri kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonudur. Bu polimerizasyon prosesleri içinde emülsiyon polimerizasyonu; polimerizasyonun su ortamında gerçekleşmesi, prosesin kolay denetlenmesi, reaksiyon sırasında açığa çıkan ısının ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi, ortam viskozitesinin diğer proseslere göre düşük olması ve en önemlisi elde edilen lateksin birçok sanayi kolunda direkt olarak kullanılmasının mümkün oluşu nedeniyle diğer polimerizasyon proseslerine göre bazı üstünlükler taşır[1].

Emülsiyon polimerizasyonu genel olarak, çeşitli kolloidal ve fizikokimyasal özelliklere sahip su bazlı lateks eldesinde kullanılan kimyasal bir prosesdir. Bu heterojen serbest radikal polimerizasyon işlemi; suda veya yağda çözünebilen nisbeten hidrofobik monomerlerin, suda yada yağda çözünen bir başlatıcı tarafından başlatılan ve su içinde yağ emülsiyon edicileri ile emülsiyonlaştırılmasını içermektedir [2]. Emülsiyon polimerizasyon yöntemi sentetik polimer ve kopolimerlerin endüstriyel amaçlı üretimi için uzun yıllardan beri kullanılan önemli bir prosesdir. Ancak reaksiyon mekanizmasının tüm ayrıntıları hala tam olarak açıklanamamıştır. Bunun nedeni, emülsiyon sisteminde yer alan bileşenlerin fazlalığı, çeşitli fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistem içinde yer almasıdır[3].

Emülsiyon polimerizasyonunun temelleri 1910 yılında atılmış, endüstriyel ölçekteki ilk üretimi 1925-1930 yılları arasında gerçekleştirilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile butadien ve izopren gibi konjuge dienler, vinil asetat, vinil klorür, çeşitli akrilatlar ve

metakrilatların homopolimerleri ve çeşitli monomerleri ile kopolimerleri de üretilebilmektedir.

Vinil asetat (VAc) esaslı emülsiyon homopolimerleri veya kopolimerleri yapıştırıcı, iç ve dış cephe boyalarında, halı tabanı yapıştırıcıları, kâğıt kaplama yapıştırıcıları ve diğer birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Poli(vinil asetat) (PVAc) emülsiyonları; genel olarak su, emülgatör, koruyucu kolloid ve diğer katkı maddelerinden oluşan, % 40–55 katı polimer 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[4].

Vinil asetat ile bütül akrilatın en çok tercih edilen kopolimer çifti olarak seçilmesinin nedeni bu iki monomerin reaktiflik 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[4].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışma, genel olarak termodinamik açıdan kararsız olan emülsiyon polimerlerine elektrolit ilavesi ile stabil kalmalarını sağlamak, bu polimerler üzerine +1,+2,+3 değerlikli tuzlardan spesifik fark yaratan bir grubun veya grupların olup olmadığını gözlemlemek ve genel olarak bu kompozit yapıları emülsiyon polimerlerinin mevcut özelliklerini iyileştirmek amaçları ile yapıldı.

1.3 Hipotez

Yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonu ile vinil asetat ve bütül akrilat kopolimerleri üç farklı noniyonik emülgatörün değişen oranları kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen lateksler, içerdikleri emülgatör karışımlarına göre iki gruba ayrıldı. Latekslere +1, +2, +3 değerlikli tuzlar %10 oranında katıldı. Kolloidal kararlılığını sürdüren karışımların viskozite, yüzey gerilim, iletkenlik, yüzey yükü ölçülerek orijinal

durumlarına oranla kolloidal özellikleri açısından değişimleri izlendi. Tuz katkılı latekslerin orijinal latekslere göre kolloidal özelliklerinin iyileşmesi öngörüldü.

BÖLÜM 2

EMÜLSİYONLAR

2.1 Genel Bilgi

Emülsiyonlar, birbiriyle karışmayan iki sıvının birbiri içinde dağılmasından oluşmuş, homojen görünümlü heterojen sistemlerdir ve termodinamik açıdan dayanıklı değildirler. Emülsiyonu oluşturan sıvılardan, dağılmış damlacıkları (globülleri) içeren sıvı karışımın iç fazını, diğeri ise, dış fazını (sürekli faz) oluşturmaktadır. Emülsiyonlar farmasötik, kozmetik, tarım ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar[5].

Bir emülsiyon formülasyonunun geliştirilmesi için en az üç bileşene gereksinim vardır. Bunlar, yağ fazı, su fazı ve emülgatördür. Ayrıca kullanım amacına ve sentez yoluna uygun olarak, fizikokimyasal ve mikrobiyolojik stabiliteyi artırıcı maddeler, koku ve tadlandırıcı maddeler de ilave edilebilir. Birbiri ile karışmayan iki sıvı mekanik olarak karıştırıldığı zaman her iki fazda da damlalar oluşur. Karıştırma durunca damlalar hemen bir araya gelip kümeleşirler (koalesans) ve iki sıvı birbirinden ayrılır. Bu durumu önlemek, sıvıların birbiri içinde homojen karışmalarını ve dağılmalarını sağlamak üzere emülgatör ilave edilir[5].

Emülgatörler damlaların iç fazda kalış süresini artırarak dayanıklılıklarını sağlamaktadır. Emülgatörler hem hidrofilik, hem de hidrofobik kısımları içeren moleküller olarak tanımlanırlar. Emülsiyonlarda dağılan fazın damlacık çapı genellikle 0.1 -10 µm arasında değişmekle beraber bu damlacık boyutlarından daha küçük (0.01 µm) veya daha büyük (100 µm) olanları da vardır[6].

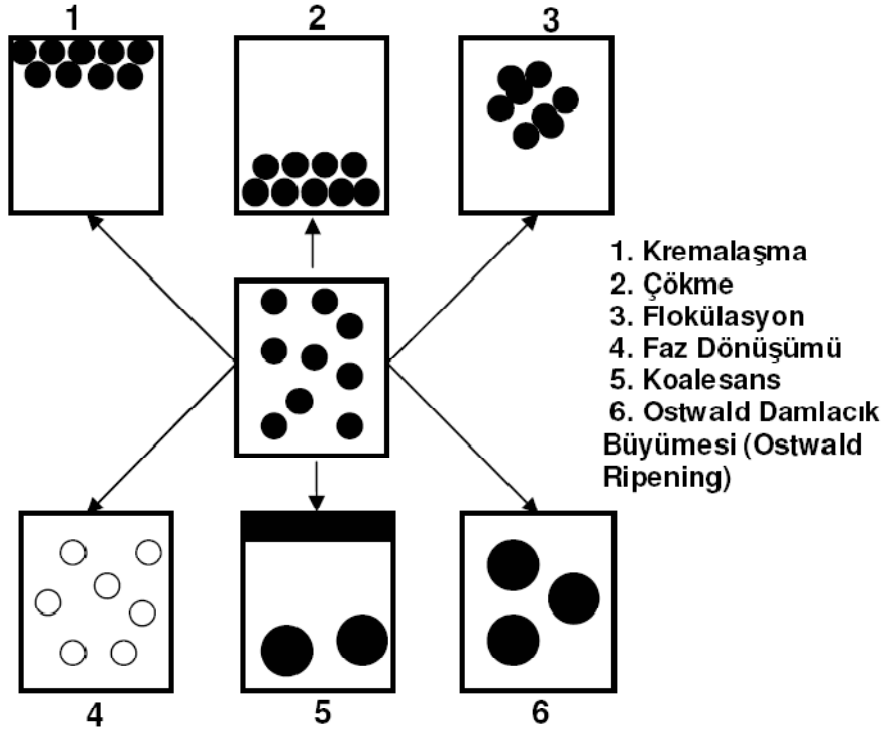
2.2 Emülsiyonların Tanımlanması

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 esterleri, 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 yüzey 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 en yaygın kullanılan yöntemdir. Hangi yüzey aktif maddenin seçileceği, molekülün hidrofil ve lipofil grupları arasındaki dengeyi temsil eden HLB değerlerine bakılarak karşılaştırılabilirse de, gerekli emülgatör konsantrasyonunun bulunması için mutlaka deneysel çalışma gereklidir[4].

2.3 Emülsiyonlarda Kararlılık

Termodinamik bakımdan kararsız emülsiyon sistemlerinin kararlılığı çok farklı şekillerde bozulabilir.



a) Çökme / Kremalaşma

Çökme (sedimentasyon), iç faz damlacıklarının yer çekimi yönünde 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 gelir[7]. Bu durum Stokes Kanunu ile açıklanmaktadır:

$$V = \frac{2a^2 (d_D - d_S) g}{9\mu} \quad (2.1)$$

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.

b)Faz Dönüşmesi

Emülsiyonun fazlarının yer değiştirmesidir. Fazların oranı ve diğer bazı faktörlerin etkili olduğu bir durumdur. Uygun yüzey etkin maddenin yeterli konsantrasyonda kullanılması ile faz dönüşmesi riski en aza indirilebilir. Ayrıca iç faz hacminin toplam emülsiyon hacminin %50'sinden fazla olmaması bir başka çözüm önerisidir.

c)Flokülasyon

Emülsiyonda dağılmış halde bulunan damlacıkların bir araya gelmesi olarak ifade edilen flokülasyon, geri dönüşümlü ve çoğunlukla kabul edilebilir bir durumdur. Ancak bazı durumlarda koalesansın öncüsü olabilir[7].

d)Koalesans

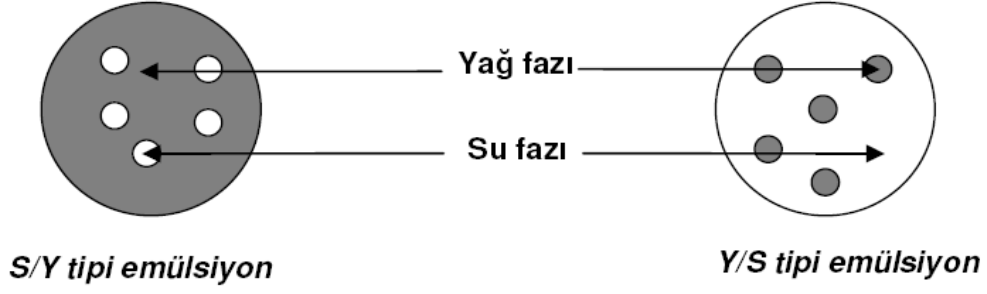
Pek çok damlacığın birbiri ile birleşmesi (kaynasma) olan koalesans, geri dönüşümlü bir durum değildir ve yüzeylerarası filmin yapısı ile ilgilidir. Emülsiyonda birbiri ile karışmayan iki ayrı fazın ortaya çıkmasına neden olur[8].

e)Ostwald Damlacık Büyümesi

Emülsiyonda, dağılmış halde bulunan küçük damlacıkların zaman içerisinde çözünmesi ve içeriklerinin daha büyük damlacıklara taşınması olarak tanımlanabilen Ostwald Damlacık Büyümesi (Ostwald Ripening), emülsiyon damlacık çapının giderek büyümesine neden olur. Emülsiyonların uzun dönemli kararlılığında etkili olan bu süreç, genellikle durdurulması mümkün olmayan bir durumdur[9].

2.4 Emülsiyon Türleri ve Tanıma Yöntemleri

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 olacağını sistemdeki maddelerin konsantrasyonu, yüzey aktif maddenin yapısı ve üretim işlemleri belirler. Emülsiyonlarda kullanılan emülgatörlerin hidrofilik grupları baskın ise *Y/S tipi emülsiyon*, lipofilik grupları baskın ise *S/Y tipi emülsiyon* oluşur[10].



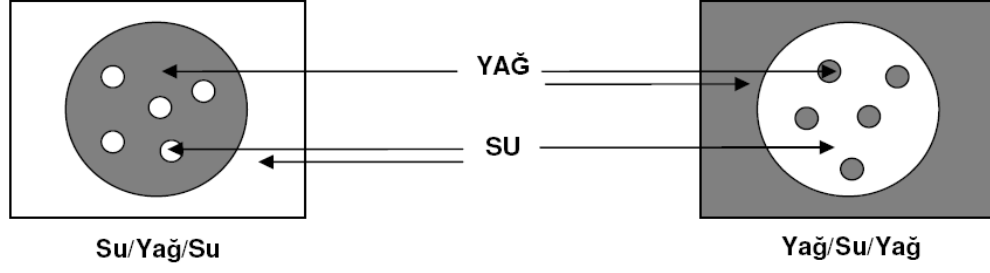
Şekil 2.1 Klasik emülsiyonların şematik görünüşü

Basit veya klasik emülsiyonlardan başka, daha karmaşık yapıya sahip emülsiyon sistemleri de geliştirilmiştir. Bunlar, çoklu emülsiyonlar (multiple emülsiyonlar), mikroemülsiyonlar, florokarbon emülsiyonlar, kuru(dry) emülsiyonlar ve submikron emülsiyonlardır. Aynı anda Y/S ve S/Y tipindeki emülsiyonu bulunduran sistemler **çoklu emülsiyonlar** olarak tanımlanır. Bunlar S/Y/S veya Y/S/Y tipi emülsiyon oluştururlar[11].

Çizelge 2.1 Mikroemülsiyonlar ile klasik(makro)emülsiyonların karşılaştırılması

Özellik	Mikroemülsiyon	Klasik (makro) emülsiyon
İç fazın damlacık büyüklüğü	<0.2 μm	0.2 μm - 10 μm
Görünüş	Saydam	Süt görünümünde
Oluşum	Kendiliğinden oluşur	Enerji vermek gerekir
Stabilite	Termodinamik olarak dayanıklı	Termodinamik olarak dayanıksız

Çok küçük damlacık boyutuna sahip (<140 nm), saydam ve dayanıklı dispersiyonlara **mikroemülsiyonlar** veya **miseller emülsiyonlar** denir.



Şekil 2.2 Su/Yağ/Su ve Yağ/Su/Yağ tipi çoklu emülsiyonlarının şematik gösterimi

Yukarıda belirtilen emülsiyonların dışında *kuru (dry) emülsiyonlar* da geliştirilmiştir. Bunlar çeşitli yöntemler veya adsorban maddelerin ilavesiyle katı hale getirilen emülsiyon sistemleridir. **Kuru (dry)** ve **kuru adsorbe (dry adsorbed)** olmak üzere iki grupta incelenebilirler. Kuru emülsiyonlar, suda çözünen veya çözünmeyen taşıyıcılar içeren Y/S emülsiyonun kurutulmasıyla elde edilen sistemlerdir. Kurutma işlemi sonucunda su fazı uzaklaşmakta ve katı taşıyıcı yağ fazını içine almaktadır. Bu sistemler toz haldedir ve in vitro ortamda veya sulu çözelti ile temas ettiğinde kolayca Y/S emülsiyonuna dönüşebilmektedirler. Çözünen taşıyıcılar olarak, laktoz, maltodekstrin, mannitol, glisin, hidroksi propil metil selüloz, metil selüloz; çözünmeyen taşıyıcılar olarak da koloidal silika kullanılmaktadır[12].

2.5 Emülsiyonların Özellikleri

a) Görünüşü:

Emülsiyonların görünüşü; viskoziteleri, akma özellikleri, parlaklıkları, pürüzsüz olmaları, yapıları ve opaklıklarından dolayı değişime uğrayabilir. Görünüşleri ve yüzeye sürüldüklerinde temas özellikleri; partikül büyüklüğüne, yağlılık oranlarına, viskoziteye, nem miktarına, 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, sıcaklığına, 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. Bu durum Çizelge 2.2' de ayrıntılı olarak verilmiştir.

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 μm '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 tanımlanırlar. Partikül büyüklüğü;

- * Emülgatörlerin kalitesine ve tipine,
- * Hazırlanma sırasında yapılan işleme,
- * Eklenen yardımcı maddelere, bağlı olarak değişir.

c) pH :

Farmasötik emülsiyonların pH' larının bilinmesi; tanınmaları, stabiliteleri ve deriye uygulanabilirliği açısından büyük önem taşır. Deri pH'sı 4-6 arasındadır. Farklı pH'lardaki ürünlerin bölgesel uygulamalarında deri pH'sına göre düzenlemeler yapılır. Sabun yapısındaki emülsiyonlarda genellikle $\text{pH} \geq 8$ dır. Eğer pH, 8'in altına inerse faz ayrışması olur. Etken maddelerin pH'ları da emülsiyonun pH'sı üzerinde rol oynar. Noniyonik emülgatör içeren emülsiyonların pH'ları 3-10, kationik emülgatör içeren emülsiyonların pH'ları ise 3-7 arasındadır.

d) Viskozite :

Hem pratik uygulamada hem de teorik açıdan emülsiyonların viskoziteleri önemli bir özelliktir. Ticari emülsiyonlar özel bir viskozitede olmalıdır. Viskozitedeki değişimler, ürünlerdeki diğer özellikler üzerinde etkilidir. 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 doğrusal 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.

2.6 Emülsiyon Oluşum Teorileri

Emülsiyonların dayanıklı olmamalarının nedeni, bunların geniş bir yüzeyler arası alana ve bu alanla orantılı bir iç yüzey enerjisine sahip olmalarıdır. Birbiri ile karışmayan iki sıvı birlikte karıştırıldığı zaman, sıvılar birbiri içinde artan toplam yüzey alanı ile küçük damlalar halinde dağılırlar. Sıvıların karışmaması, ayrılan her sıvı molekülü arasındaki kohesif kuvvetin, iki sıvı arasındaki adhesif kuvvetten daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Karışmamanın derecesi arttıkça, arayüzey gerilimi de artar. Örneğin sıvı yağın yüzey gerilimi 50 dyn/cm iken, daha polar olan bitkisel yağın (zeytinyağı) yüzey gerilimi 23 dyn/cm'dir. İki sıvının karışmasını kolaylaştırmak ve emülsiyonun dayanıklılığını artırmak için serbest yüzey enerjisini azaltmak gerekir. Bu durum aşağıdaki eşitlikle(2.2) ifade edilir[7]:

$$W = \gamma ds \quad (2.2)$$

W; Dispersiyon için gerekli iş

γ ; Yüzey Gerilimi

ds; Değişen Yüzey Alanı

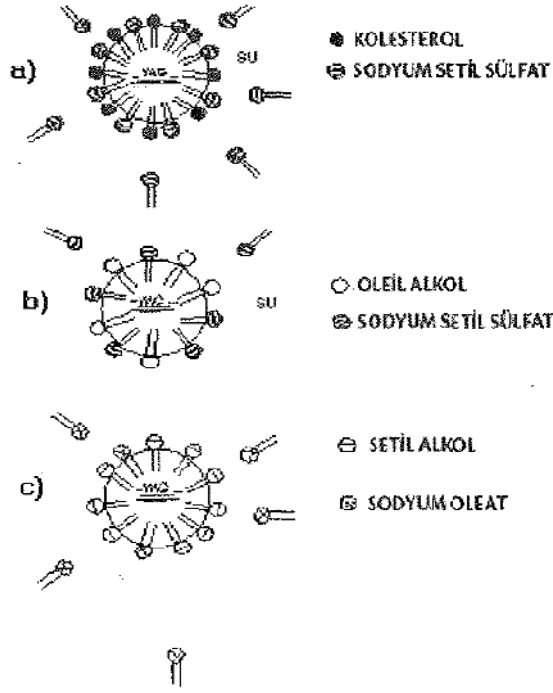
Emülsiyon oluşum teorisi, aynı zamanda ürünün stabilitesini açıklamaktadır. Klasik emülsiyon teorisine göre, yüzey etkin maddeler arayüzey gerilimini düşürürler ve arayüzeyde adsorbe olarak damlaların koalesansında bariyer görevi yapar ve emülsiyon

oluşumunu sağlarlar. Emülgatörlerin emülsiyon oluşturma mekanizması üç teori ile açıklanabilir.

1. Arayüzey gerilimini düşürmek ve termodinamik stabilizasyonu sağlamak
2. Bir arayüzey filmi oluşturmak ve koalesansa karşı mekanik bariyer sağlamak
3. Bir elektriksel çifte tabaka oluşturmak ve elektriksel bariyer sağlamak

Arayüzey gerilimini düşürmek: Yukarıda da belirtildiği gibi, arayüzey geriliminin düşürülmesi ile dispersiyonun arayüzeydeki serbest yüzey enerjisi de düşer. Emülgatörler ara yüzey bariyerleri olarak önemli rol oynarlar ve emülsiyonun dayanıklılığını sağlarlar.

Arayüzey filmi oluşturmak: Su ve yağ damlalarının yüzeyi üzerinde emülgatör tarafından bir film oluşturulmaktadır. Şekil 2.3'de emülgatör maddelerin iç fazdaki damlaları nasıl çevrelediği görülmektedir. Emülgatörler su-yağ ara yüzeyinde monomoleküler film oluşturarak adsorbe olurlar. Emülgatörlerin yüksek konsantrasyonda kullanılması ile karışmayan fazlar arasında katı bir film oluşur ve bu film emülsiyon damlalarının hem adhezyonu, hem de koalesansına karşı mekanik bir bariyer olarak etki eder. Pratikte, tek emülgatör yerine birden fazla emülgatörün kullanılması önerilmektedir. Sulu fazda bir hidrofilik, yağlı fazda da bir hidrofobik emülgatörün kullanılması ile ara yüzeyde bir kompleks film oluşabileceği gösterilmiştir. Yağ-su arayüzeyinde üç emülgatör karışımı Şekil 2.3'de görülmektedir. Sodyum setil sülfat ve kolesterol kombinasyonu bir kompleks film oluşumunu sağlamaktadır. Şekil 2.3a'da mükemmel bir emülsiyonun oluştuğu, b'de ise sodyum setil sülfat ve oleil alkol kondanse filminin oluştuğu ve sonuç olarak zayıf bir emülsiyon meydana geldiği görülmektedir. Setil alkol ve sodyum oleat sıkı bir film oluşturmaktadır (c). İki emülgatörün kombinasyonundaki kompleks film ihmal edilir. Böylece zayıf emülsiyon meydana gelir. Hidrofilik Tween (polioksietilen sorbitan monooleat palmitat) ve lipofilik Span (Sorbitan monooleat)'ın farklı oranlarda birlikte kullanılması ile Y/S veya S/ Y emülsiyonu oluşabilir. Aynı zamanda polioksietilen sorbitan monooleat palmitat (Tween 40) ve Sorbitan monooleat (Span 80) karışımı dayanıklı emülsiyon oluşumunda sağlamaktadır.



Şekil 2.3 Kompleks film oluşumu

2.7 Emülgatörler

2.7.1 Emülgatör Seçimi

Başarılı bir emülsiyon oluşturulmasında en önemli etken uygun bir emülgatörün seçilmesidir. Emülgatör seçiminde, emülgatörün istenilen özelliklerde olması, emülsiyonun raf ömrü, emülsiyonun tipi ve emülgatörün maliyeti esas alınır. Emülgatörlerin taşıması gereken özellikler şunlardır[10]:

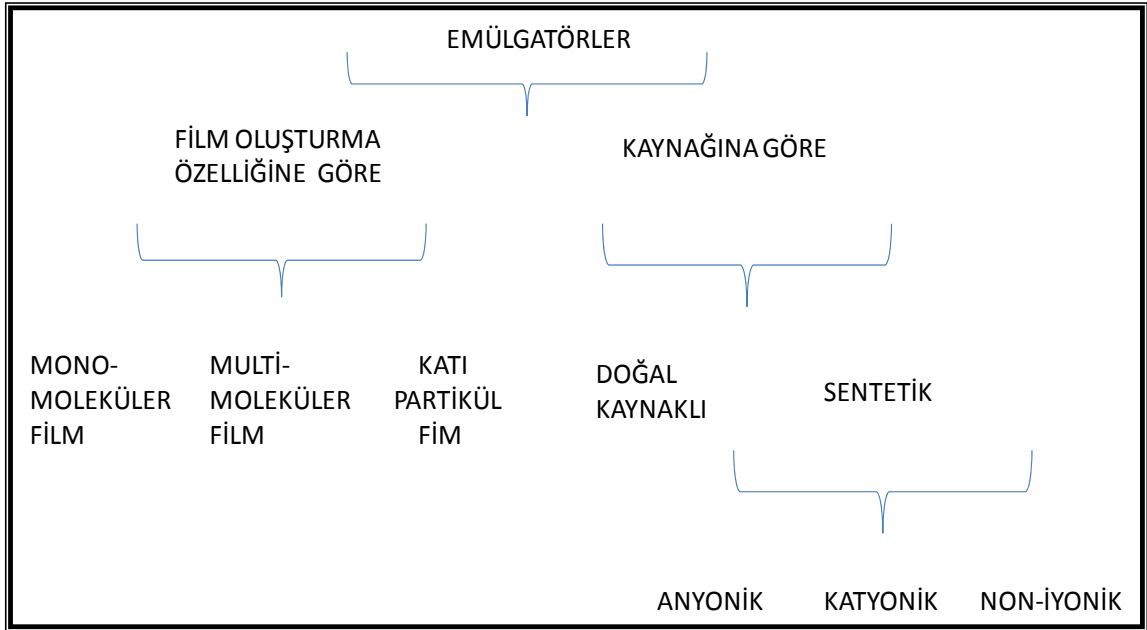
- Yüzey etkin olmalı ve yüzey gerilimini 10 dyn/ cm'nin altına düşürebilmeli
- Disperse olan damlacıklar etrafında adsorbe olmalı, arayüzeyde film oluşturmalı ve koalesansa engel olmalı
- Emülsiyonun viskozitesini arttırmalı,
- Düşük derişimlerde bile emülsiyon oluşturucu etkisi olmalı
- Suyu seven polar ucu ve yağı seven non polar ucu olmalı
- Toksik olmamalı

Her emülgatör madde bu özellikleri aynı derecede taşımaz. Bir emülgatör, dağılan damlacıkların etrafında tek tabaka olarak konumlanmalı, böylece arayüzeyde küçük partiküllerin birikmesini ve adsorpsiyonunu sağlamalıdır. Emülgatörlerin, yoğun bir film oluşturması için miktarları çok önemlidir.

2.7.2 Emülgatörlerin Sınıflandırılması

Emülgatörler, iki faz arasındaki arayüzeyde oluşturdukları filmin tipine, iyonik yüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Kimyasal yapıları ve etki mekanizmaları arasında bazı ilişkiler bulunmaktadır. Örneğin, monomoleküler film oluşturan emülgatörler sentetik ve organik materyallerdir. Multimoleküler film oluşturan emülgatörlerin çoğu doğal kaynaklardan elde edilirler ve organiklerdir. Diğer grup emülgatörler ise, inorganik olup, ince öğütülmüş tozlardır. Emülgatörlerin genel bir sınıflandırılması Çizelge 2.3’de verilmiştir.Çizelge 2.4’te ise emülgatörlerin film oluşturma özelliklerine göre bir sınıflandırma verilmiştir.

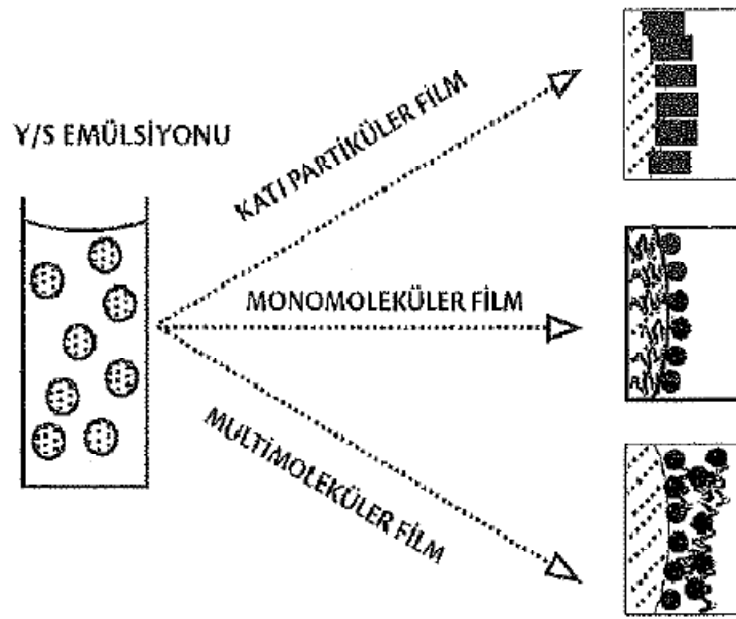
Çizelge 2.3 Emülgatörlerin genel bir sınıflandırılması



Monomoleküler film oluşturan emülgatörler; Bu tip emülgatörlerin yağ-su ara yüzeyinde tek tabaka kalınlığında adsorbe olan molekülleri veya iyonları, emülsiyonun stabilitesini sağlar. Yüzeyler arası gerilimi belirgin bir şekilde azaltırlar (Şekil 2.4).

Multimoleküler film oluşturan emülgatörler; Disperse olmuş yağ damlacıkları etrafında hidrate olmuş liyofilik kolloidler multimoleküler film oluştururlar. Bu hidrofilik kolloidler bir ara yüzeyde adsorbe olmalarına rağmen, yüzey gerilimini düşürmezler (Şekil 2.4). Koalesansa karşı çok sıkı, kuvvetli bir film oluştururlar, emülsiyonun viskozitesini artırır.

Katı partikül film oluşturan emülgatörler; Yağ-su fazları tarafından ıslanan küçük katı partiküller emülgatör olarak etki ederler. Eğer partiküller çok hidrofilik ise, sulu fazda kalırlar, çok hidrofobik ise, tamamen yağ fazında disperse olurlar.



Şekil 2.4 Emülgatörlerin oluşturdukları filmler

Çizelge 2.4 Emülgatörlerin oluşturdukları film tipine göre sınıflandırılmaları

TİP	FİLM TİPİ	ÖRNEKLER	
Sentetik yüzey-etkin maddeler	<i>Monomoleküler</i>	Anyonik Sabunlar	Katyonik
		Potasyum laurat Trietanolamin stearat Sülfatlar Sodyum lauril sülfat Alkil polioksietilen sülfatlar Sülfonatlar Dioktil sodyum sülfosüksinat	Kuaterner amonyum bileşikleri Setiltrimetilamonyum bromür Laurildimetilbenzilamonyum klorür Noniyonik Polioksietilen yağ alkolü eterleri Sorbitan yağ asidi esterleri Polioksietilen sorbitan yağ asidi esterleri Polioksietilen polioksipropilen blok kopolimerleri (poloksamerler) Lanolin alkoller ve etoksillenmiş lanolin alkoller
Doğal	<i>Multimoleküler</i>	Hidrofilik kolloidler	
	<i>Monomoleküler</i>	Arap zıncı Jelatin Lesitin Kolesterol	
İnce toz edilmiş katılar	<i>Katı partikül</i>	Kolloidal killer Bentonit Veegum	
		Metalik hidroksitler Magnezyum hidroksit	

Sentetik emülgatörler; yüzey etken maddelerin büyük bir grubu emülgatör olarak etki gösterir. Bunlar, anyonik, katyonik ve noniyonik olarak alt gruplara ayrılırlar[10].

Anyonik emülgatörler; etkin grupları anyon olup negatif yük taşırlar. Laurik ve oleik asidin potasyum, sodyum ve amonyum tuzları ya da bu asitlerin sülfonlanmış, sülfatlanmış bileşiklerinin sodyum, potasyum ve amonyum tuzlarıdır. Suda çözünürler ve çok iyi Y/S emülsiyon oluştururlar. Ancak bunların tahriş edici özellikleri vardır. Alkali sabunlarının çözeltisi yüksek pH'ya sahiptir. pH 10'un üstünde emülsiyonları dayanıklıdır. Deterjan özelliklerinden dolayı, temizleyici olarak da kullanılmaktadırlar. Yağ asitlerinin kalsiyum, magnezyum ve alüminyum tuzları metalik sabunlar olarak tanımlanır. Suda çözünmezler, S/Y emülsiyonu oluştururlar. Trietanolaminler, bir yağ asidi ile bir organik aminin oluşturduğu tuzlardır. Y/S emülsiyonu oluştururlar ve daha çok kozmetik ürünlerde kullanılırlar. Alkali sabunlara nazaran daha az tahriş edicidirler. Bölgesel olarak emülsiyon oluştururlar. Sülfatlanmış alkoller, yağ asitlerinin sülfürik asitle sabunlaşması sonucu elde edilirler. Bu bileşikler emülgatörlerin önemli bir grubudur. Islatıcı özellikleri de bulunmaktadır. Şampuanlarda tercih edilirler.

Sülfonlanmış bileşikler, kükürdün karbon atomuna doğrudan bağlanması ile elde edilen emülgatörlerdir. Yağ alkolleri ile sülfürik asidin sabunlaşması sonucu elde edilirler. En çok kullanılanları sodyum lauril sülfattır.

Katyonik emülgatörler; etkin grupları katyon olup, pozitif yüklüdürler. Bakterisit özellikleri vardır. Enfeksiyon önleyici losyon ve kremlerde tercih edilirler. Bunlarla hazırlanan emülsiyonların pH'ları 4-6 arasında olup deri pH'sına uyumludur. Bu emülgatörlerin emülsiyon oluşturma özellikleri zayıftır. Genellikle bir stabilize edici madde veya yardımcı bir madde ile birlikte kullanılırlar. Katyonik ve anyonik emülgatörler birlikte kullanılırlar. Ancak aralarında etkileşim olma ihtimali bulunmaktadır.

Noniyonik emülgatörler; Uzun zincirli yağ asitlerinin polihidrik alkollerle olan esterleri ve bunların etilen oksitle olan esterleridir ve suda iyonlaşmazlar. Son zamanlarda poli(oksietilen)/poli(oksipropilen) blok kopolimerleri emülgatörler olarak önem kazanmıştır. Bunlar Poloksamerler olarak da bilinirler. Gliseril monostearat bir gliseril esteridir ve çok lipofiliktir, iyi bir emülgatördür. Yardımcı emülgatör olarak da kullanılmaktadır. Sorbitan yağ asiti esterleri, örneğin sorbitan monopalmitat S/Y emülsiyonu oluşturur. Poli(oksietilen sorbitan monopalmitat) hidrofiliktir ve suda çözünür. Y/S emülsiyonu oluşturur.

Doğal kaynaklı emülgatörler; emülgatörlerin büyük bir çoğunluğu da doğal kaynaklardan (bitki ve hayvan) elde edilir. Arap zıncığı, jelatin, lesitin, agar, karragen, guar zıncığı, kitle zıncığı (tragacant) ve kolesterol gibi maddeler, doğal kaynaklı emülgatörlerdir. Bunların başlıca sakıncaları, hazırlanan emülsiyonlarda seriden seriye değişkenlik göstermeleri ve mikroorganizmaların üremelerine neden olmalarıdır.

2.8 Hidrofilik-Lipofilik Denge(HLB)

Emülgatör seçiminde en çok kullanılan yöntem 1949 yılında *Griffin* tarafından önerilen hidrofilik lipofilik denge (HLB-Hydrophilic Lipophilic Balance) sistemidir. HLB değeri emülgatörün hidrofilik ve lipofilik eğilimini göstererek numaralandırılır. Bu değer hidrofilik grubun mol yüzdesinin beşe bölünmesi ile elde edilen değer olarak ifade edilir. 0 ile 20 arasında derecelendirilir. 20'ye doğru yaklaştıkça hidrofilik özellik artar. Örneğin oleik asidin HLB değeri 1, potasyum oleatın HLB değeri 20'dir. Çizelge 2.5'de

HLB değerleri ile emülgatörlerin kullanım amaçları arasındaki ilişki görülmektedir[7],[11].

Çizelge 2.5 HLB değerlerine göre emülgatörlerin kullanımları

HLB	Suda dağılımı	Uygulama
1-4	Hiç	
3-6	Zayıf	s/y emülgatör
6-8	Çalkalama ile sütsü dağılım	Islatma ajanı
8-10	Dayanıklı sütsü dağılım	Islatma ajanı, y/s emülgatör
10-13	Yarısaydam-berrak dağılımlar	y/s emülgatör
>13	Berrak çözelti	y/s emülgatör, çözüldürme ajanı

Emülgatörler düşük HLB değerlerinde (<6) daha çok yağ fazında çözünebilmekte ve dayanıklı S/Y emülsiyonu oluşturmaktadır. Buna karşılık yüksek HLB değerlerinde (>8) ise dayanıklı Y/S emülsiyonları oluşturmaktadırlar. Daha öncede belirtildiği gibi hidrofilik ve lipofilik emülgatör karışımlarının kullanılması ile daha dayanıklı Y/S emülsiyonlar elde edilebilir. Çizelge 2.6'da emülgatörlerin HLB değerlerine yer verilmiştir. İki emülgatör (A ve B) karışımı kullanarak emülsiyonun oluşması için istenilen HLB değeri aşağıda verilen eşitlikle hesaplanabilir:

$$HLB = fA HLBA + (1-fA) HLBB \quad (2.3)$$

Burada; fA karışımdaki A emülgatörünün ağırlık kesri

Çizelge 2.6 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

Emülgatör seçiminde bir diğer yaklaşım da *faz değişim sıcaklığı- (FDS)'nin* esas alınmasıdır. Emülgatörlerin emülsiyon oluşturma özellikleri sıcaklıkla değişmektedir. Bu yönetime göre, emülgatörler hangi sıcaklıkta Y/S emülsiyonunu S/Y emülsiyonuna dönüştürdüklerine göre derecelendirilmiştir. Noniyonik emülgatörlerin seçimi için uygun bir yöntemdir. FDS'na, noniyonik emülgatörlerin polietilen zincir uzunluğu, hidrokarbon zincir uzunluğu ve sulu fazdaki tuz konsantrasyonu etki eder. Emülgatörün hidrokarbon zincir uzunluğu arttıkça FDS'da artar.

2.9 Antioksidan Seçimi

Emülsiyonların görünüşünün bozulması doymuş hidrokarbonların kolaylıkla oksidasyona uğramasındandır. Oluşan oksidasyon yağın acımasına ve emülsiyonun bozulmasına neden olmaktadır. Antioksidanlar genellikle kütlece % 0.001-0.1 konsantrasyonlarda kullanılırlar[13]. Çizelge 2.7' de emülsiyonlarda sıklıkla kullanılan antioksidanlar görülmektedir. En çok kullanılan antioksidanlar bütilhidroksianisol (BHA), butilhidroksitoluen (BHT), l-tokoferol ve alkil gallatlardır. BHT ve BHA' ın kokularının iyi olmamasından dolayı düşük konsantrasyonlarda kullanılmaktadırlar.

Alkil gallatların da kötü tatları bulunmaktadır. İki veya daha fazla antioksidanın kullanılması sinerjik etki göstermektedir.

Çizelge 2.7 Emülsiyonlarda kullanılan antioksidanlar

Askorbik asit

Gallik asit

Propil gallat

α -tokoferol

β -tokoferol

Butil hidroksi toluen (BHT)

Butil hidroksi anisol (BHA)

Sülfidler (sodyum sülfid, sodyum meta-bisülfid)

Etilendiamintetraasetik asit (EDTA)

Fenil alanin

Triptofan

Tioller (sistein HCl, Tiogliserol)

2.10 Emülsiyonların Elektriksel Özellikleri

Emülsiyonların stabilitelelerinde emülsifiye olan damlacıkların yüzey yük ve zeta potansiyellerinin ölçülmesi önemli bir göstergedir; çünkü elektrostatik itme kuvvetinin flokülasyon ve koalesansın önlenmesinde anlamlı katkısı bulunmaktadır. Partiküller arasındaki elektriksel yükler flokülasyon hızını etkiler. Bu nedenle zeta potansiyel flokülasyonun değerlendirilmesinde önemlidir[14]. Eğer koalesansa karşı dayanıklı ise, partiküllerin yüzey yüklerinin saptanması raf ömrünün önceden hesaplanmasında yardımcı değildir. Emülsiyonların hazırlandıktan kısa bir süre sonra elektriksel iletkenliklerinin ölçülmesi stabilitelelerinin değerlendirilmesinde önemli bir kıstastır. Y/S veya S/Y emülsiyonlarının elektriksel iletkenliği farklı yöntemlerle belirlenir. Elektriksel iletkenlik dispersiyonun derecesine bağlıdır. Küçük damlacıklardan oluşan Y/S emülsiyonları düşük direnç gösterirler. Direnç arttıkça damlacıklar agregasyona uğrar.

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[2],[15].

Emülsiyon polimerizasyonu zincir radikal polimerizasyonuna bir örnektir. Proses süspansiyon polimerizasyonuna benzer ancak reaksiyon karakteristikleri ve mekanizmasında bazı farklılıklar gösterir. Emülsiyon polimerizasyonunun süspansiyon polimerizasyonundan başlıca farkları arasında; polimerizasyonda oluşan taneciklerin boyutu ve tipi, kullanılan başlatıcının çeşidi ve molekül ağırlığının polimer parametrelerine bağlılığı sayılabilir. 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 polimerizasyonununkinden farklıdır [15].

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 difüzyonlanır 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 toksik 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[2]:

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°C) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.

c) Ortamın viskozitesi blok ve çözelti polimerizasyonuna göre oldukça düşük olup, karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi (pompalanması) oldukça kolaydır.

d) Kütle ve çözelti polimerizasyonlarına göre daha emniyetlidir.

e) Sürekli üretim kolaydır. Ürünleri, başka bir ayırmaya gerek olmadan doğrudan ya da bir karıştırma işlemi sonunda kullanılabilir.

f) Organik çözücü kullanılmaz. Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkânı 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(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 uzaklaştırmanın zorluğu başlıca dezavantajlar arasında sayılabilir.

Emülsiyon polimerizasyon ürünü olan latekslerin orijinal koloidal çözelti ve film formunda olmak üzere direk kullanımı için iki çeşit uygulama alanı vardır. Orijinal lateks çözeltilerinden 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 gösterdiği açıklanmıştır. Çözücünün buharlaşmasıyla, bu alanın merkezi kurur ve substratın ortasında dar bir bölgede sıkışmış 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 yerleşmektedirler. Bu da tanecikler arasında etkileşime sebep olur. Sodyum dodesil sülfat (SDS) gibi bir emülgatör ve monomerden kaynaklanan COO^- , SO_4^{-2} gibi gruplar sebebiyle taneciklerin etrafı negatif yükü sarılı olabilir ve film oluşum işlemi sırasında elektrostatik itme kuvveti etkili olabilir.

Latekslerin bir çok uygulaması için lateks filmlerin çözücü dayanımları, gerilme kuvvetleri, esneklik, film modülü, % güç altında uzama gibi özellikleri oldukça önemlidir. Bu özellikler 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[16]:

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 özellikleri bu basamakta değişir. Tanecikler bu aşama da gerçekleşir.

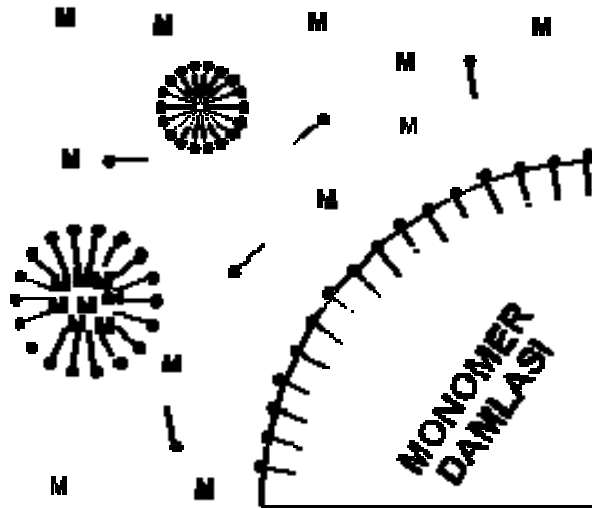
3.2 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri

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

3.2.1 Klasik emülsiyon polimerizasyonu

Başlangıçtaki reaksiyon ortamı:

Burada monomer, alkil sülfonatlar, sabunlar ve benzeri emülsiyon edici ajanlar yardımıyla genellikle su olan bir ortamda emülsiyon olurlar. Monomer, bu nedenle emülsiyon damlaları olarak hemen hemen tamamen sürekli fazda (suda) dağılırlar.



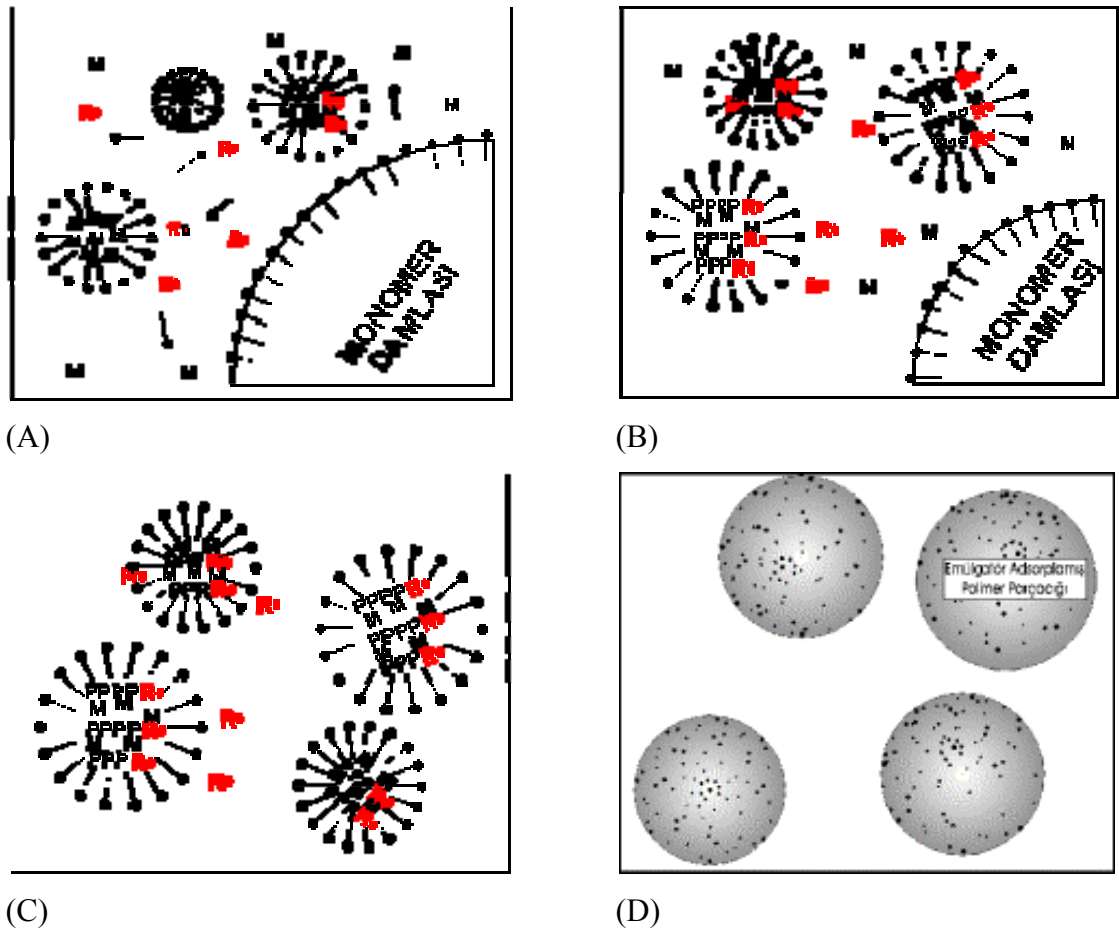
Şekil 3.1 Reaksiyon başlangıcında emülsiyon sistemi

Tipik bir emülgatörün su fazındaki misel ve laminar yapısı Şekil 3.1 de gösterilmiştir. Bu tip oluşmuş bir emülsiyon sistemi yine aynı şekilde gösterilmiştir. Sistemde söz konusu türler; su gibi polar bir fazda çözülmüş monomer ve miseller, misellerle emülsiyon olmuş monomer, miselleri adsorbe etmiş monomer damlalarıdır. İlk olarak polimerizasyonun emülsiyon olmuş damlaların içinde gerçekleştiği düşünülmüş ve bu nedenle emülsiyon polimerizasyonu terimi bu tip polimerizasyon için kullanılmıştır. Günümüzde, polimerizasyonda emülsiyon damlalarının ikinci derecede önemli oldukları bilinmesine rağmen bu isim yine de kullanılmaktadır.

Polimerizasyonun başlaması, ilerlemesi ve sonlanması

Emülsiyon polimerizasyonunda; suya başlatıcı türlerin ilavesiyle, suda çözülmüş başlatıcı parçasına bağlı ilk monomerik radikaller ortaya çıkar. Emülsiyon polimerizasyonunda, oluşan bu radikallerden bir kısmı daha fazla büyüyerek su fazındaki monomerler ile tepkimeye girerlerken, bir kısmı da ortamdaki misellerin içine

doğru diffüzlenererek büyümelerini miseller içinde sürdürürler[16]. Su fazında büyüyen radikallerden bir kısmı ise kritik bir zincir uzunluğuna kadar büyüyerek çökeler. Çökelen zincirler monomerle şişerken, bu arada ortamdaki emülgatörü adsorbe ederek folükülasyonlara karşı direnç kazanır. Reaksiyon bu şekilde ilerlerken önce ortamdaki çözünmüş miseller kaybolur. Daha sonra ortama monomer pompalayan monomer damlacıkları yok olur ve son olarak miselleri oluşturan yüzey aktif maddeler yukarıda da bahsedildiği gibi monomerle şişmiş polimer yüzeyine adsorbe olmuş şekildeki polimer taneciklerini verirler. (Şekil3.1. ve Şekil 3.2.)



Şekil 3.2 Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları

(A) Polimerizasyonun Başlaması (B) Polimerizasyonun sürmesi, bu aşamada hemen tüm miseller tükenmiştir.(C) Monomer damlacıkları tükenmiş (D) Polimerizasyonun sonlanması

Reaksiyon başlarında radikallerin sayısına göre monomer konsantrasyonunun yüksek olması ve parçacık içi vizkozitesinin yükselmesi nedeniyle sonlanma reaksiyonları hızlı gerçekleşmez. Böylece monomerler tükenene kadar moleküller büyür ve yüksek moleküler ağırlıklara ulaşılır, dönüşüm %100 civarına ulaşır.Şekil3.2.de klasik emülsiyon polimerizasyonunun başlaması, ilerlemesi ve sonlanması gösterilmiştir.

3.2.2 Ters(Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Ters emülsiyon polimerizasyonu, genellikle sulu çözeltisi halinde, suda çözünebilir bir monomerin sürekli bir yağ fazında emülsiyeye edilmesi ile yapılır ve polimerizasyon yağda submikroskopik suda şişmiş polimer parçacıkların bir dispersiyonunu vermek üzere yağda ya da suda çözünebilir bir başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilir. p-sodyum stiren sülfonatın ters emülsiyon polimerizasyonunun mekanizma ve kinetiği, yağda ve suda çözünebilir başlatıcılar kullanılarak araştırılmıştır. Çizelge 3.1’ de bu polimerizasyonda kullanılan bir reçete verilmiştir. p-sodyum stiren sülfonat, suda çözülmüş ve çözelti Span 60 (sorbitan monostearat) emülgatörü kullanılarak o-ksilende emülsiyeye edilmiştir. Bazı deneylerde benzoil peroksit o-ksilende çözülmüştür. Diğerlerinde potasyum persülfat, suda çözülmüştür. Polimerizasyonlar 40-70 °C’ de yapılmıştır.

Çizelge 3.1 p-Sodyum stiren sülfonatın ters emülsiyon polimerizasyonu için örnek reçete

<u>Bileşenler</u>	<u>Ağırlık Kesri</u>
p-Sodyum stiren sülfonat	6.00
Deiyonize su	24.00
o-Ksilen	70.00
Span 60 Emülgatör	Değişken
Benzoil peroksit başlatıcısı	0.14
Potasyum persülfat başlatıcısı	0.060

3.2.3 Emülgatörsüz (Emulsifier-Free) Emülsiyon Polimerizasyonu

Başlatıcı, monomer, sürekli faz (genellikle su) ve emülgatör kullanılarak gerçekleştirilen klasik emülsiyon polimerizasyonunda; emülgatör, oluşan ürünü kirletir. Oysa elde edilen lateks monodispers ve temiz olursa; elektron mikroskopları, ışık saçılma aletleri, ultrasantrifüjler ve aerosol(havada asılı tanecik) sayma aletleri, tıbbi

teşhis testleri, filtrelerin ve biyolojik zarların gözenek çaplarının belirlenmesi gibi uygulamalarda ve kolloid çalışmalarında model sistemler olarak çeşitli ölçme aletleri ve tekniklerinin kalibrasyonunda geniş uygulamalarda kullanılabilecek özellik kazanırlar . Ancak emülgatörün tam olarak uzaklaştırılması oldukça zordur. Fakat bazı monomerler emülgatörsüz olarak da emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilebilirler. Bu tip polimerizasyonun yürüme mekanizması klasik emülsiyon polimerizasyonundan biraz daha farklı şekilde gerçekleşir. Reaksiyon aşağıdaki adımlar üzerinden yürür.

1. İlk olarak sürekli fazdaki başlatıcı molekülleri ya da iyonları (örn. $S_2O_8^{2-}$), parçalanarak (örn. $SO_4^{\cdot -}$) monomerle tepkimesi sonucu yüklü radikal iyonları (örn. $(SO_4^{\cdot -}) M^{\bullet}$) verir.

2. Daha önceki kısımlarda ele alındığı gibi, oluşan bu radikaller buldukları fazda yer alan çözünmüş durumdaki monomerlerle birleşerek **radikalik yüklü oligomerler** oluştururlar. Oluşan bu radikaller görünümüleri açısından hidrofilik yüklü bir uç, bu uca bağlı hidrofobik bir radikal kısmı ile bir misel molekülünü andırır.

Bundan sonraki aşamanın yürüyüşü, daha önceki bölümlerde de ele alındığı gibi, ortam şartları ve reaktanların özelliklerine bağlı olarak, birkaç olası mekanizma üzerinden yürür.

3. Bu oluşan misele benzer oligomerik yapının uğrayabileceği olası değişiklikler şunlardır:

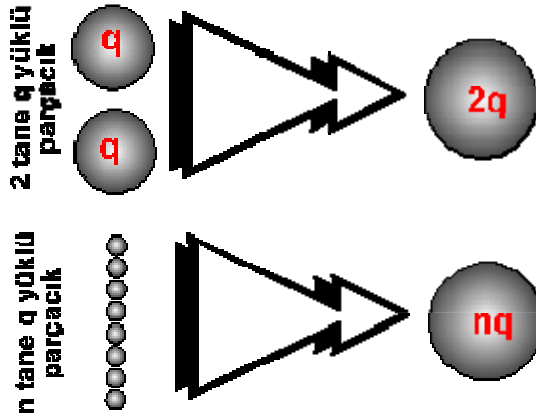
A) Sonlanma söz konusu olabilir. Bu oluşan düşük molekül ağırlıklı molekül bundan sonra tam bir emülgatör gibi görev yapar.

B-i) Kritik bir zincir uzunluğuna büyüyerek çökebilir. Eğer **(A)** da belirtildiği gibi küçük molekül ağırlıklı misele benzer oligomerik yapılar söz konusu değilse, çöken polimer monomerle şişer. Polimerizasyon çöken polimer fazında da ilerlemeye başlar. Polimerin folükülasyonuna engel olacak tek kuvvet polimer molekülünün ucundaki yüklü gruptur.

B-ii) Bir başka olasılık; **(A)** da oluşan emülgatörlerin miseller oluşturarak klasik emülsiyon polimerizasyondaki mekanizmaya benzer şekilde polimerizasyonu ilerlemeye devam ettirmeleridir.

C) **(B)** de oluşan tanecikler başlangıçta yeterli yüzey yüküne sahip olmayacakları için, kolloidal olarak kararsız parçacıklardır. Bu nedenle, onların yüzey yükleri tanecikleri

birbirlerinden uzak tutmaya yetmez, flokülasyon meydana gelir ve kararlı lateks parçacıklarını oluştururlar. Örneğin; Şekil 3.3 de gösterildiği gibi iki tane q yüklü küre yeni bir küre vermek üzere çarpışır, $2q$ yüklü yeni bir küre meydana gelir, ancak bu kürenin yük yoğunluğu kürelerin ilk yoğunluklarına göre $2^{2/3}$ kadar daha fazladır. Eğer; n tane tanecik benzer şekilde tek tanecik oluşturacak olursa, yeni kürenin ilk kürelere göre yük yoğunluğu $3^{1/n}$ kadar fazladır. İşte bu çarpışmalarla tanecikler kritik bir büyüklüğe ulaştıklarında üzerlerinde kritik bir yük yoğunluğuna da sahip olurlar. Bu yükün değeri en azından, birbirine belli bir kinetik enerji ile yaklaşan tanecikleri durdurabilecek bir büyüklüktedir. Sistemdeki tanecikler birbirlerine dokunamadıklarından kararlı bir kolloidal sistem oluştururlar. Sistemdeki bu potansiyel engelinin büyüklüğü tanecikler üzerindeki elektriksel çift tabaka ile ilgilidir ki bu ortamın dielektrik sabiti ile oynanarak değiştirilebilir.



Şekil 3.3 q yüklü 2 ve n tane q yüklü taneciğin birleşerek $2q$ ve nq yüklü tanecikleri oluşturmaları.

(D) Tanecik içindeki moleküllerin büyüklüğünün artması ve ortamdaki monomer damlacıklarının tükenmesi sonucu parçacık içi radikal uçların jel etkisi nedeniyle hareketlilikleri düşecek ve böylece polimerizasyon hızında bir artma gözlenecektir.

4. Bundan sonra bilinen yollarla tanecik içinde sonlanmalar meydana gelecektir.

Buradaki en önemli noktalardan biri; kolloidal taneciklerin kararlılığını sağlayan yüklü yüzey gruplarının başlatıcıdan doğmasıdır. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda kolloidin kararlılığı; *başlatıcıdan gelen yüklü gruplar* + *emülgatörden gelen gruplar* ile sağlanırken, bu tip polimerizasyonda ancak *başlatıcıdan gelen yüklü gruplar* ile

sağlanacaktır. Bu nedenle taneciklerin, klasik emülsiyon polimerizasyonundaki taneciklerle karşılaştırıldığında daha büyük olması beklenir ki bu doğrudur.

Parçacık büyüme mekanizması iki teori ile gerçekleşebilir:

1)İçküre-Kabuk teorisi: Parçacık içinde monomerin serbest radikal polimer zincirleri ile tepkime vermeleri için gerekli şartlardan ilki, elbette, parçacık içinde monomer ve radikal polimer zincirlerinin bir araya gelmesidir. Ayrıca tanecik içi radikal konsantrasyonunun parçacığın her tarafına homojen bir şekilde dağıldığı düşünülürse, polimerizasyonun tanecik içindeki her noktada eşit şansa ilerlemesi beklenir. Buna karşın taneciğin içinde bulunduğu ortamı göz önünde bulundurulursa, bahsedilen beklentiden bazı sapmaların olması kaçınılmazdır. Çünkü, zincir uçları parçacık içine tamamen rastlantısal olarak dağılsa bile monomer konsantrasyonu zamanla parçacığın iç kısımlarında azalırken dış kısımlarına doğru daha fazla olacaktır. Bunun nedeni de; polimer taneciğinin iç kısımlarına ulaşmadan monomerin zincirlerden biriyle tepkime verme şansının yüksek olmasıdır. Bu nedenle ilerleyen reaksiyon zamanı ile birlikte parçacığın iç kısımlarında monomer konsantrasyonu düşecektir. Bu da monomer açısından fakir bir içküre ve monomerce zengin bir dış kabuktan oluşan polimer taneciği gözlenmesine neden olacaktır. Bu şekilde oluşabileceği düşünülen bir polimer taneciği Şekil 3.4 de gösterilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonundaki bu tip büyüme, genellikle, klasik emülsiyon polimerizasyonunda gözlenir.



Şekil 3.4. Polimer taneciğindeki monomer-polimer heterojenliği

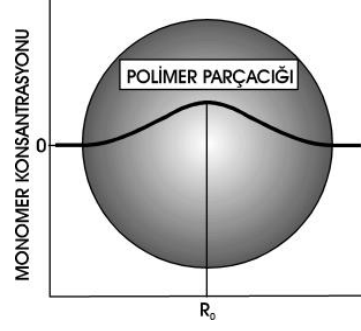
2) Kabuk Büyüme Teorisi: Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki taneciklerin neden klasik emülsiyon polimerizasyonunda elde edilenlerden daha büyük

olması gerektiği önceki bölümlerde açıklanmıştı. Polistiren için normal şartlar altında Flory eşitliğinden;

$$\left(\frac{\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}}{M_w} \right) = 0.71$$

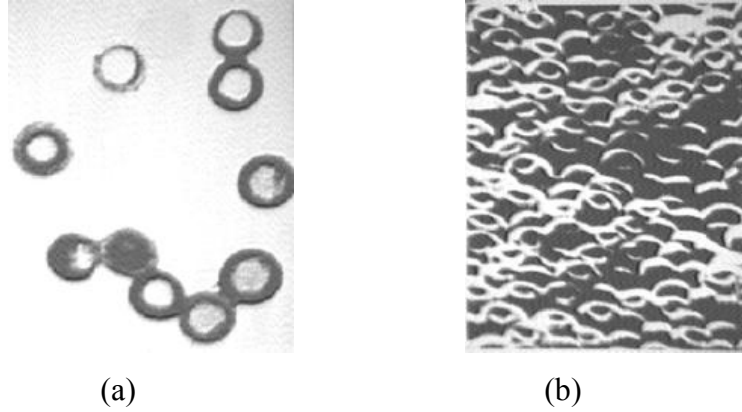
$\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$ °A, olarak hesaplanıp uçtan uca uzaklık ortalaması kareleri karekökü $(\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2})$; $M_w=10^6$ için 710 °A ve $M_w=10^5$ için 225 °A büyüklüğündedir. Bu iki büyüklükten görüldüğü gibi klasik emülsiyon polimerizasyonunda moleküller taneciğin her tarafında etkinken, emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda ise serbest radikal uçların erişebilecekleri mesafe nispeten daha azdır. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyon sistemlerinde kabuk-büyüme mekanizmasının esas olarak kabuk kısmında (100-400°A) meydana geldiği çeşitli araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür[18].

Kabuk büyüme mekanizmasının meydana çıkmasının nedeni hidrofilik son grupların yüzeyde bağlanması ve parçacıkların büyük boyutları yüzündendir (yaklaşık 0.15 - 0.20 µm den daha büyük). Nitekim, herbir büyüyen radikal parçacık yüzeylerinde, sülfat zincir son gruplarına asılı durumda olup büyüyen uç, uçtan uca uzaklığa eşit bir kalınlıktaki kabuk içindeki yerde olmalıdır. Bu nedenle, kabuk bölgesinde tepkime vermeksizin monomer taneciğin içine diffüzenir. Kabuk dışındaki monomerin bitmesinden sonra, taneciğin ortasında yer alan monomer bu kez reaktif serbest radikal polimer uçların bulunduğu parçacığın kabuk bölgesine diffüzenir. Böylece parçacık içindeki monomer konsantrasyonu düşecektir. Polimerizasyon daha fazla ilerlediğinde monomer diffüzyonuna karşı monomer konsantrasyonunun azalması ve parçacık içindeki vizkozitenin artması nedeniyle bir direnç doğacaktır. Sonuç olarak polimerizasyon monomer difüzyon kontrollü hale gelir ve reaksiyon hızı azalır. Fick kütle transfer eşitliğine göre, belirli bir mesafeye molekülün difüzenmesi için gereken zaman uzaklığın karesi ile orantılıdır. Bundan dolayı büyük parçacıklardaki reaksiyon bölgesine parçacığın içindeki monomerlerin difüzenmesi için gereken ortalama zaman, küçük parçacıklardakinden daha büyüktür. Sonuç olarak yüksek dönüşüm periyodunda, monomer polimerin bulunduğu kabuk sisteminin iç kısmında dış kısmına oranla daha az bulunur.



Şekil 3.5 R_0 yarıçaplı bir polimer taneciğinde, su fazında monomer tükendikten sonra, parçacık içinde monomer konsantrasyonunun değişimi.

Büyük parçacıklarda bu nedenle sınırlı dönüşüm meydana gelir. Böylece sınırlı dönüşüm mekanizması, kabuk büyüme polimerizasyonunun meydana gelmesine ve yüksek dönüşüm bölgesinde monomer difüzyon kontrollü polimerizasyonuna bağlanabilir. Bu şekilde oluşan parçacıklardaki monomer konsantrasyonunun değişimi Şekil 3.5’de, bu tür bir polimerizasyonda elde edilmiş parçacıkların TEM ve SEM görüntüleri de Şekil 3.6’ da verilmiştir.



Şekil 3.6 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen taneciklerin morfolojileri (Goodall A.R. et. all., 1977) (a) TEM fotoğrafı (b) SEM fotoğrafı.

3.3 Kopolimerizasyon

İki farklı monomerin kimyasal bağlarla bağlandığı polimerizasyon olayına “kopolimerizasyon”, elde edilen ürüne de “kopolimer” denir[19]. Çeşitli kopolimer moleküllerinde veya bir tek kopolimer molekülünün farklı oranlardaki karışımlarında 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

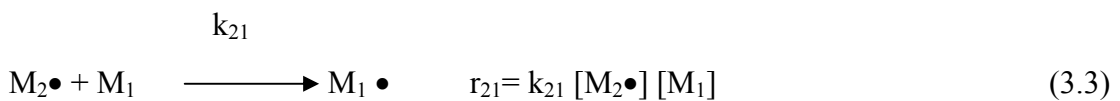
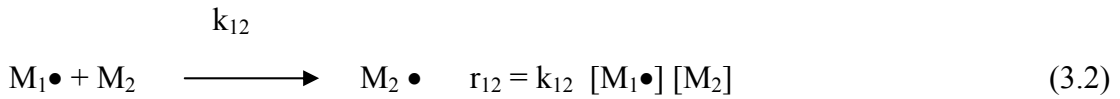
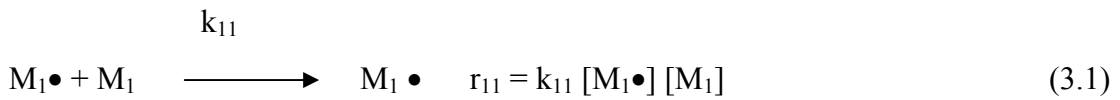
girmesi ile polimer elde edilebilir. Zincir reaksiyonları iki farklı monomerin birleşmesi ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

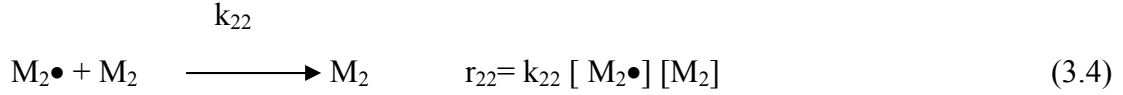
Endüstride kopolimerizasyon reaksiyonları ile istenilen özellikte polimerik madde elde edilebilmektedir. Herhangi bir polimer sert, kırılğan ve düşük darbe dirençli ise bu polimerin monomeri ile uygun başka bir monomer kopolimerizasyona uğratılarak daha dayanıklı ve istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere 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. Kopolimerizasyonun en önemli amacı budur. 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: $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$. Dört tip büyüme reaksiyonu olabilir:

Reaksiyon	Hız Denklemi
-----------	--------------





Eşitliklerde; 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 kural “kararlı hal koşulu (steady-state)” olarak bilinir.

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

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

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,

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

ve

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

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

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;

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

- ❖ $r_1 > 1$ 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,

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

Eşitlik 3.14, 3.15 ve 3.16 'in birleştirilmesi ile $f(1-F)/F = r_2 - (f^2/F)r_1$ eşitliği bulunur. Bu yolla deneysel incelemeler sonucu reaktiflik oranları bulunabilir veya reaktiflik 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 reaktiflik oranlarının bilinmesi arzu edilmektedir. Alfrey ve Price bu amaç için **Q-e parametrelerini** geliştirmişlerdir (Erbil, 2000). $M_1\bullet$ radikali – M_2 monomeri için için Alfrey-Price bağıntısına göre hız sabiti Eşitlik 3.17 deki gibi yazılır.

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

P_1 : radikalın genel reaktiflik ölçümü

Q_2 : monomerin genel reaktiflik ölçümü

e_1 : radikalın 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

Başlatıcı; monomer (monomerin çözücüdeki çözünürlüğüne) ve polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna (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[20].

Emülsiyon polimerizasyonunda başta suda çözünen başlatıcılar olmak üzere, suda kısmen çözünen ve redoks başlatıcılar kullanılır. Suda çözünen başlatıcılar arasında potasyum ya da amonyum persülfat, hidrojen peroksit ve 2,2-azobis(2-amido-propan) dihidroklorid sayılabilir. Süksinik asit peroksit ve t-bütil hidroperoksit ise suda kısmen çözünen başlatıcılardandır. Redoks başlatıcılar, 50 °C'nin altındaki sıcaklıklarda uygun başlatıcı oranlarındaki verimlerde avantajlıdır. Redoks başlatıcılara demir iyonlu persülfatlar, kumen hidroperoksit, demir sülfat ile bisülfat iyonlu hidrojen peroksitler örnek olarak verilebilir. Ayrıca 4-4 azobis(4-siyano pentanoik asit) gibi azo bileşikler de başlatıcı olarak kullanılır. Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözünen, serbest radikal üretici başlatıcılardan peroksit ve persülfatlar en çok tercih edilenlerdendir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar Çizelge 3.2'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2 Radikal polimerizasyon başlatıcıları

Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	40 – 60
Amonyum persülfat	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	40 – 70
Potasyum persülfat	K ₂ S ₂ O ₈	40 – 70
Azoizobutironitril	(CH ₃) ₂ CNN ₂ CN(CH ₃) ₂	50 – 70
Kumen hidroperoksit	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ COOH	50 – 120
t-Bütil hidroperoksit	(CH ₃) ₃ COOH	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

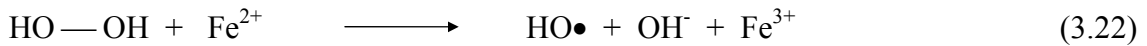
Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikalleri verebilir. Peroksidisülfat tuzları da bu amaçla kullanılır. Bu kararsız bileşiklerin parçalanmasında, serbest radikal üretimini arttırmak için emülsiyon sisteminin sıcaklığını yükseltmek gerekir. Bununla birlikte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

meydana gelebilir. Bunların büyük bir kısmı polimerleşebilen monomerlerin varlığıyla engellenmiştir.

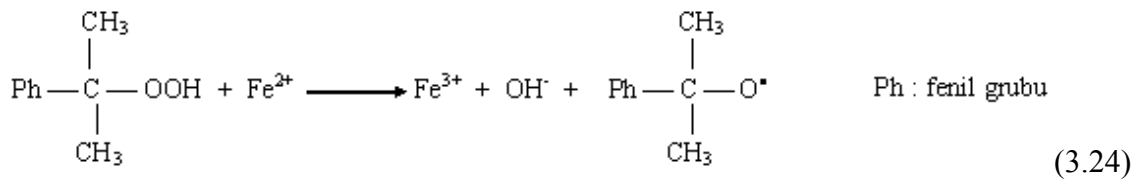
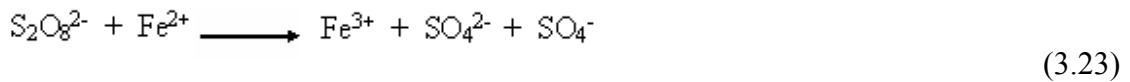


Peroksit bileşikleri kuvvetli yükseltgen maddelerdir ve indirgen maddeler yanında parçalanmaları artırılabilir. Bu tür redoks sistemlerinin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılması ile emülsiyon uygulamalarında önemli gelişmeler sağlanmıştır.

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 artırılabilir. Redoks sistemlerinin ilk indirgeme bileşikleri düşük sülfüroksiasit tuzlarıdır. Bunlara örnek olarak sodyum bisülfat (NaHSO_3) ya da sodyum metabisülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 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 persülfat 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.

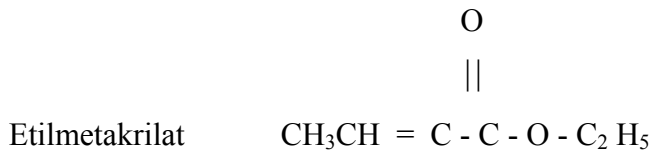
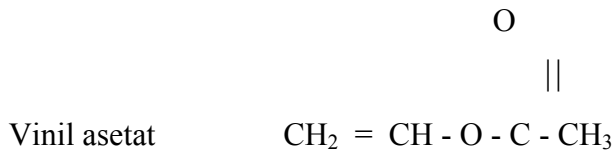
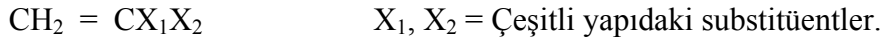
Başlatıcı türlerin yapıları ile ilgili bilgiler polimer ürünlerinin son gruplarının analizi ile belirlenebilir. Kimyasal metodlar ve iz element araştırmaları, persülfatların ayrılması sonucu oluşan radikallerin son gruplarında sülfonatların da bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca sülfatlı ayırma prosesleri ile üretilen polimerler üzerinde yapılan kalorimetrik çalışmalarda, sülfat ve hidroksil son gruplarının her ikisinin de varlığı görülmüştür.

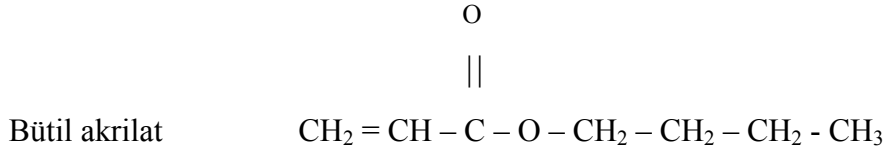
Hidroksil gruplarının varlığı sülfat radikalleri ve su arasında ikinci bir reaksiyonun hidroksil radikalleri üretebileceği ve hatta polimerizasyonu başlatabileceğini gösterir.

Redoks başlatıcıların persülfat ve indirgeme bileşenleri ayrı ayrı sülfat ve sülfonat son grupları oluştururlar. Son grupların yapısı, polimer emülsiyonlarının kararlılığı, suya karşı duyarlılığı ve korozifliği 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[21].





Ancak tüm vinil monomerlerin de emülsiyon sistemi içerisinde 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.

Çizelge 3.3 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

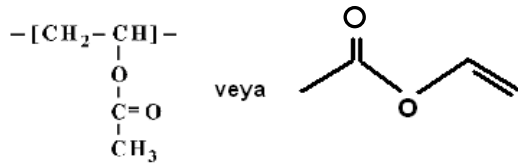
HP : Hidrojen peroksit
OP : Organik peroksit
PS : Peroksidisülfatlar
RS : Redoks sistemleri
n : nonyonik emülgatörler

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.

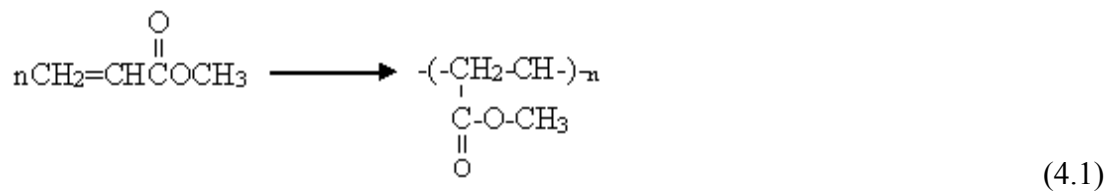
Monomerin sudaki çözünürlüğü veya su ile reaktivitesi de emülsiyon sistemi içerisinde polimerize olabilirliği açısından önemli bir karakteristiktir. Genellikle suda çözünebilen monomerler emülsiyon mekanizmasıyla iyi polimerleşemezler. Bunun sebebi suda çokça çözünebilen monomerlerin emülsiyon sisteminde misellerin içi yerine daha çok sulu fazda polimerleşmeyi tercih etmesidir[21],[22].

**VİNİL ASETAT ve BÜTİL AKRİLAT'INEMÜLSİYON
POLİMERİZASYONU****4.1 Vinil Asetat Monomeri(VAc)**

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



şeklinindedir. VAc'ın en önemli kimyasal reaksiyonu Eşitlik 4.1'de verilen serbest radikal polimerizasyonudur.



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

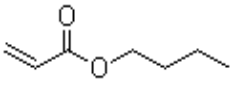
VAc monomeri poli(vinil asetat) (PVAc), poli(vinil alkol) (PVOH), etilen-vinil asetat kopolimerler ve etilen vinil alkolün de içinde bulunduğu çok geniş bir polimer yelpazesinin kimyasal yapısında yer alır. Bu polimerler genellikle plastikler, filmler,

laminyasyon yapıştırıcıları, elastomerler, mürekkepler, su bazlı emülsiyon boyaarı, kâğıt kaplamaları, güvenlik camları, akrilik fiberler, yapı malzemeleri ve yapışkanların üretiminde kullanılır[23]. PVAc'ın yapıştırıcı olarak ana kullanım alanları paketleme, ambalaj ve ahşap yapıştırırmadır. PVAc'ın emülsiyon formu, özellikle yapıştırıcılar için uygundur.

Yoğunluğu 0.9338 g/cm³, erime noktası -93°C, kaynama noktası 72.7°C, buhar basıncı 92 mmHg, kırılma indisi 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), camsı geçiş sıcaklığı(T_g) 33°C olan saydam bir sıvıdır.

4.2 Bütil Akrilat Monomeri(BuA)

Bütil akrilat'ın moleköl formülü C₇H₁₂O₂, moleköl ağırlığı 128,17 g/mol dür. Moleküler

yapısı  şeklindedir. Yoğunluğu 0.89 g/cm³, erime noktası -64°C, kaynama noktası 145°C, kırılma indisi 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[23]. BuA ile kopolimerleşebilen monomerler akrilik asit ve bunların tuzları, amidleri, esterleri, metakrilat, akrilonitril, maleat, VAc, bütadien, doymamış poliesterler ve vinil klorürdür. 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. Ancak depolama, saklama 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 plastifiyanı(plastikleştirici), yer cilası ve yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Akrilik monomerler, VAc ve stiren ile yüksek monomer oranlarında kopolimer verebilir ve son ürünün özellikleri de bu değere bağlı olarak değişir. Bu özellikler arasında camsı T_g minimum film oluşum sıcaklığı, çözünürlük ve biçim (morfolojik) özellikleri sayılabilir. Bunların yanında BuA çok iyi anlık yapışma (tack),

oldukça düşük germe direnci ve yüksek uzama gösteren ve çok az miktarda su absorplayan bir monomerdur[24].

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[25].

VAc ve BuAc'ın kopolimerizasyonu üzerine ilk çalışma Chujo, Harada, Tokuhara ve Tanaka tarafından 1969 yılında gerçekleştirilmiştir [26]. Çalışmada noniyonik emülgatör ve hidroliz derecesi %88 olan polivinil alkol kullanılmıştır ve heterojenlik değerlerinin monomer besleme yönteminin değişimi ile çok fazla değiştiği bulunmuştur. Sürekli besleme ile neredeyse homojen kopolimerlerin oluşması sağlanırken, diğer prosesler (kesikli ve yarı-kesikli) daha heterojen yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Eğer bütün komonomerler ilk başta reaksiyona alınırsa elde edilen kopolimer oldukça heterojen olmaktadır. Kopolimerin homojenliğinin sertlik ve yapışma özellikleri üzerinde oldukça etkili olduğu ve homojenlik arttıkça sertliğin azaldığı bulunmuştur.

(Misra [27])'de 1979'da VAc ve BuA kopolimerleri hazırlamışlar ve bunların film özelliklerini incelemişlerdir.

(Makgawinata [4][25])'de 1981 yılında yaptıkları çalışmada VAc-ko-BuA latekslerinin hazırlanışını incelemişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen en önemli bulgu, monomer karışımının besleme hızı oranının lateksin son özellikleri üzerinde etkili olduğudur. VAc'in reaktiflik oranı 0.04 ve BuA'nın reaktiflik oranı 5.50 olması dolayısıyla bu beklenen bir durumdur.

Lateksin heterojenliği yarı-kesikli polimerizasyonda, kesikli polimerizasyondan daha iyi kontrol edilir. Partikül boyutu ve dağılımı, komonomer bileşimi ve besleme metoduyla değişmektedir, 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 komonomer oranının artırılması ile partikül boyutunda azalma olduğu da belirtilmiştir.

[27]'de daha hidrofobik olan komonomerin partikül boyutunda azalmaya neden olduğunu belirtilmiştir. Bu açıklamaya göre, BuA kullanılmasıyla lateksin partikül boyutunun düşmesi beklenmektedir. Yüzey aktif maddenin yüzey üzerinde daha kolay adsorplanması nedeniyle daha yüksek 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 çekirdek ve hidrofilik bir kabuk bölgesinin oluşması beklenmektedir. Bölüm 4.3.2'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi "*çekirdek kabuk modeli*" özellikle reaktivlikleri birbirinden çok farklı olan VAc ile BuA gibi monomerlerin emülsiyon kopolimerizasyonu için oldukça önemlidir.

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

Daha önce açıklandığı gibi kopolimerin homojenliği besleme metodu ile önemli miktarda değişmektedir. Bunun yanında (El-Aasser vd.[25])'de kesikli polimerizasyon sistemlerinde molekül ağırlığı dağılımının BuA içeriğine düşük oranda 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 BuA'ın yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonunda; başlatıcı olarak potasyum persülfat (PPS), emülgatör olarak sodyum lauril sülfat (SLS) kullanılarak, reaksiyon kinetiği üzerine emülgatör, başlatıcı konsantrasyonu, monomer/su oranının etkileri incelenmiştir. Çalışılan şartlardaki kinetik verilerden parçacık sayısının $[PPS]^{0.39}$, $[SLS]^{0.54}$ ile orantılı olduğu bulundu. Yüksek monomer ve emülgatör konsantrasyonlarında parçacık sayısının monomer konsantrasyonu ile değişmediği,

düşük emülgatör konsantrasyonlarında monomer konsantrasyonunun artmasıyla ilerleyen reaksiyonda parçacıkların koagüle olduğunu gözlemlemişlerdir. Yine aynı araştırmacılar, 2000 yılında BuA'ın yarı-kesikli emülsiyon polimerizasyonuna emülgatör dağılımının etkisini incelemişlerdir.

(Saraç vd.[28])'de yapılan çalışmada boru reaktörde VAc-ko-BuA emülsiyon kopolimerizasyonunda başlatıcı ve noniyonik emülgatörün etoksilasyon derecesinin etkisini incelemişler. 85:15 sabit monomer oranı ve 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, orijinal viskozite, molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımını incelemişler. Kopolimer viskozitesinin iki başlatıcı için farklı etkiler gösterdiğini belirlemişlerdir. APS kullanıldığında artan etoksilasyon derecesiyle viskozitenin arttığı, PPS varlığında ise etoksilasyon derecesinin artmasıyla viskozitenin azaldığını, bu sonuçlara paralel verileri sayı ortalama molekül dağılımında da tespit etmişler, öte yandan ağırlık ortalama molekül ağırlığının her iki başlatıcı kullanıldığında artan etoksilasyon sayısı ile arttığını göstermişlerdir. Ancak genellikle artan etoksilasyon sayısının yüzey gerilime ciddi bir etkisi olmadığını tespit etmişlerdir.

2002 yılında yapılan çalışmada PPS başlatıcı ve sodyum lauril sülfat emülgatörü kullanılarak tek bir sürekli karıştırıcı tank reaktör kullanılarak 50⁰C'de VAc'ın sürekli emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

(Saraç vd.[29]) 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 nonil fenol 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, polimerin viskozite ortalama molekül ağırlığı, polimerin çapraz bağlanma derecesi, lateksin yüzey gerilimi ve kuru filmin yüzey serbest enerjisi incelenmiştir. Son lateksin viskozitesinin emülgatörün artan etoksilasyon 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 değişim görülmemiştir.

(Saraç vd.[30]) farklı başlatıcılar ve farklı zincir uzunluklarında emülgatörler kullanarak VAc-ko-BuA yarı sürekli emülsiyon kopolimerizasyonunu incelemiştir. 85:15 sabit monomer oranında VAc-BuA kopolimerlerini termal başlatıcılar olan APS ve PPS ile 70⁰C de farklı zincir uzunluklarındaki nonil fenol emülgatör ile N-metilol akrilamid koruyucu kolloidi varlığında sentezlemiştir. Cam reaktörde iki seri lateks üretmiş: 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 gerilimleri ölçülmüş, fizikokimyasal özelliklerin her iki başlatıcı için de artan etoksilasyon derecesiyle arttığını belirlemiştir.

(Saraç vd.[31]) yapmış olduğu çalışmada VAc-BuA kopolimerlerinin oligomerik N-metilol akrilamid kullanılarak yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve monomer oranı ve başlatıcı etkisi incelenmiştir. APS ve PPS başlatıcıları 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 ile elde edilen sayı ve ağırlık ortalama molekül ağırlığı sonuçlarının APS ile hazırlanan latekslerinkinden biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

VAc'ın 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.

Emülsiyon polimer sistemlerinin modellenmesi sırasında kritik parametre sadece reaktivlik oranı değil, monomerin sudaki çözünürlüğü'dür. Monomerlerin farklı fazlarda dağılması bölgesel monomer konsantrasyonlarını değiştirir ve bu son ürünün bileşimine de etki eder [15].

VAc ve BuA kopolimerizasyonu sırasında kullanılacak suyun büyük önemi vardır. Doğal suyun içindeki polivalent katyonlar(Ca⁺²,Mg⁺²,Fe⁺³) polimerizasyonu engelleyici

bir etki yapabilir ve sonuçta topaklanma oluşabilir, bu nedenle VAc ve BuA kopolimerizasyonunda hem deiyonize, hem de yumuşatılmış su kullanılmalıdır [1].

4.3.1 Çeşitli Başlatıcılar Varlığında Emülsiyon Kopolimerizasyonu

VAc'ın emülsiyon kopolimerizasyonunun çok karışık bir proses olduğu uzun süredir bilinmektedir[2][25]. VAc ve BuA emülsiyon kopolimerizasyonunda suda veya yağda çözünebilen başlatıcıların kullanılması mümkündür. Suda çözünen başlatıcılardan daha çok amonyum persülfat (APS) seçilir [34]. 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 [35][36].

Dönüşüm gravimetrik ([37][38]) ve toplam katı madde metodu ile belirlenir. % de dönüşüm arttıkça partikül çapı ve partikül sayısı artar. Artan % dönüşümle, molekül ağırlığında artış olur. Lateks viskozitesindeki değişim polimerizasyon şartlarına bağlıdır. Genelde viskozite, polimerizasyon sıcaklığı ile artar.

Kopolimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları (M_v) 25⁰C de viskozimetrik yöntemle aseton çözücüsü kullanılarak Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülür. Genel yöntemler olarak ozmometre (M_n) ve ışık saçılması (M_w) da kullanılabilir (Erbil, 2000). Ultrasantifrij ve ışık saçılması yöntemleri ile M_z , jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile M_n , M_w ve heterojenlik indisi (HI) bulunabilir. GPC de THF çözücüsü ve polistiren standardı kullanılarak sayı ve ağırlık ortalama molekül ağırlıkları ve HI hesaplanmaktadır [1]. Molekül ağırlığı; reaksiyon süresi gibi kullanılan emülgatör miktarına da bağlıdır. Yüksek emülgatör konsantrasyonlarında yüksek M_w elde edilir, fakat düşük M_n gözlenir [37]. Ayrıca monomer konsantrasyonunun azalmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır ve molekül ağırlık dağılımı genişler.

Kopolimer lateksleri için partikül boyutu ve partikül boyut dağılımı elektron mikroskobu, ışık saçılması, sabun titrasyonu, bulanıklık ve boyut dışlama kromatografisi (SEC) yöntemleriyle belirlenebilir [1].

4.3.2 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 [1]. Sert çekirdek-yumuşak kabuk ve yumuşak çekirdek-sert kabuk olmak üzere iki tip çekirdek-kabuk kopolimeri mevcuttur [3].

“Ters çekirdek-kabuk prosesi olarak” adlandırılan proseste 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 yüzeyler arası bölgesi

γ_0 : birleşmiş yüzeyler arası enerji

A_i : i'nci yeni yüzey arası bölge

γ_i : ilgili yüzeyler arası 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 ikinci bir polimer kullanılırsa arzu edilen morfoloji elde edilebilir. Ters çekirdek kabuk sisteminde ikinci polimerin daha hidrofobik olması istenir.

Çekirdek-kabuk kopolimerleri “ince tabaka kromatografisi (TLC)” ve geçirim elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilebilir[3].

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 üretildiği bir metot açıklamışlardır. Bu metot polimerleşebilen yüzey aktif maddeler kullanılarak VAc/BuA kopolimer latekslerinin üretimini içermektedir. VAc monomeri daha sonra hidrofobik noniyonik başlatıcı kullanılarak lateks partikülü varlığında polimerleştirilir [15].

VAc-BuA 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 radikallere monomer katar. Çöken oligomerik radikaller ana partiküller haline gelmek için emülgatör ve monomer adsorplayan küresel partiküller oluşturur. Bu sistemde emülgatör sıvı fazda partiküllerin kararlılığını sağlamaktadır. Diğer yandan, suda çözünürlüğü daha düşük olan BuA monomerleri şişen monomer miselleri içerisinde 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 [1].

4.3.3 Emülsiyon Polimerlerinin Kullanım Alanları

Emülsiyon polimerizasyonu, ticari olarak önemli birçok polimerin eldesinde kullanılmaktadır. Emülsiyon polimerleri başlıca yapıştırıcı, boya, kâğıt kaplama ve tekstil endüstrilerinde kullanılmaktadır. Birçok lateks orijinal haliyle direkt veya katkı olarak bahsedilen endüstrilerde ve polimerizasyondan sonra dispersiyonlarından suyun uzaklaştırılmasıyla film haline getirilerek de kullanılır. Emülsiyon polimerlerinin kullanım alanları genel hatları ile Çizelge 4.1'de verildi.

PVAc, 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.

Çizelge 4.1 Latekslerin kullanım alanları

Latekslerin Kullanım Alanları	
Boya Endüstrisi	Yapıştırıcı Endüstrisi
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Boya, vernik ▪ Beton ve dolgu maddesi katkısı ▪ Endüstriyel kaplama ▪ Korozyon önleyiciler ▪ Tahta kaplama, çatı kaplama ▪ Isı yalıtımı 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 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
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kâğıt kaplama için binder ▪ Duvar kâğıtlarında 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 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.

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.

EMÜLSİYONLARIN YÜZEY ve KOLLOİDAL ÖZELLİKLERİ

5.1 Kolloidal Özellikler

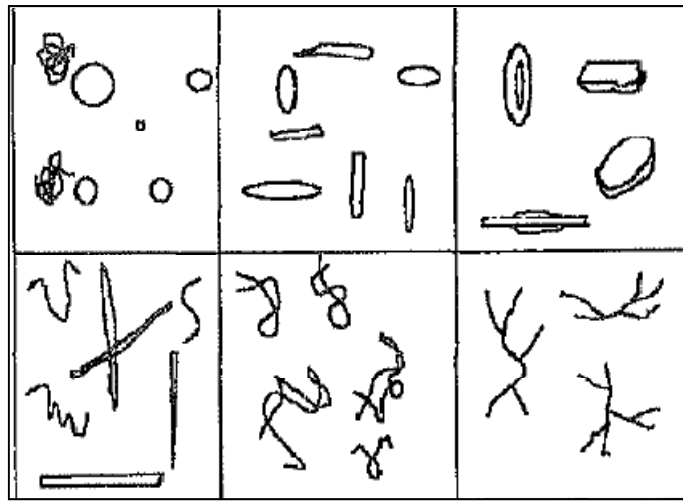
Kolloidal dispers sistemler, genel olarak dağılan fazın (dispers faz) sürekli faz (continuous phase) veya dispersiyon ortamı içinde dağılması ile oluşan sistemlerdir. Dispers faz, dispersiyon ortamı içinde dağılır. Dağılan faz iç fazı, devamlı faz ise dış fazı oluşturur. Dispers sistemler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Ortamın fiziksel durumuna göre; katı, sıvı ve gaz olabilirler. Diğer bir sınıflandırma ise, dispers fazın partikül büyüklüklerine göre yapılır. Buna göre; dispersiyonlar moleküler, kolloidal ve kaba olarak sınıflandırılabilirler[39].

5.2 Kolloidal Partiküllerin Özellikleri ve Şekilleri

Kolloidal dispersiyonlar; partikül büyüklükleri 1 nm ile 1 µm arasında değişen ve elektron mikroskopunda görünen sistemlerdir. Yarıgeçirgen membranlardan geçemezler, ancak filtre kağıdından geçebilirler. Genellikle yavaş difüze olurlar. Örneğin kolloidal gümüş solları, sulu bir faz içinde yüzey etkin madde miselleri, sulu lateksler ve pseudo(yalancı) lateksler gibi.

Bir dispers sistemin partiküllerinin büyüklüğü ve şekli en önemli özellikleridir[39]. Her iki özellik ürünün görünüşüne, çökme hızına, tekrar dağılılabirliğine ve dolayısıyla fiziksel stabilitesine etki eder. Daha önce de belirtildiği gibi, kolloidlerin partikül büyüklükleri 1-10 nm arasında olabildiği gibi, mikrometre boyutunda da olabilir. Kolloidal dispersiyonların renkleri, partikül büyüklükleri ile ilgilidir. Partiküllerinin büyüklüğü artınca, kırmızı altın solde dispersiyon mavi renk alır.

Kolloidal partiküllerin şekilleri, küre şeklinde olabildiği gibi, küçük elips, iğne, çubuk şeklinde veya gevşek bağlı iplikler şeklinde de olabilir.(Şekil 5.1) Partiküllerin şekil farklılıkları, kolloidal dağılımların fiziksel stabilitelerinde sorun yaratır. Dispers fazı oluşturan partiküllerin şeklinden kolloidal partiküllerin viskozitesi de etkilenir. Küresel partiküllerden oluşan dispersiyonların viskozitesi düşüktür. Kolloidlerin partikül şekillerinin değişmesi ile sadece viskoziteleri değil çökme hızı, osmotik basınç ve akış gibi özellikleri de etkilenir. Kolloidal sistemlerin stabilitelerinin değerlendirilmesinde partikül büyüklüğü ve şekli dışında, partiküllerin yüzey özellikleri, partikül-partikül ve partikül-çözücü etkileşimleri de oldukça önemlidir[39],[40].



Şekil 5.1 Kolloidal partiküllerin şekilleri

5.2.1 Kolloidal Sistemlerin Tipi

Dispers faz ile dispersiyon ortamı arasındaki ilgi (afinite) veya etkileşmeye göre kolloidal sistemler liyofilik, liyofobik ve assosiasyon koiloidler olmak üzere üç grupta incelenebilir[39]:

Liyofilik koiloidler; Bu tip koiloidler dispersiyon ortamını severler, kolayca kolloidal dağılımlar veya solları oluştururlar. Eğer dispersiyon ortamı su ise, bu sistemlere hidrofilik kolloid-hidrosol denir. Liyofilik kolloidal dağılımların çeşitli özellikleri, dispers faz ile dispersiyon ortamı arasındaki solvasyon ile sonuçlanan çekme kuvvetlerine dayanır. Solvasyon, dispers faz moleküllerine çözücü moleküllerinin bağlanmasıdır. Hidrofilik kolloidlerde, suyun dispersiyon ortamı olduğu durumlarda bu terim, hidrasyon adını alır. Liyofilik kolloidlerin çoğu organik moleküllerdir. Örneğin jelatin, arap zıncı, insulin, albumin, kauçuk ve polistiren gibi. Bunlardan insülin,

albumin, jelatin ve arap zankı sulu dispersiyon ortamında liyofilik koiloidler (hidrofilik sollar) oluştururlar. Kauçuk ve polistren ise organik çözücülerde liyofilik kolloidleri oluştururlar. Bunlar lipofilik koiloidler olarak adlandırılırlar.

Liyofobik koiloidler; Dispersiyon ortamı ile dispersfaz arasındaki etkileşme çok azdır veya hiçbir etkileşim yoktur. Dispersiyon ortamını sevmezler. Lipofilik materyaller genellikle hidrofobiktirler, yani suyu sevmezler. Dispers faz inorganik bileşiklerden oluşur; örneğin kükürt, gümüş klorür ve altın gibi. Termodinamik olarak dayanıklı olmayıp, geri dönüşümsüzdürler (irreversible). Dispers fazların dispersiyon ortamından ayrıldığı zaman tekrar eski hallerine gelmeleri zordur. Ortamda, çok düşük konsantrasyonda bile elektrolit bulunduğu zaman stabil değillerdir. Dispers fazın konsantrasyonu arttıkça dispersiyon ortamının viskozitesi artmaz. Liyofilik kolloidlerin aksine hazırlanmaları kolay değildir, özel hazırlama teknikleri bulunmaktadır.

Asosiasyon Kolloidleri; Bu tip kolloidlerde dispers faz organik moleküllerin agregatları şeklindedir. Moleküllerinde hem hidrofilik, hem de hidrofobik gruplar bulunmaktadır. Amfifilik moleküller olarak da adlandırılırlar. Partiküller çok küçük olup, sulu ve yağlı çözeltilerde birleşerek, asosiasyon miseller oluştururlar. Oluşan miseller kolloidal partikül olarak çok büyük oldukları için bunlara **assosiasyon kolloidleri** de denir. Molekülün hidrofilik ve lipofilik kısımları dispersiyon ortamının sulu veya organik oluşuna göre solvate olabilir. Sulu çözeltilerine elektrolit ilavesi ile kritik misel konsantrasyonu (CMC) düşer. Yüksek konsantrasyonda elektrolit ilave edildiğinde **tuzla çöktürme** (salting out) adı verilen dışarı atılma olayı görülür. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde, kolloidal agregatlar kendiliğinden (spontane) oluşmaktadır. Konsantrasyon arttıkça kolloidal dağılımın viskozitesi de artar.

5.3 Kolloidal Sistemlerin Özellikleri

Kolloidal sistemlerin özellikleri optik, kinetik ve elektriksel olmak üzere başlıca üç grupta incelenebilir[39].

5.3.1 Optik Özellikler

Faraday tyndall etkisi; Kuvvetli bir ışık demeti kolloidal solden geçirilirse, kolloidal partiküller tarafından ışığın dağıtılması sonucu görünür bir koni oluşur. Bu olay

Faraday Tyndall etkisi olarak bilinmektedir. Kolloidal sistemlerin ışığı dağıtması olayıdır. Bu olay gerçek çözeltilerde gözlenmez.

Elektron mikroskobu: Moleküler ve kolloidal büyüklükteki partiküllerin büyüklük, şekil ve yapılarının incelenmesinde kullanılmaktadır.

Işık saçılımı (Light Scattering); Faraday Tyndall etkisine dayanır ve kolloidlerin molekül ağırlığının tayininde kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda mikroemülsiyonlar ve miseller çözeltiler gibi çok küçük (nanometre boyutunda) partiküller ölçülebilir.

5.3.2 Kinetik Özellikler

Kolloidal sistemlerin bu özellikleri, partiküllerin dispersiyon ortamındaki hareketleri ile ilgilidir. Bunlar:

- a) Termal olanlar (Brown hareketi, difüzyon, osmotik basınç),
- b) Yer çekimi etkisi ile olanlar (sedimentasyon),
- c) Dıştan uygulanan etki ile olan (viskozite) özelliklerdir.

5.3.3 Elektriksel Özellikler

Kolloidal sistemlerin elektriksel özellikleri yüzey yüklerine bağlıdır. Sıvı ortamda dispers olan partiküller çeşitli yollardan yük kazanabilirler. Birincisi, partiküllerin yüzeyindeki fonksiyonel grupların iyonizasyonudur. Örneğin, proteinlerin yapılarında bulunan karboksilik asit veya serbest amin gruplarının iyonize olması yük iyonizasyon derecesine bağlıdır. Ayrıca dispersiyon ortamının pH'sı da çok önemlidir. Düşük pH'larda proteinler pozitif yüklerle yüklenirken, yüksek pH'larda ise negatif yüklerle yüklenirler. Net yükün sıfır olduğu pH ise, proteinlerin **izoelektrik noktası** olarak bilinir. İkincisi, iyonların adsorpsiyonudur. Kolloidal partiküller buldukları dispersiyon ortamında iyon adsorplayarak pozitif ve negatif olarak yüklenirler. Sulu ortamda partiküller, OH⁻ iyonlarını adsorbe ederek negatif yük kazanabilirler. İyonik maddelerin adsorpsiyonuna örnek olarak AgI partiküllerini gösterebiliriz. Doymuş AgI çözeltisinin sulu süspansiyonları bir denge halindedir. Eğer buna I⁻ ilave edilirse negatif bir yükleme, Ag⁺ ilave edilirse pozitif bir yükleme sağlanır. Yüklenmiş bir partikül çözülmüş katyon ve anyon içeren dispersiyon ortamında dispers olduğu zaman, partiküllerin yüzey yükleri çözeltideki çözülmüş iyonlarla etkileşir. Üçüncüsünde ise,

partikül ve dispersiyon ortamı arasındaki dielektrik sabitinin farklılığından dolayı partiküller yük kazanabilirler.

Zeta potansiyel; Daha önce de belirtildiği gibi, kolloidal partiküller dispersiyon ortamında iyon adsorplayarak pozitif veya negatif olarak yüklenirler. Her partikül pozitif ve negatif yüklü oluşuna göre zıt yüklü iyonlarla çevrilebilirler ve tek tabakalı (monolayer) bir yapı oluşur. Bu tabakanın etrafında da partiküle bağlı olmayan, hareketli ikinci iyon tabakası yer almaktadır. Bu tabakaya **Helmholtz çift tabakası** veya hareketli difüze çift tabaka denir. Partikül yüzeyine yapışmış olan elektriksel tabakanın potansiyeline elektrotermodinamik potansiyel veya **Nernst potansiyeli** denir. Çift tabakanın dışında da pozitif iyonların negatif iyonlara eşit olduğu nötral bir alan bulunur. Partikülün yüzeyi ile bu nötral bölge arasındaki potansiyel fark **zeta potansiyel** olarak adlandırılır. Diğer bir deyişle, zeta potansiyel partikülün yüzeyi üzerindeki net etkili yükü göstermektedir. Zetametre ile ölçülür ve birimi milivolttur. Zeta potansiyel, kolloidal dağılımların stabilitesinin değerlendirilmesinde önemlidir.

5.4 Kolloidal Sistemlerin Stabilitesi

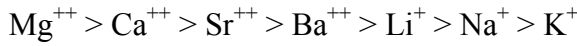
Kolloidal partikülün üzerindeki yükün varlığı ve büyüklüğü stabilitesi açısından çok önemlidir. Stabilizasyon başlıca iki yolla sağlanır[39]:

- Dispers partiküllerin elektrik yüklü olmalarının sağlanması,
- Her dağılan partikülün koruyucu bir madde ile kaplanması(koruyucu kolloid etkisi). Bu etki Brown hareketi nedeniyle çarpışan partiküllerin birleşmelerini önler ve yalnızca liyofilik kolloidler için önemlidir.

Liyofobik kolloidler termodinamik açıdan dayanıklı değildir. Liyofilikler ve amfifilikler ise daha dayanıklıdır. Liyofobik kolloidal dağılımlardaki partiküller, ancak yüzeylerindeki elektrik yüklerinin varlığı ile stabilize edilirler. Benzer yükler, partiküllerin koagülasyonunu önler. Liyofobik kolloidlere ilave edilen az miktardaki elektrolit partiküllerin yüklenmesine neden olur ve böylece stabilizasyonu sağlanır. Partikül yüzeyine adsorbe olabilecek miktarın üzerinde elektrolit ilavesi zıt yüklü iyonların birikimi ile sonuçlanır. Bu da zeta potansiyeli kritik değerinin altına düşürür. Elektrolitler partiküllerin elektrik yüklerini azaltarak, zeta potansiyellerini düşürür ve çökmelerine neden olurlar. Ayrıca kolloidal dağılımların koalesans (yığılma) ve koagülasyonlarına da etki ederler.

Zeta potansiyel ile çözeltinin iyonik kuvveti arasındaki ilişki **Schutze- Hardy Kuralı** ile açıklanır. Bu kurala göre zeta potansiyel, iyonik kuvvetin karekökü ile orantılıdır. Çöktürme kabiliyeti iyonların değerlikleri ile birlikte artar. Hidrofilik kolloidleri çöktürme yeteneğine göre anyon ve katyonların sıralanması **Hofmeister serisi** olarak bilinir. Sıralama şu şekildedir:

Katyonlar:



Anyonlar:

Sitrat > Tartarat \geq Sülfat \geq Asetat \geq Klorür

5.5 Kolloitlerin Yüzey Yükü Üzerine Elektrolitlerin Etkisi

Kolloidal bir çözeltiliye az miktarda elektrolit ilave edildiğinde taneciklerin mobilitesi artar veya azalır. Bu da elektrolitin taneciklerin yükünü azalttığı veya artırdığı anlamına gelir. Bazı defa elektrolitin azar azar ilavesiyle önce mobilite azalır ve sıfır olur. Elektrolitin ilavesine devam edildiği zaman taneciklerin aksi yönde göç ettikleri görülür. Bu da taneciklerin yük işaretini değiştirdiklerini gösterir[41].

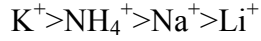
Çeşitli elektrolitlerin aynı kolloidal çözelti üzerine etkisi incelenmiş ve aşağıdaki kurallar elde edilmiştir.

- Negatif yüklü tanecikler asitlerle yüklerini kolaylıkla kaybederler.
- Pozitif yüklü tanecikler bazlarla yüklerini kolaylıkla kaybederler.
- Polivalan katyonlar, negatif yüklü taneciklere kuvvetle etki ederler. Bunlara tekabül eden anyonların yüke etkisi çok zayıftır.
- Polivalan anyonlar, pozitif yüklü taneciklere kuvvetle etki ederler. Bunlara tekabül eden katyonların yüke etkisi ise çok zayıftır ve önemli değildir.

5.6 Emülsiyonlar Üzerine Tuz Etkisi

İyonik yapıdaki yüzey aktif maddelerin yüzey aktivitesi, emülsiyonda bulunan tuzlar veya başka elektrolitler nedeniyle belirgin bir şekilde etkilenir. Ortama tuz ilavesiyle yüzey ya da ara yüzey gerilimi düşer. Bu etki, yüzey aktif madde iyonlarının yükleri ile tuz iyonlarının yüklerinin ters işaretli olmasına bağlıdır[41]. Bu ters yüklü iyonlar misel oluşumunun kritik konsantrasyonunu da düşürürler. Kritik konsantrasyona daha erken

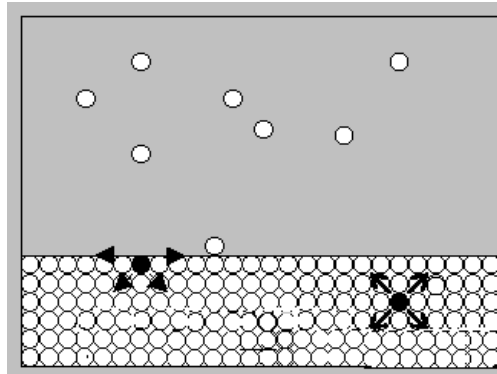
varılması, tuz iyonlarının yüzey aktif iyonlar arasındaki itme kuvvetini de azalttığını gösterir. Bu nedenle yüzey aktif madde iyonları yüzey filminde toplanabilirler ve sonuç olarak yüzey gerilimi düşürürler. İyonlar, etkinlik derecesine göre liotropik bir seri oluştururlar. Aickin, sekonder alkil sülfat üzerinde yaptığı çalışmalarda iyonları etkinlik derecesine göre,



şeklinde sıralanmıştır. En az hidrate olan iyonlar yüzey gerilimi en fazla düşürürler. Katyonik yüzey aktif maddelerin yüzey aktivitesi ise katılan iyonların etkisiyle artar.

5.7 Emülsiyonların Yüzey Özellikleri

Bütün sıvılarda, şiddeti sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) bulunmaktadır. Sıvılarda iç kısımlarda (sıvının çeşitli derinliklerinde) bulunan moleküller, çevresindeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak, diğer bir ifadeyle küresel simetrik şekilde çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Böylece sıvı içerisindeki bir moleküle etkiyen kuvvetler birbirlerini dengeler. Oysa sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül (sıvı-buhar ara yüzeyi göz önüne alındığında) buhar fazındaki yoğunluk sıvı fazdan düşük olduğundan, sadece yüzeyin altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Sıvı içerisindeki moleküller, yüzeydekilere göre daha fazla çekim kuvvetinin etkisi altında bulduklarından potansiyel enerjileri, yüzeydeki moleküllerin potansiyel enerjilerinden daha düşüktür. Çünkü genel olarak bir cisme etki eden çekim kuvvetleri ne kadar fazla ise cismin potansiyel enerjisi o kadar düşüktür[41],[42]. Şekil 5.2 de buhar ile temasta bulunan bir sıvı sistemi görülmektedir.



Şekil 5.2 Sıvı-buhar arayüzeyi

5.7.1 Yüzey Gerilim

Bir sıvının yüzey gerilimi (γ); yüzey üzerinde sıvının yüzey genişlemesine zıt olan birim uzunluk başına kuvvet olarak tanımlanır. Yüzey gerilim, yüzeye paralel olarak etkir. Yüzey geriliminin SI birim sisteminde birimi (Nm^{-1}) veya ($1\text{J}=\text{Nm}$ olduğundan) Jm^{-2} dir. CGS sistemindeki birimi ise dyn/cm yada erg/cm^2 olarak birimlendirilir. Suyun yüzey gerilimi 20°C de 72.8 dyn/cm veya 72.8 erg/cm^2 olduğundan suyun yüzeyini 20°C de 1cm^2 genişletebilmek için 72.8 erglik bir enerjiye veya 1cm boyunca sıvı yüzeyinde yer alan moleküller arası ilişkileri kesebilmek için 72.8 dyn lik bir kuvvete ihtiyaç var demektir[41].

5.7.2 Yüzey Gerilimin Emülsiyon Açısından Önemi

Bir sıvı üzerindeki gaz yoğunluğu çok fazla arttırıldığında veya bu sıvı üzerine bu sıvıda çözünmeyen bir başka sıvı ilave edildiğinde sıvının yüzey gerilimi karşı fazdaki moleküllerle gireceği moleküler etkileşmeler sonucu bir miktar azalacaktır.Yani bir emülsiyon sisteminde, bu sistemi oluşturan sıvılar karıştırıldıktan sonra saf hallerine oranla daha düşük bir yüzey gerilimine sahip olacaklardır.Emülsiyonlara stabiliteyi sağlaması açısından ilave edilen yüzey aktif maddeler, iki sıvı arasındaki yüzey gerilimi etkiler. Hidrofilik ve hidrofobik grup içeren yüzey aktif maddeler yüksek bir serbest enerjiye sahiptirler ve birbiri içinde çözünmeyen iki farklı sıvıya iki farklı ucu ile etki ederek bu iki sıvı arasındaki yüzey gerilimi düşürür, emülsiyonlaşmayı kolaylaştırır ve kararlı kılar.

5.7.3 Yüzey Gerilim Ölçüm Metodları

Bir sıvının yüzey gerilimi çeşitli metodlarla ölçülebilir. Bu metodlardan en yaygın olarak kullanılanları;kapiler yükselme, damla ağırlığı, damla sayımı ve halka koparılma yöntemidir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

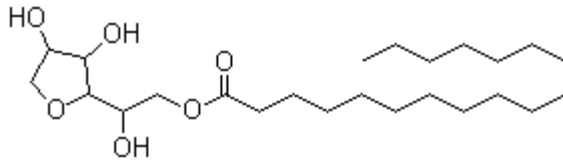
Potasyum Persülfat (PPS): Merck $K_2S_2O_8$ (% 98 saflıkta) termal başlatıcı olarak kullanıldı.

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

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

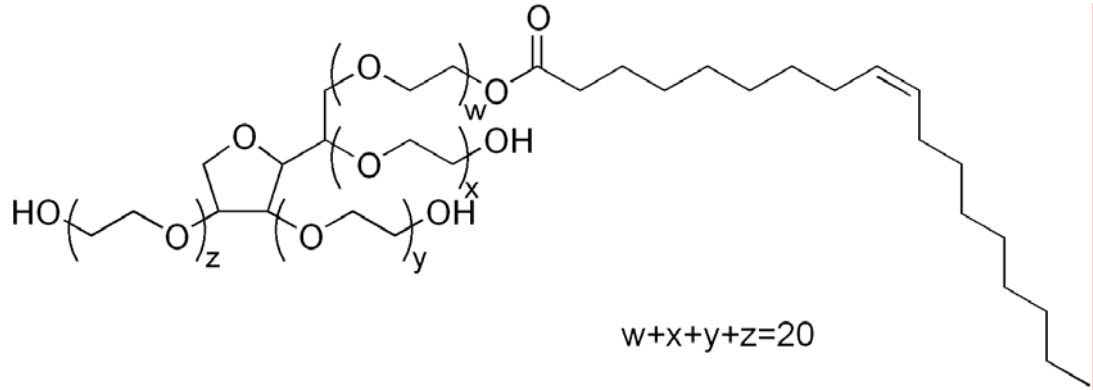
Oligomerik N-Metilol Akrilamid (NMA): Koruyucu kolloid olarak, oligomerik N-metilol akrilamidin suda hazırlanan hacimce % 48lik çözeltisi herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı. Ticari saflıkta olup Elsan Elyaf A.Ş.'den temin edildi.

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 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.

Sodyum Klorür: Merck ürünü olan % 99.5 saflıktaki NaCl, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Potasyum Klorür: Merck ürünü olan % 99.5 saflıktaki KCl, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Kalsiyum Klorür: Merck ürünü olan % 99.5 saflıktaki CaCl₂, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Magnezyum Klorür: Merck ürünü olan % 99.5 saflıktaki MgCl₂, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Alüminyum Klorür: Merck ürünü olan % 99.5 saflıktaki AlCl₃, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

6.2 Kullanılan Cihazlar

Mekanik Karıştırıcı: Lateklere tuz ilave edilerek homojen karışımların oluşturulmasında IKA WERK marka RW20 model mekanik karıştırıcı kullanıldı.

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 14°C ' de ölçüldü.



Şekil 6.1 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 6.2 Du nouy tensiyometre

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



Şekil 6.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre

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

6.3 Deneysel Yöntem

Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş olan kopolimer latekslerin farklı değerlikli tuzlar ile katkılanması için aşağıdaki işlemler uygulandı.

- Lateksler, sentezlenirken kullanılan emülgatör karışımlarının oranlarına göre 2 gruba ayrıldı.
- NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ ve AlCl₃ tuzları latekse kütlece %10 ilave edilerek kompozit lateksler hazırlandı.
- Tuzların latekslerde homojen bir şekilde dağılması için mekanik karıştırıcı ile 600rpm de 10dakika boyunca karıştırılarak hazırlanan kompozitler cam şişelere alındı.
- Kompozitler hazırlandıktan sonra 48 saat boyunca izlendi ve bu süre sonunda koloidal kararlılıklarını koruyanların karakterizasyonuna başlandı.

LATEKS/KOMPOZİT LATEKSLERİN KARAKTERİZASYONU

7.1 Kolloidal ve Fizikokimyasal Karakterizasyon

7.1.1 Katı Madde Miktarının Belirlenmesi

Lateks kompozitlerin deneysel (pratik) katı madde miktarlarının belirlenmesi için; alüminyum folyodan yapılmış darası belirli küçük kaplar içerisine, yaklaşık 1g kompozit tartıldı (m_1). Kaplar etüvde $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ de 2 saat bekletildi ve polimerin yapısındaki suyun tamamı buharlaştırıldı. Kaplar desikatöre alınıp oda sıcaklığına geldikten sonra tekrar tartım alındı (m_2) ve Eşitlik 6.1 kullanılarak katı madde miktarı deneysel olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Katı madde (KM)} = 100 * (m_2/m_1) \quad (7.1)$$

m_1 = Başlangıçta tartılan lateksin kütlesi (g)

m_2 = Kurutulduktan sonra lateksin kütlesi (g)

Hesaplanan katı madde miktarları % de dönüşümün belirlenmesinde kullanıldı.

7.1.2 Lateks/Kompozit Latekslerin Viskozitelerinin Belirlenmesi

Lateks kompozitlerin viskoziteleri DV-II model programlanabilen Brookfield viskozimetresi ile 14°C de 1 numaralı spindle ile 100 rpm de ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 7.1’de verildi.

Çizelge 7.1 Kompozit latekslerin viskozite değişimi

ÖRNEK NO	BROOKFIELD VİSKOZİTESİ (cP) 14.3 ⁰ C, 100 rpm					
	Orijinal Lateks	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	AlCl ₃
2	30.04	11,10	40.43	50.69	42.71	48.29
3	138.52	43,97	6.24	11.34	7.68	8.94
6	53.86	10.38	7.08	12.66	9.48	8.88
5	56.49	12.42	7.86	10.38	8.76	9.00

7.1.3 Lateks/Kompozit Latekslerin Tane Boyutu ve Tane Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi

Lateks kompozitlerin tane boyutları ve tane boyut dağılımları Malvern ZEN 3600 Zeta Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı ile belirlendi. Lazer ışınlarının kompozit latekslerden geçerek tarama yapabilmesi için, örnekler hacimce %0.1 konsantrasyona seyreltilerek yapıldı. Sonuçlar Çizelge 7.2’de verildi.

Çizelge 7.2 Lateks kompozitlerin tane boyutu ve tane boyut dağılımı

ÖRNEK NO	TANE BOYUTU (nm) ve <i>TANE BOYUT DAĞILIMI</i>					
	Orijinal Lateks	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	AlCl ₃
2	394.3 <i>0.053</i>	164.2 <i>0.090</i>	165.4 <i>0.096</i>	170.8 <i>0.215</i>	184.3 <i>0.205</i>	177.9 <i>0.204</i>
3	240.9 <i>0.197</i>	187.6 <i>0.258</i>	148.4 <i>0.109</i>	150.3 <i>0.179</i>	139.6 <i>0.068</i>	139.1 <i>0.073</i>
6	367.8 <i>0.096</i>	163.0 <i>0.296</i>	153.4 <i>0.161</i>	150.3 <i>0.142</i>	165.7 <i>0.221</i>	149.9 <i>0.129</i>
5	279.0 <i>0.059</i>	274.2 <i>0.359</i>	196.0 <i>0.272</i>	171.6 <i>0.251</i>	171.0 <i>0.214</i>	234.9 <i>0.356</i>

7.1.4 Lateks/Kompozit Latekslerinin Yüzey Yüklerinin Belirlenmesi

Latekslerin yüzey yükleri de Malvern ZEN 3600 Zeta Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı ile belirlendi. Sonuçlar Çizelge 7.3’te verildi.

Çizelge 7.3 Lateks kompozitlerin Zeta Potansiyel (yüzey yükü) sonuçları

ÖRNEK NO	ZETA POTANSİYEL (mV) 25°C					
	Orijinal Lateks	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	AlCl ₃
2	3.72	-16.70	-18.50	-6.61	-10.50	-5.67
3	25.47	-13.10	-21.10	-8.60	-8.68	-5.15
6	21.51	-20.30	-16.90	-10.20	-10.50	-6.85
5	24.61	-20.40	-19.10	-9.87	-7.62	-7.55

7.1.5 Lateks/Kompozit Latekslerin Yüzey Gerilimlerinin Belirlenmesi

Tuz katkılı ve orijinal latekslerin havaya karşı yüzey gerilimleri KSV marka Sigma 701 model du Nouy Tensiyometresinde halka koparıma metodu kullanılarak platin halka ile 23.2°C’de belirlendi. Sonuçlar Çizelge 7.4’te verildi.

Çizelge 7.4 Lateks kompozitlerin yüzey gerilim sonuçları

ÖRNEK NO	YÜZEY GERİLİM (mN/m) 23.2°C					
	Orijinal Lateks	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	AlCl ₃
2	39.523	42.106	42.933	41.738	39.077	42.213
3	37.541	40.104	38.898	39.955	39.976	39.607
6	36.380	38.089	38.361	36.054	39.050	35.536
5	37.544	37.727	37.775	37.475	37.496	37.153

7.1.6 Lateks/Kompozit Latekslerin Kolloidal Kararlılıklarının Belirlenmesi

Hazırlanan lateks kompozitler, oda sıcaklığında bekletildi ve belirli aralıklarla durumları kontrol edildi. Faz ayrımı, kütleleşme ve çökme oluşumları izlendi.

60 gün sonunda izlenen kompozitlerde herhangi bir faz ayrımı ve çökme izlenmedi. Tüm kompozitler homojen özelliğini korudu. Na, Ca ve Al katkılı II no’lu latekse ait kompozitlerin kıvam aldığı izlendi.

7.2 Lateks/Kompozit Latekslerin Filmlerinin Karakterizasyonu

7.2.1 Film Oluşumu(Film Haline Gelebilme) ve Geçirgenlik

Lateks kompozit filmler; kurduğunda yaklaşık 1.5 mm kalınlığında film oluşturacak şekilde petri kaplarına örneklerin eklenmesi ve kompozitlerin kirlenmeleri önlenecek şekilde oda sıcaklığında 5 gün bekletilerek tam olarak kuruması sonucu hazırlandı.

7.2.2 Camı Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Orjinal lateksler cam yüzeyler üzerinde oda sıcaklığında iki gün süreyle kurutuldu. Film haline getirilmiş latekslerin camı geçiş sıcaklıkları Perkin Elmer marka Pyris 6 modelDSC ile ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 7.5'te verildi.

Çizelge 7.5 Lateks kompozitlerin camı geçiş sıcaklığı sonuçları

ÖRNEK NO	CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞI (°C)					
	Orjinal Lateks	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	AlCl ₃
2	19.83	23.65	47.01	36.70	35.86	33.70
3	22.82	23.89	43.42	37.81	35.98	35.18
6	16.37	24.22	23.02	33.36	32.77	31.05
5	18.67	26.26	24.65	35.61	35.10	33.37

7.2.3 Elektriksel İletkenliklerinin Belirlenmesi

Kompozit lateks filmlerin elektriksel iletkenlikleri, 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 kompozit filmlere farklı gerilim ve voltaj uygulanarak optimal koşullar belirlendi. 100 volt 20 mA olarak belirlenen koşullarda filmlerin dirençleri ölçüldü. Elektriksel iletkenlikler ise,

$$\sigma=1/R \quad (7.2)$$

eşitliğinden yararlanılarak hesaplandı. Bu eşitlikte; σ S/cm cinsinden iletkenlik, R ise Ω cinsinden yüzey dayanımını (direnç) göstermektedir. Sonuçlar Çizelge 7.6'da verildi.

Çizelge 7.6 Kompozit lateks filmlerin iletkenlik sonuçları

ÖRNEK NO	ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ($\mu\text{S}/\text{cm}$) 24.2°C, 20 mA, 100 V					
	Orijinal Lateks	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	AlCl ₃
2	4,05	9.0000	Ölçülemedi	0.0008-0.0004	0.0008	7.8100
3	27,86	Ölçülemedi	0.0200	0.0042	Ölçülemedi	25.0000
6	4,83	0.0400	0.0200	0.0008-0.0004	0.0005	35.7100
5	4,81	0.0030	0.0060	0.0008-0.0004	0.0005	21.7400

BÖLÜM 8

TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Su bazlı kopolimer lateks bazlı kompozitlerin ve bu kompozitlerden hazırlanan filmlerin özellikleri; kompozitlerin oluşturulmasında kullanılan;

- 1- Tuzların değeriği,
- 2- Tuz miktarı,
- 3- Lateklerin sentezinde kullanılan emülgatör bileşimi,
- 4- Lateklerin sentezinde kullanılan emülgatörlerin toplam HLB değeriine,

bağlı olarak toplam dört başlık altında araştırıldı. Kompozit latekslerin katı madde miktarı, Brookfield viskozitesi, tane boyutu ve tane boyut dağılımı, yüzey yükü ve yüzey gerilim özellikleri, bu kompozitlerden hazırlanan filmlerin ise film haline gelebilme, camsı geçiş sıcaklığı ve elektriksel iletkenlik özellikleri incelendi.

Su bazlı emülsiyon polimerlerine tuz ilave edilerek hazırlanan kompozitlerin özellikleri üzerine tuzların değeriği, tuz miktarı (kütlece %1, %5 ve %10), latekslerin sentezinde kullanılan emülgatör bileşimi ve latekslerin sentezinde kullanılan emülgatörlerin toplam HLB değeriinin etkisinin incelenmesi için emülgatör çiftleri Span 60-Tween 80 ve Span 80-Tween 80 olmak üzere iki farklı yapıda kullanıldı. Her bir emülgatör çiftinde Span:Tween oranı kütlece 10:90 ve 20:80 olarak seçildi. Kompozitlerin hazırlanmasında kütlece %1, %5 ve %10 olmak üzere üç farklı tuz konsantrasyonu kullanıldı. Orijinal latekslere belirtilen oranlarda tuz ilavesi sonucu hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ölçümleri sonunda, orijinal lateks ile %1 ve %5 tuz katkılı latekslerin değeriği arasında ölçülebilen bir fark bulunamadığından minimum tuz ilave oranı %10 olarak belirlendi ve bundan sonraki tüm kompozit hazırlama ve analiz

işlemleri bu oranda tuz ilave edilerek gerçekleştirildi.

Bulunan sonuçlar, kompozitlerin ana malzemesi olan su bazlı latekslerin özellikleri ile karşılaştırılarak kompoziti oluşturmak için ilave edilen tuza (tuzun değerliğine) bağlı olarak yorumlandı.

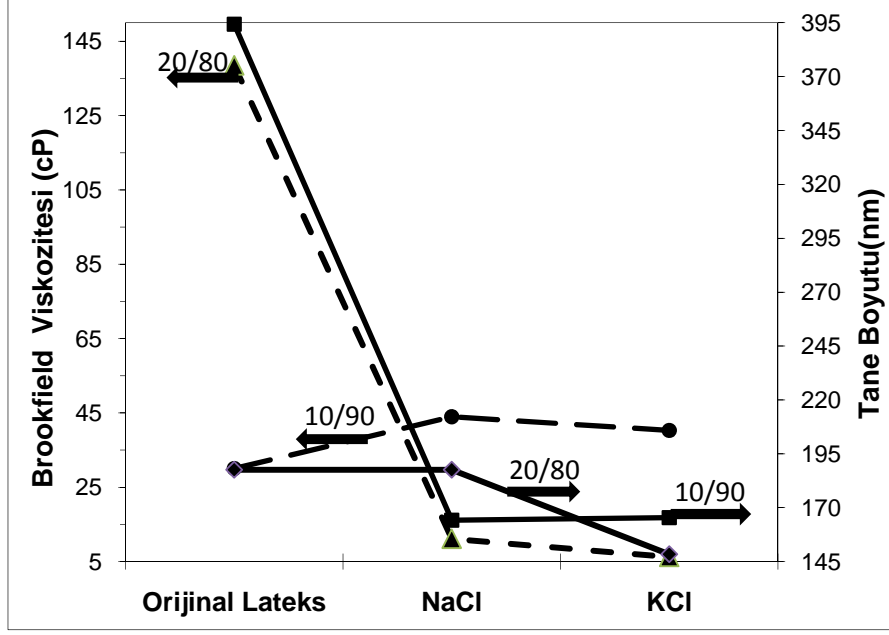
8.1 Lateks/Kompozit Latekslerin Karakterizasyonu

8.1.1 Katı Madde Miktarının Belirlenmesi

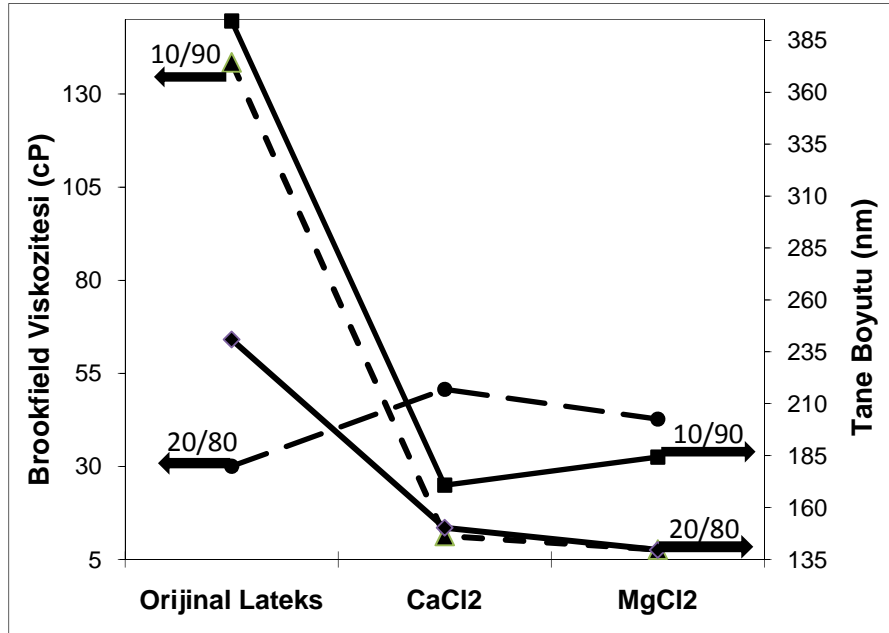
20 adet kompozit lateksin hazırlanmasında kullanılan dört su bazlı lateksin teorik katı madde miktarı % 47.88 olarak sabit tutuldu. Her kompozit için gravimetrik yöntemle bulunan pratik katı madde miktarları % 32.6 ile % 41.1 arasında değişti. Kompozitleri oluşturmak için ilave edilen tuzların değerliğinin artması ile hazırlanan kompozitlerin katı madde miktarı da artma gösterdi.

8.1.2 Kompozit Latekslerin Viskozite, Tane Boyutu ve Tane Boyutu Dağılımı Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi

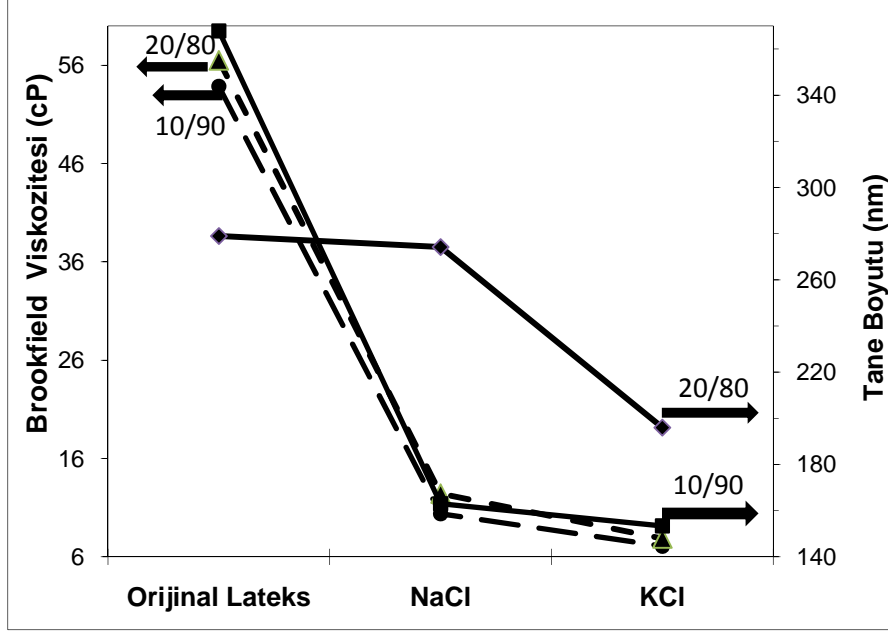
Bu bölümde; kompozit matriste kullanılan emülgatör çifti, emülgatör bileşimi, HLB ve kompozit lateksleri oluşturmak için kullanılan tuzun değerliğinin hazırlanan farklı kompozitlerin viskozite ve tane boyutu üzerine etkileri Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'te verildi. Son olarak Şekil 7.4'te de farklı tuzlar ve emülgatör çiftleri için HLB değeri sabit (yaklaşık olarak aynı) tutularak hazırlanan kompozit latekslerin viskozite ve tane boyutu sonuçları verildi.



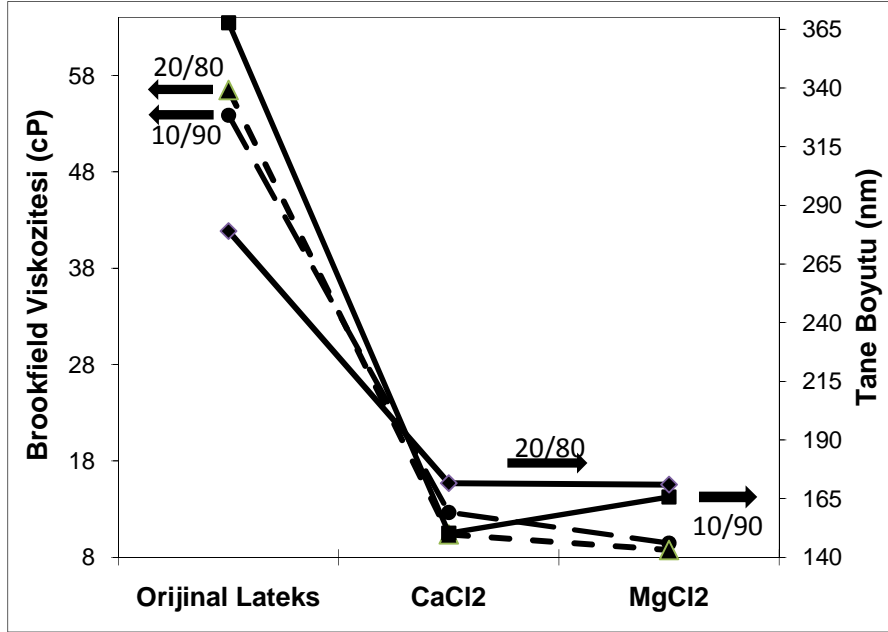
Şekil 8.1a Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu üzerine etkileri.



Şekil 8.1b Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu üzerine etkileri.



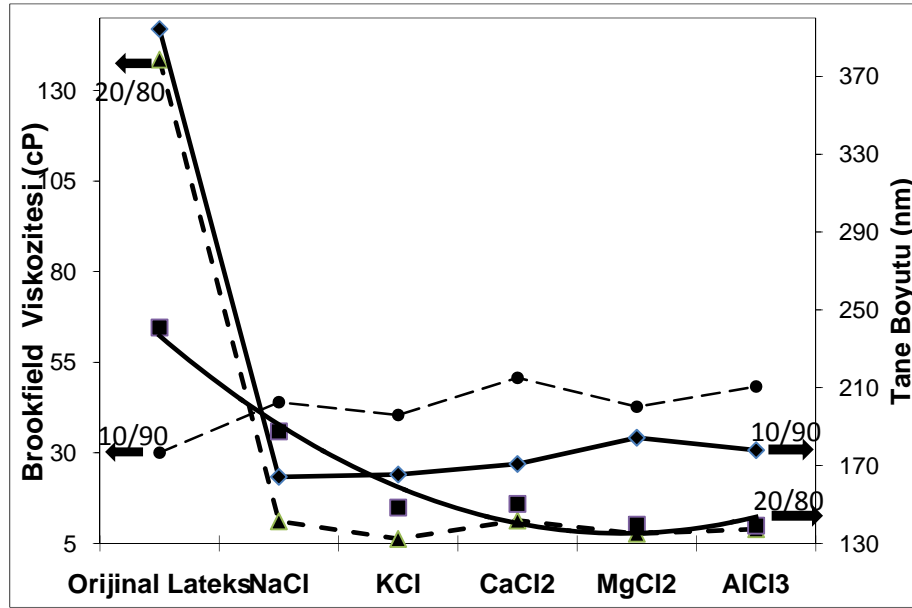
Şekil 8.2a Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu üzerine etkileri.



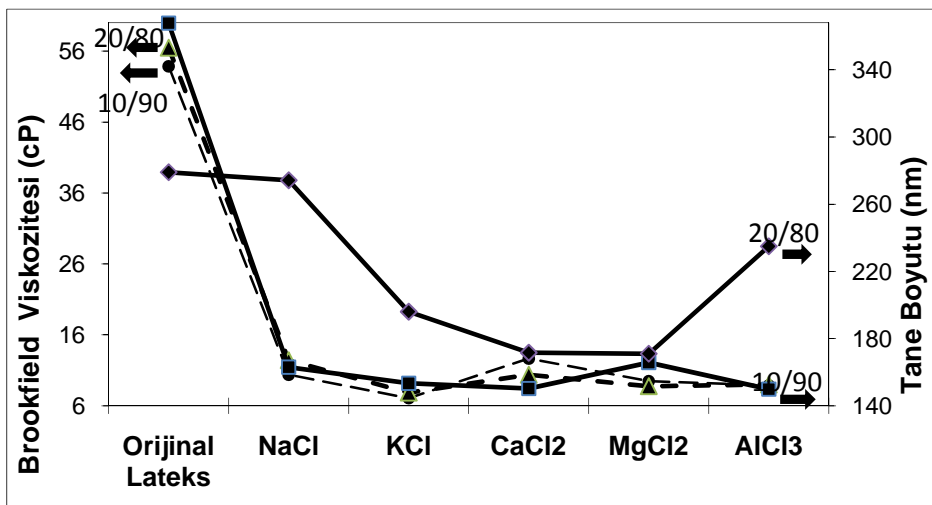
Şekil 8.2b Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu üzerine etkileri.

Span 60:Tween 80 emülgatör çifti ve 10:90 emülgatör bileşimindeki lateks kullanılarak farklı değerlikli tuzların ilavesi ile hazırlanan kompozit latekslerin Brookfield viskoziteleri, +1 değerlikli NaCl ile hazırlanan kompozit dışında, orijinal latekse göre daha yüksek değerde bulundu. Span 60:Tween 80 emülgatör çifti ve 10:90 emülgatör bileşimindeki lateksler dışında kalan, farklı değerlikli tuzlarla hazırlanan tüm

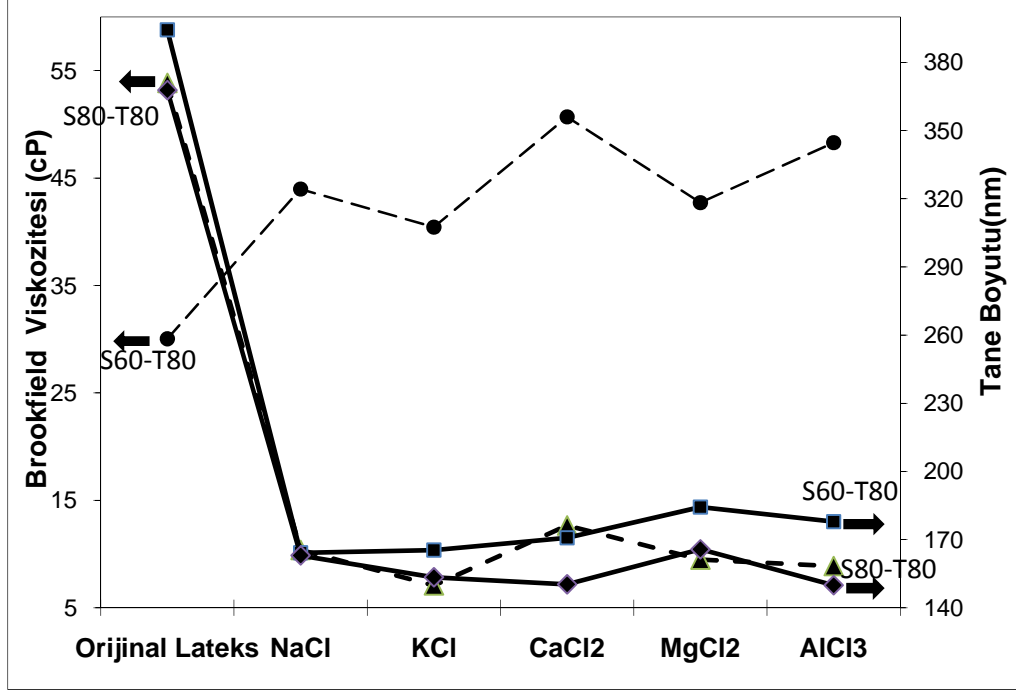
kompozitlerin Brookfield viskoziteleri orijinal latekslere göre azalma gösterdi. Hazırlanan kompozitler içinde; Span 60:Tween 80 emülgatör çifti ve 10:90 emülgatör bileşimindeki latekse CaCl_2 ilavesi ile en yüksek viskoziteli, Span 60:Tween 80 emülgatör çifti ve 20:80 emülgatör bileşimindeki latekse KCl ilavesi ile de en düşük viskoziteli kompozit lateksler hazırlandığı belirlendi. Bu emülgatör sistemleri ve bileşimleri kullanılarak hazırlanan kompozitlerde CaCl_2 ilavesinin yüksek viskozite (tüm tuzlar içinde en yüksek viskoziteli), KCl ilavesinin de düşük viskozite (tüm tuzlar içinde en düşük viskoziteli) sağladığı bulundu.



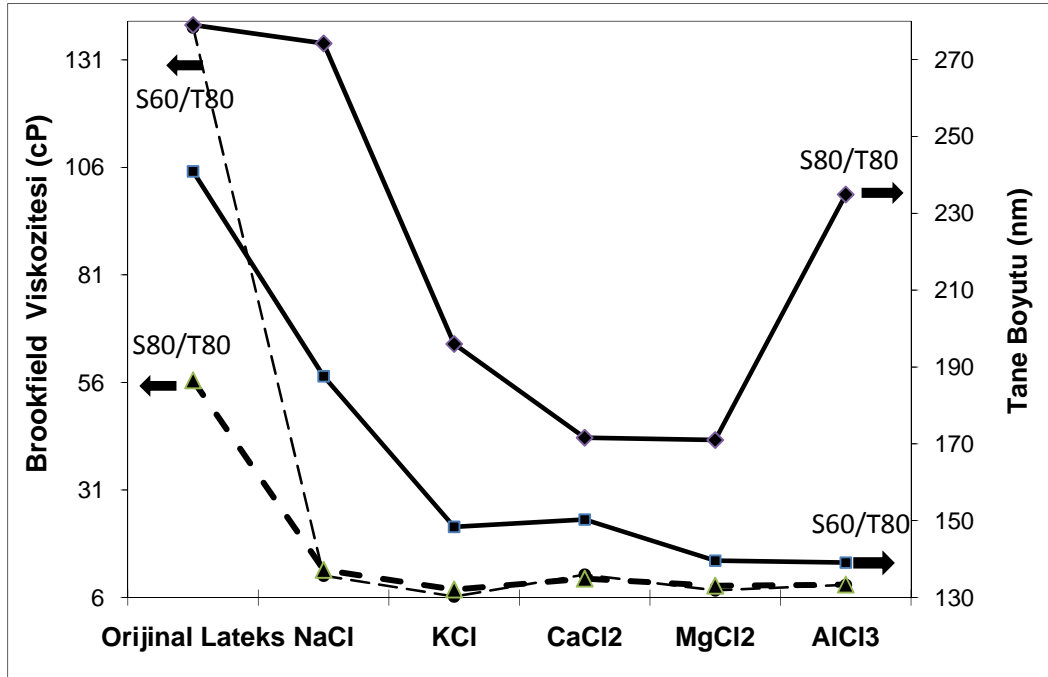
Şekil 8.3a Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu üzerine etkileri.



Şekil 8.3b Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu üzerine etkileri.



Şekil 8.4a HLB ve emülgatör bileşimi (10/90) sabit tutularak, farklı emülgatör çifti ve tuzlar ile hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu.



Şekil 8.4b HLB ve emülgatör bileşimi (20/80) sabit tutularak, farklı emülgatör çifti ve tuzlar ile hazırlanan kompozitlerin Brookfield viskozitesi ve tane boyutu.

Viskozite ölçümleri, lateks ve kompozit latekslerin reolojik ve akışkan özelliklerini belirleyerek, bunların endüstriyel uygulamalarıyla doğrudan ilişkili bilgiler verir. (French [43])'de , 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 [43]. Dar tane boyutu 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 . VAc-ko-BuA sistemi için benzer sonuçlar pek çok araştırmacı tarafından da bulunmuştur [24],[27],[28],[29],[30],[34],[44].

Sadece noniyonik emülgatörler varlığında sentezlenen VAc homo- ve ko-polimerlerinde tane boyutu 300 nm'den küçük olmamakta ve geniş tane boyut dağılımlı lateksler elde edilmektedir [45]. Ancak bu çalışmada, üç noniyonik emülgatörden oluşturulan iki farklı noniyonik emülgatör çifti kullanılarak hazırlanan polimer matrisli kompozitlerin tane boyutu 300 nm'nin oldukça altına düşürülmüş ve kararlı kompozitler oluşturulmuştur. Tween 80'in belirli bir miktarının sisteme eklenmesi ile lateks partiküllerinin sayısının belirgin bir şekilde azaldığı, buna karşılık aynı emülgatör çiftinde Tween 80'in emülgatör bileşimi arttıkça üretilen lateksin ve dolayısı ile kompozitin partikül boyutunun da arttığı bulundu. Bu etki Tween 80 ile gerçekleştirilen 2. emülgatör çiftinde de gözlemlendi ve bu emülgatör çiftinin ilk emülgatör çiftine göre daha homojen ve kolloidal kararlılıklarının da daha iyi olduğu belirlendi. Bu iki seride HLB de daha dar aralıkta değişti. Span 80:Tween 80 emülgatör çiftinde diğer emülgatör çiftine göre en yüksek HLB değerleri ile kopolimerler ve dolayısı ile kompozit lateksler elde edildi ve bundan dolayı en kararlı VAc-ko-BuA kompozit lateksleri bu seride elde edildi. Bu emülgatör çiftinde Span 80'in emülgatör karışımında bulunması ve % bileşiminin artması ile çökme işlemi de geciktirildi. Böylelikle lateks partiküllerinin sayısı önemli ölçüde arttı ve yarı-sürekli prosesle hazırlanan VAc-ko-BuA latekslerinin polimerik matris olarak kullanılması ile hazırlanan kompozit latekslerin son partikül boyutu azaldı.

Aynı emülgatör bileşimi ve farklı emülgatör çifti kullanılarak hazırlanan VAc-ko-BuA matrisli kompozitlerin 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 kompozitlerin 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 değıştikçe HLB değeri azalmakta ve bu değışime paralel olarak herbir seri içinde de tane boyutu düzenli azaltmaktadır. Düzenli azalan ortalama tane boyutu 139.1 nm ile 274.2 nm arasında değışmektedir.

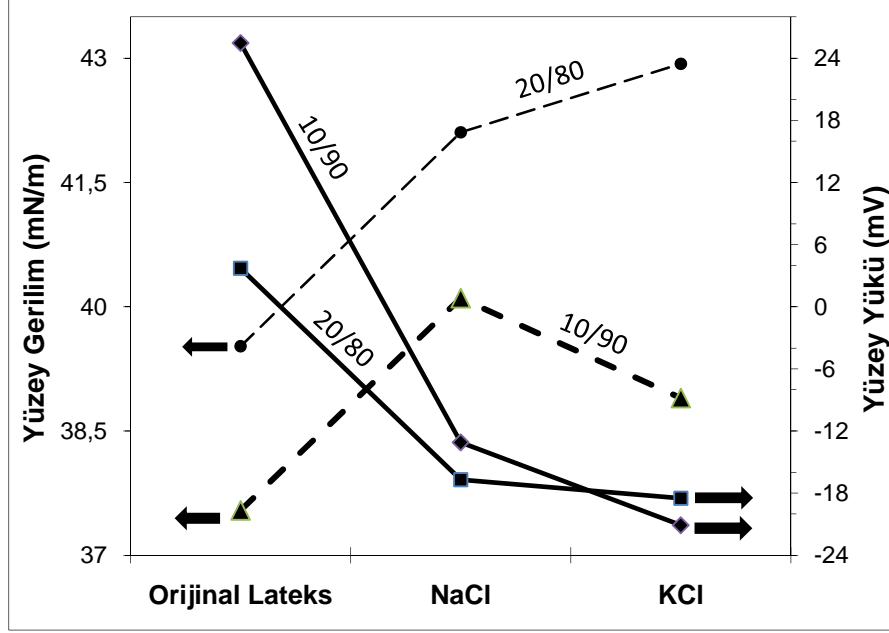
VAc-ko-BuA makrisli lateklere farklı değerlikli tuzların ilavesi ile hazırlanan kompozitlerde orijinal latekslerin viskozitelerine en yakın değerler:

Span 60:Tween 80 emülgatör çifti ve 10:90 emülgatör bileşimi (I)ne sahip lateklere $MgCl_2$ ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin 164.2 nm-184.3 nm arasında değışen tane boyutunda, Span 60:Tween 80 emülgatör çifti ve 20:80 emülgatör bileşimi (II)ne sahip lateklere NaCl ilavesi ile 139.1 nm-187.6 nm arasında değışen tane boyutunda, Span 80:Tween 80 emülgatör çifti ve 10:90 emülgatör bileşimi (III)ne sahip lateklere $MgCl_2$ ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin 149.9 nm-165.7 nm arasında değışen tane boyutunda, Span 80:Tween 80 emülgatör çifti ve 20:80 emülgatör bileşimi (IV)ne sahip lateklere NaCl ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin 171.0 nm-274.2 nm arasında değışen tane boyutunda oldukları belirlendi. Bu bulgulara göre hazırlanan tüm kompozitlerde tane boyutu 139.1 nm ile 274.2 nm aralığında değışen, orijinal lateklere göre daha düşük ve nano boyutlu partiküller elde edildi. Bu bulgular, latekslerin tane boyutunu azaltmak için tuz ilavesinin uygun bir yöntem olduğunu gösterdi.

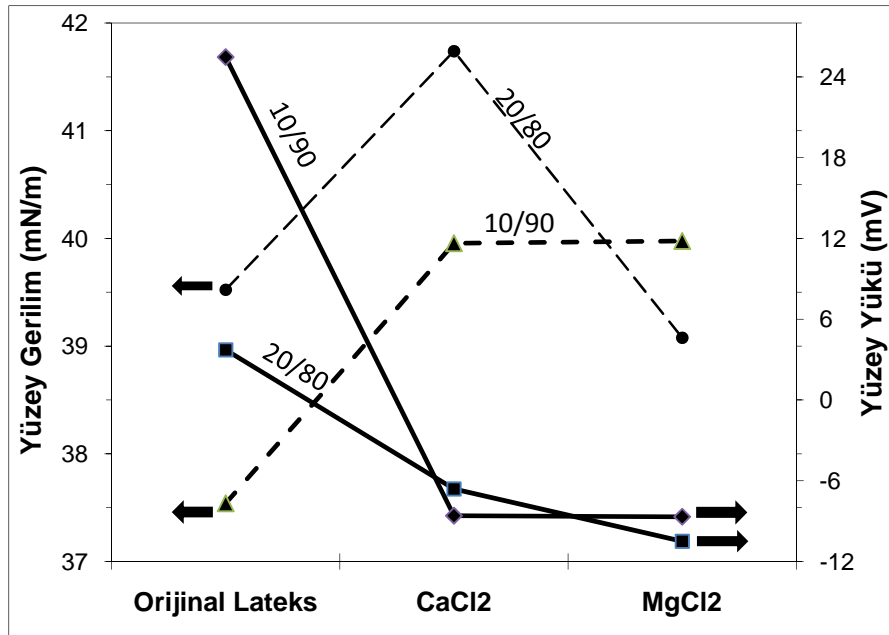
Partikül yüzeyine emülgatör adsorpsiyonu, polimer yüzeyinin polaritesinin artması ile azalır. Dispersiyonunun artması, polar, yönlenmiş ve hidrojen bağlarının etkileşimlerine bağlı olarak emülgatör molekülleri polimer-sıvı ara yüzeyinde adsorplanır. Emülgatör molekülleri, molekülün polar kısmında daha 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 [2][15][18]. Viskozitesi çok yüksek olmayan, düşük tane boyutlu ve dar tane boyut dağılımlı VAc-ko-BuA makrisli kompozit latekslerin hazırlanması için noniyonik emülgatör karışımları yeterlidir. Özellikle son yıllarda latekslerin ve kompozit latekslerin kullanımlarında viskozitenin artırılması aranan bir özellik olmaktan çıkmış düşük viskozite ve düşük tane boyutlu latekslerin sentezi giderek popüler hale gelmiştir.

8.1.3 Kompozit Latekslerin Yüzey Yükü ve Yüzey Gerilimi Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi

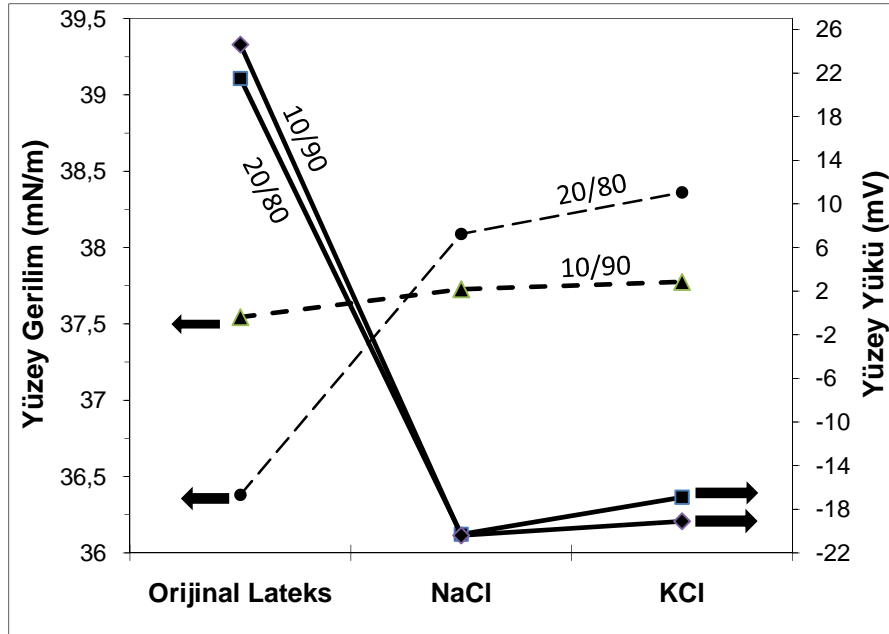
Kompozit matriste kullanılan emülgatör çifti, emülgatör bileşimi, HLB ve kompozit lateksleri oluşturmak için kullanılan tuzun değerliği değiştirilerek hazırlanan farklı kompozitlerin yüzey yükü ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri Şekil 8.5, Şekil 8.6, Şekil 8.7 ve Şekil 8.8' de verildi.



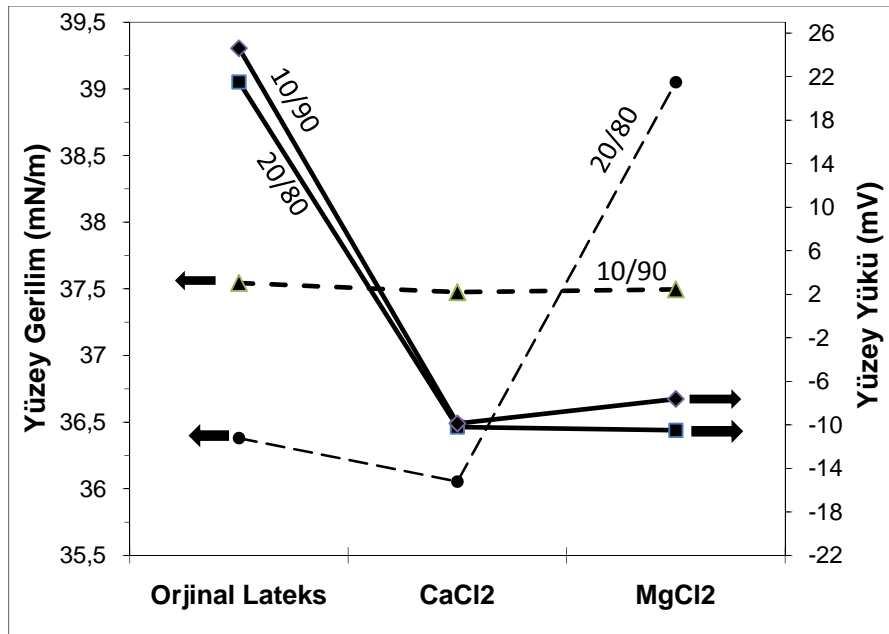
Şekil 8.5a Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilimi ve yüzey yükü üzerine etkileri.



Şekil 8.5b Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri



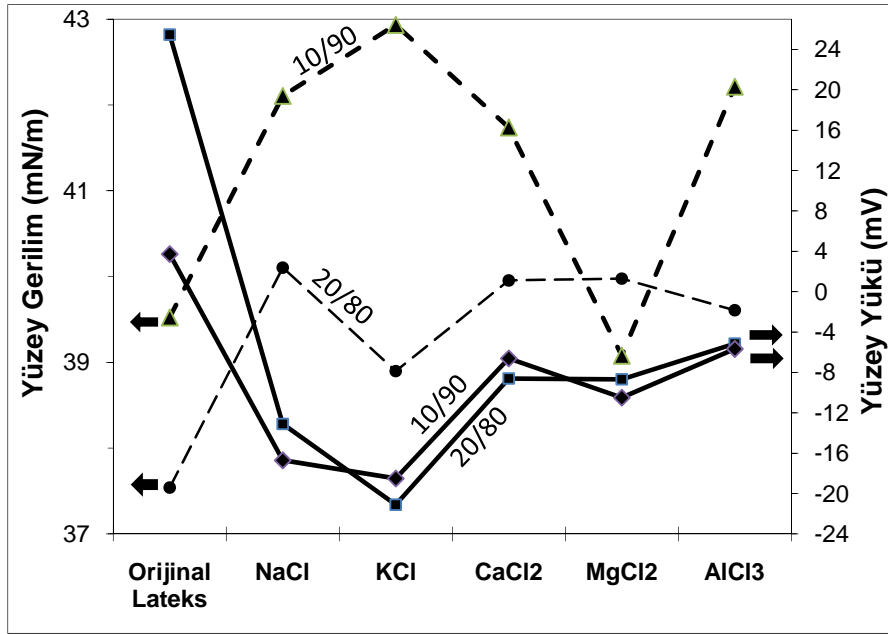
Şekil 8.6a Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri.



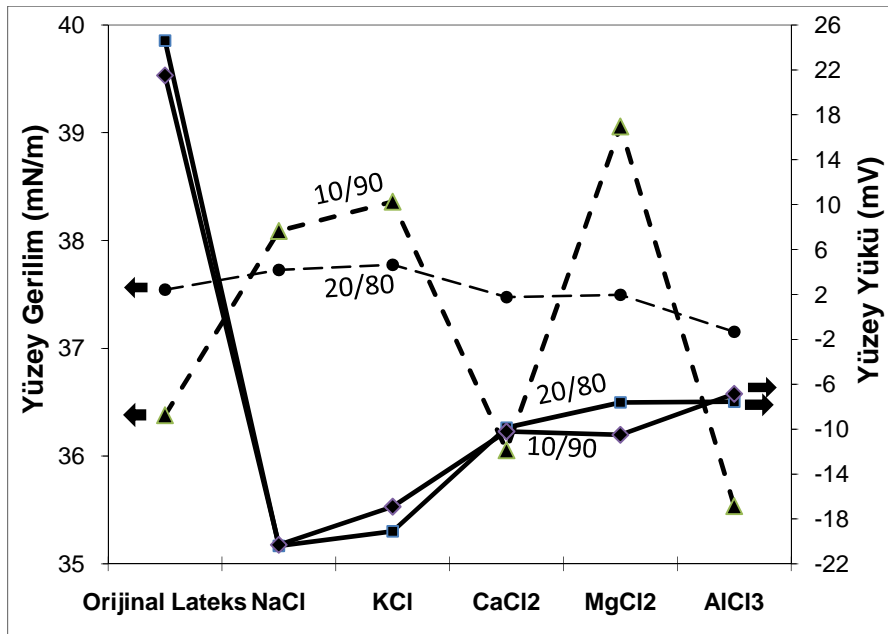
Şekil 8.6b Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri.

Tuz ilavesi ile orijinal latekslerin sentezinde kullanılan emülgatörlerin değişen HLB değeri ve emülgatör çiftleri ile elde edilen yüzey gerilim ve yüzey yükü değerlerinden

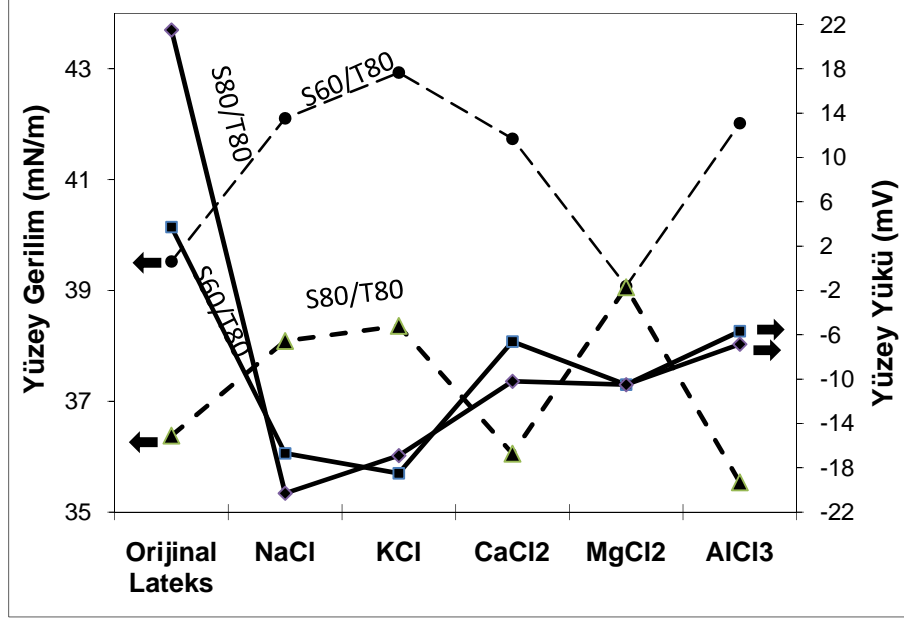
artan HLB ile genelde yüzey gerilimin arttığı, yüzey yükünün ise ters yönde değiştiği belirlendi.



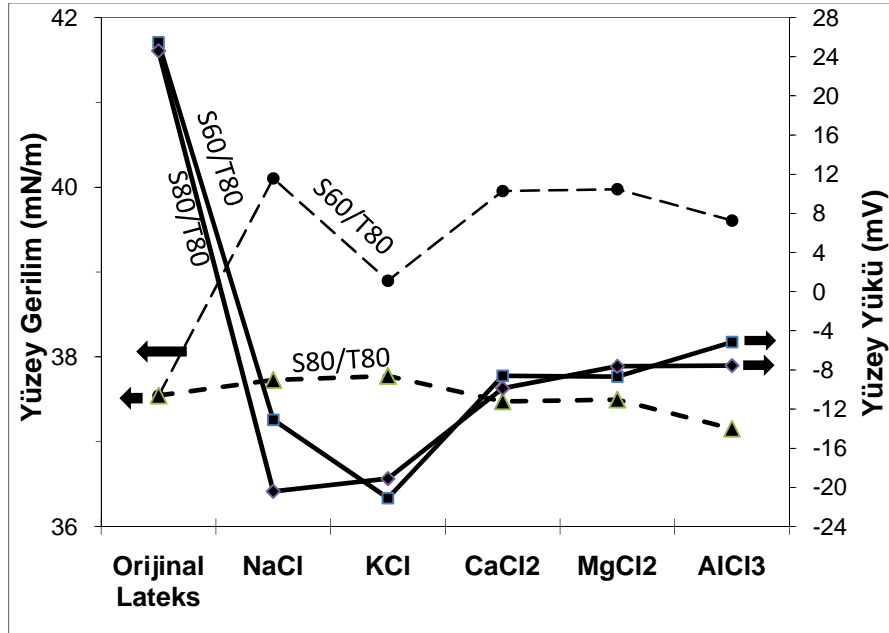
Şekil 8.7a Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri.



Şekil 8.7b Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkileri.



Şekil 8.8a 10:90 emülgatör bileşiminde farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkisi.



Şekil 8.8b 20:80 emülgatör bileşiminde farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilim ve yüzey yükü üzerine etkisi.

(I) e MgCl₂ ilavesi ile en düşük, KCl ilavesi ile de en yüksek, (II) e NaCl ilavesi ile en yüksek, (III) e AlCl₃ ilavesi ile en düşük, MgCl₂ ilavesi ile en yüksek ve (IV) e AlCl₃ ilavesi ile en düşük, KCl ilavesi ile de en yüksek yüzey gerilim değerine sahip kompozitlerin hazırlandığı belirlendi. (I) ve (II) ye tuz ilavesi ile orijinal latekslere göre genelde daha yüksek yüzey gerilim değerleri ölçüldü. Bu emülgatör çifti ve her iki

emülgatör bileşimi için en farklı yüzey gerilim değerleri +1 değerlikli tuzların ilavesi ile elde edildi. (III) ve (IV) için orijinal lateks değerlerine oldukça yakın yüzey gerilim değerleri ölçüldü. Yüzey gerilimin, bu emülgatör çiftinde özellikle 20:80 emülgatör bileşiminde kompozitlerin oluşturulması için kullanılan tuzların değerliğinden çok fazla etkilenmediği, değişimin çok az olduğu belirlendi. Bu emülgatör çifti ve her iki emülgatör bileşimi için en düşük yüzey gerilim değerlerinin +3 değerlikli tuz, $AlCl_3$ ile hazırlanan kompozitlerde olduğu bulundu. Hazırlanan kompozitlerin yüzey gerilimleri 35.54 mN/m ile 42.93 mN/m arasında değişti.

Bir lateksin yüzey gerilimi (serbest yüzey enerjisi), tanecik yüzeyleri ve bu taneciklerin çevresindeki sulu faz arasındaki etkileşimlerin büyüklüğünü (derecesini) termodinamik denge prensipleri ile açıklar. Lateksin sulu fazındaki moleküllerin yüzey gerilimi genellikle halka kopması yöntemiyle belirlenmektedir. Emülsiyon polimerizasyon ürünlerinde yüzey gerilimini düşüren faktörün emülgatör, kompozitlerde ise ilave edilen katkıları -özellikle tuz- olduğu bilinmektedir. Yüzey gerilim; lateks içindeki serbest emülgatör, lateks kompozit içindeki tuzun değeri ve konsantrasyonuna bağlıdır ve bu miktarlardaki artış lateks/lateks kompozitin yüzey gerilimini azaltacak yönde etki eder. Ancak, polimer tanecikleri üzerine emülgatör adsorpsiyonu lateks/kompozit içindeki serbest emülgatör miktarını düşüreceğinden, adsorpsiyonun artması ile yüzey geriliminde de artış meydana gelir. Lateks/kompozitteki su ve organik fazın yüzeyleri arasındaki bu emülgatör aktivitesi, emülgatör molekülünün yapısı, polarite organik fazın diğer moleküller etkileşimleri, tuz konsantrasyonu ve tuzun değeri ile belirlenir. Yüzeyler arası serbest enerjiyi (yüzey gerilimi) belirleyen su ve polimer tanecikleri arasındaki polarite farkı, adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyen başlıca faktördür [16],[40]. VAc-ko-BuA bazlı kompozitlerin yüzey gerilimlerinin değişen HLB, noniyonik emülgatör çiftleri, emülgatör bileşimi, tuz konsantrasyonu ve tuzun değerliğine bağlı olarak çok geniş olmayan bir aralıkta değiştiği bulundu. Bu nedenle belirtilen parametrelerin yüzey gerilim sonuçları üzerinde çok ciddi farklar yaratmadığı, çok etkili olmadığı belirlendi. Bu sonuçlar literatür bulguları ile de uyumludur ([29],[30],[31],[32],[41])

Latekslerin sentezinde ve bunlardan hazırlanan kompozitlerde uygun emülgatör veya emülgatör sistemi seçiminin bir ölçüsü de yüzey gerilim verileridir. Hazırlanacak lateks ve kompozit latekslerin son uygulama yerlerine bağlı olmakla birlikte genel olarak, suyun yüzey gerilimini düşürmeleri ve orijinal lateksin de düşük yüzey gerilim

değerlerine sahip olmaları beklenir/istenir. Hazırlanan latekslerin 35.54-42.93 mN/m arasında değişen yüzey gerilimlere sahip olduğu dikkate alındığında bütün kompozit latekslerin ıslatıcı, yüzey kaplama vb. uygulamalarda rahatlıkla kullanılabileceği açıktır.

Her iki emülgatör çifti ve her iki emülgatör bileşimindeki lateksler ile hazırlanan kompozitlerin yüzey yükü değerlerinin ilave edilen tuzdan önemli ölçüde etkilendiği ve en büyük değişimin (IV) de KCl ilavesi ile hazırlanan kompozitte olduğu belirlendi. Span 60:Tween80 emülgatör çiftinde her iki emülgatör bileşiminde en kararsız kompozitlerin KCl ilavesinde, Span 80:Tween80 emülgatör çiftinde her iki emülgatör bileşiminde ise NaCl ilavesi ile başka bir ifadeyle +1 değerlikli tuzlarla elde edildiği ve +1 değerlikli tuzların koloidal stabiliteyi azalttığı belirlendi. Her iki emülgatör çifti, her iki emülgatör bileşimindeki lateksler ve farklı tuzlar ile hazırlanan en kararlı kompozitlerin +3 değerlikli tuz, $AlCl_3$ ile oluşturulduğu belirlendi. Artan tuz değerliğinin stabiliteyi de arttırdığı bulundu.

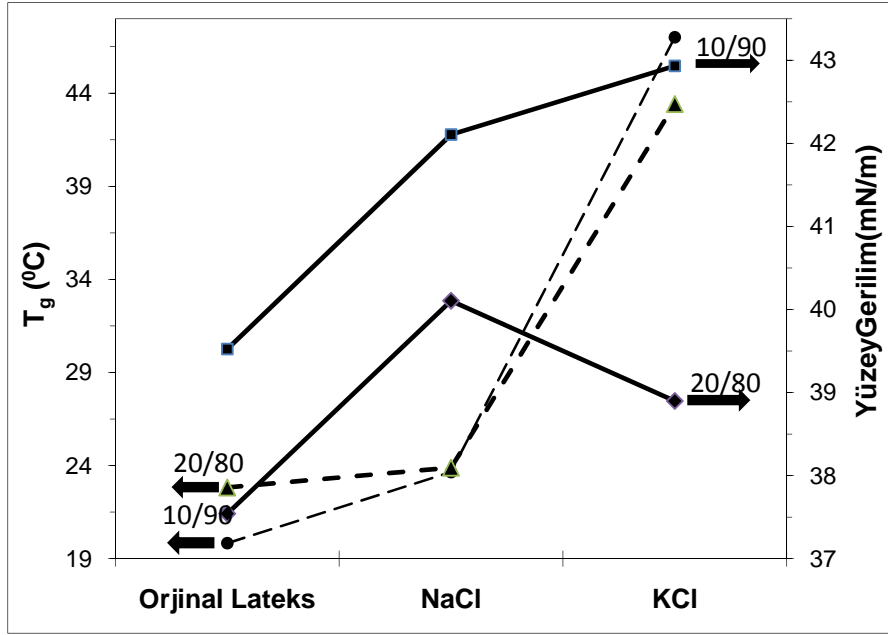
8.1.4 Kompozit Latekslerin Kolloidal Kararlılığı Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi Belirlenmesi

HLB'nin artması emülgatör sisteminin hidrofilik karakterinin arttığını ifade ettiği için yüzey gerilimde de genelde görülen artış beklenmekte idi. Buna karşılık yüzey yükünün azalması, oluşan lateks partiküllerinin yüzeyinde Gibbs adsorpsiyonuna göre yük azlığının olduğunu gösterdi. Tüm kompozit lateksler içerisinde; HLB değerinin en düşük olduğu II durumunda KCl ilavesi ile bulunan sonuç -21.10 mV değeri ile en kararsız kompozitin hazırlandığını ortaya koydu. Hazırlanan kompozit latekslerde zeta potansiyel negatif değerlerde ve -5.15 mV ile -21.10 mV olmak üzere geniş bir aralıkta değişirken, +1 değerlikli Na ve K tuzlarının ilavesi ile olduğu, zeta potansiyelin +2 değerlikli tuzların eklenmesi ile -6.61 mV ile -10.50 mV olmak üzere oldukça dar bir aralıkta değiştiği, +3 değerlikli $AlCl_3$ ilavesi ile de tüm kompozitler içinde en kararlı ancak genelde düşük stabiliteli kompozitlerin hazırlandığı belirlendi.

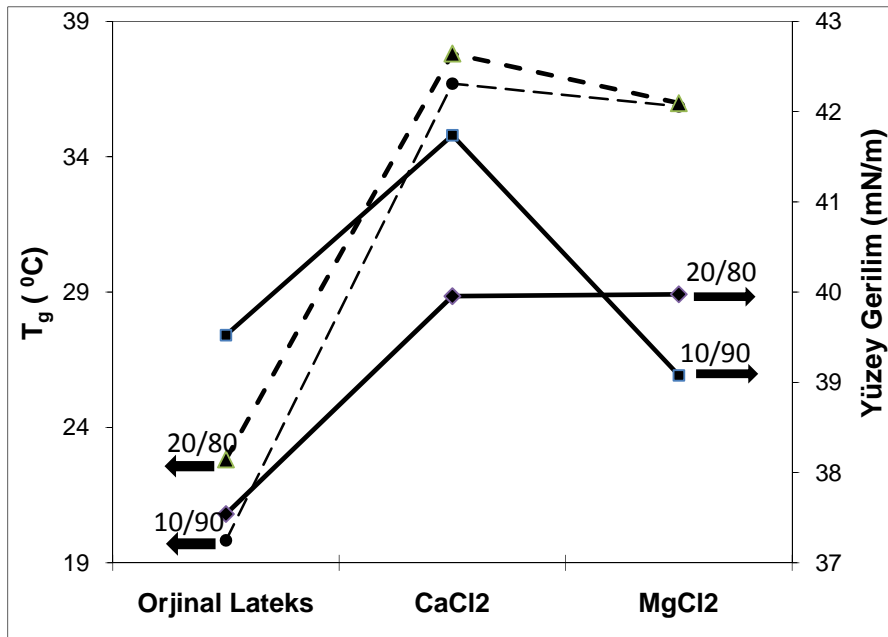
8.1.5 Kompozit Lateks Filmlerin Camsı Geçiş Sıcaklığı Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi

Kompozit matriste kullanılan emülgatör çifti, emülgatör bileşimi, HLB ve kompozit lateksleri oluşturmak için kullanılan tuzun değerliği değiştirilerek hazırlanan farklı

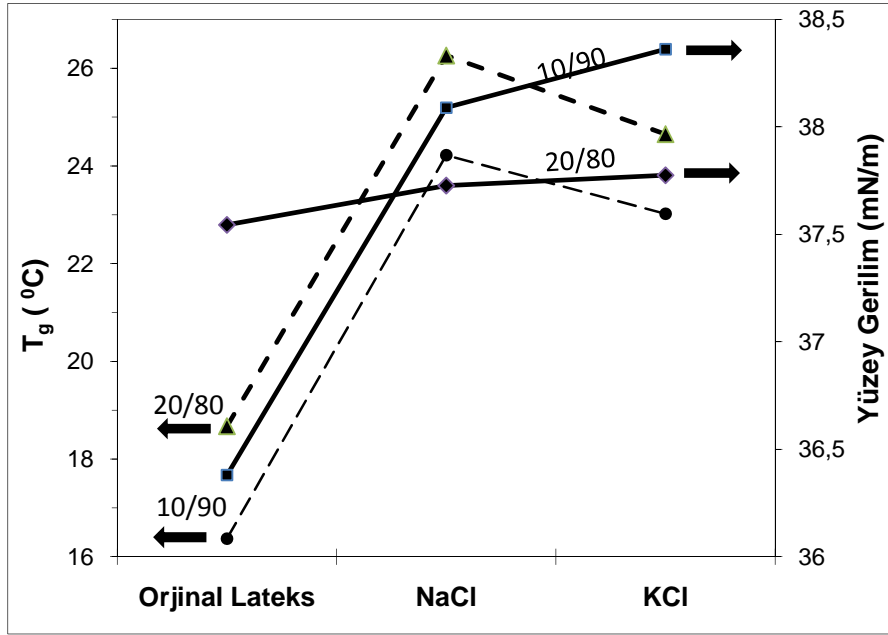
kompozitlerin T_g 'ları üzerine etkileri Şekil 8.9, Şekil 8.10, Şekil 8.11 ve Şekil 8.12 de verildi.



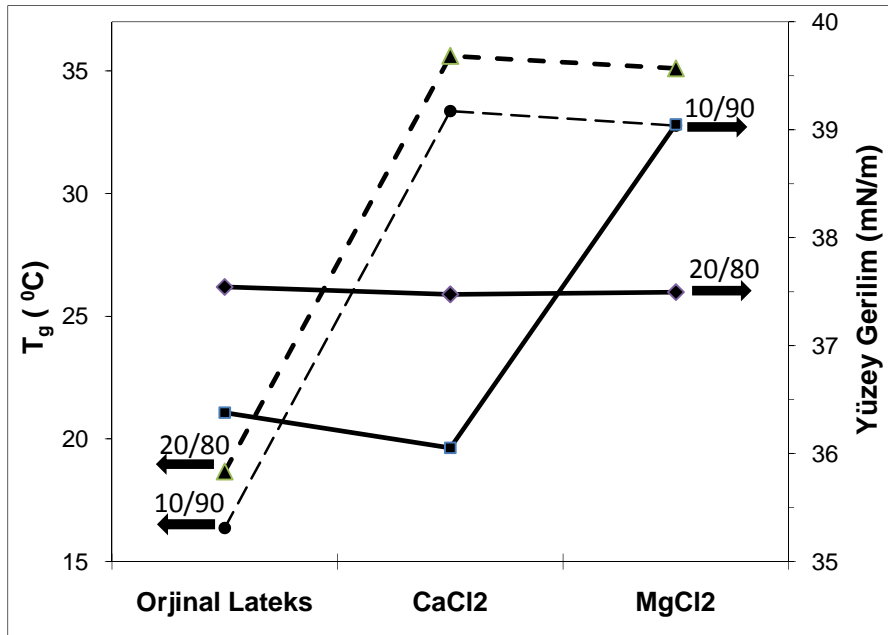
8.9a Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin T_g 'ları ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri.



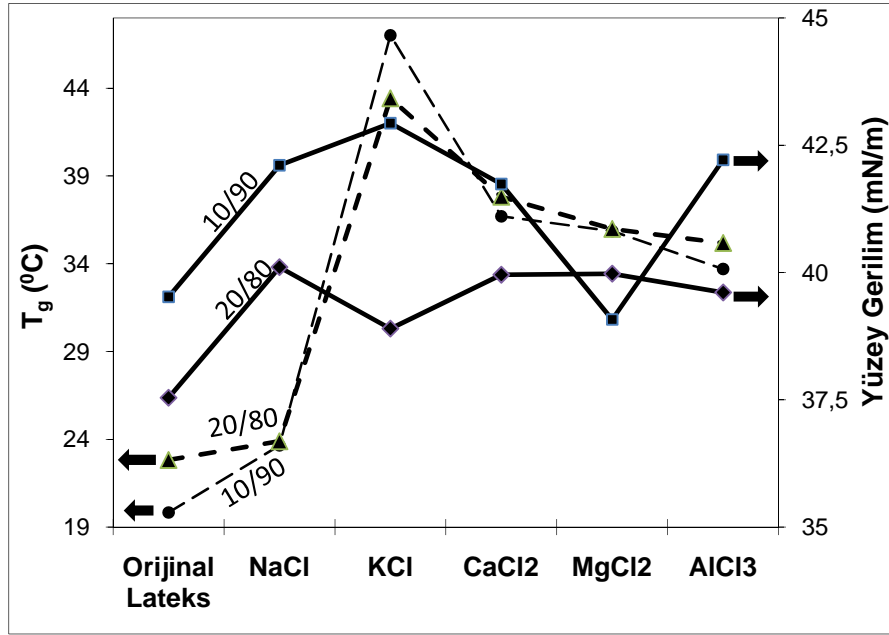
Şekil 8.9b Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin T_g 'ları ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri.



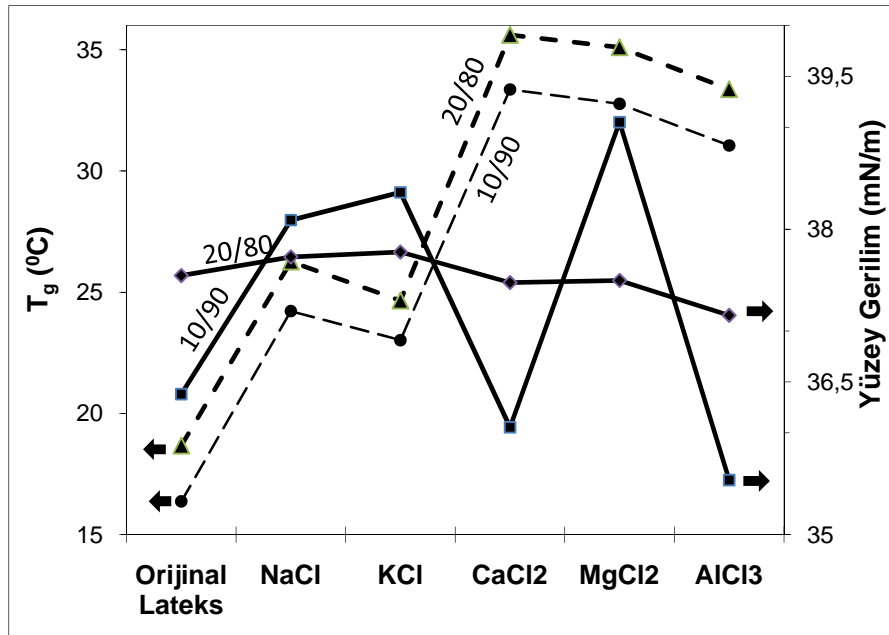
Şekil 8.10a Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +1 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin T_g 'leri ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri.



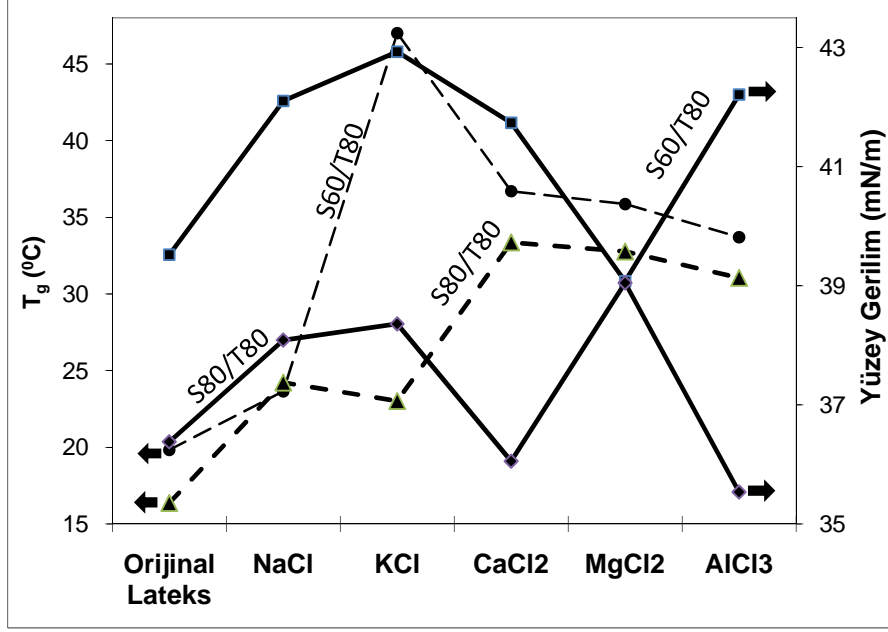
Şekil 8.10b Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve +2 değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin T_g 'leri ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri.



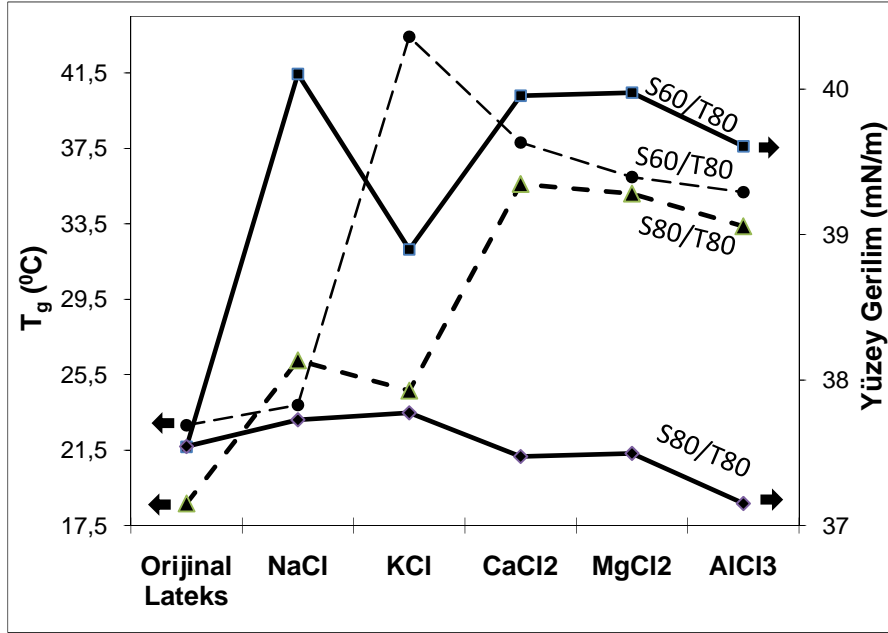
Şekil 8.11a Span 60:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin T_g 'leri ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri.



8.11b Span 80:Tween 80 emülgatör çifti için HLB ve farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitlerin T_g 'leri ve yüzey gerilimleri üzerine etkileri.



Şekil 8.12a 10:90 emülgatör bileşimi ve farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitler üzerine T_g ve yüzey gerilim etkisi.



Şekil 8.12b 20:80 emülgatör bileşimi ve farklı değerlikli tuzların, hazırlanan kompozitler üzerine T_g ve yüzey gerilim etkisi.

Her iki emülgatör çifti ve her iki emülgatör bileşimindeki latekslere farklı tuzların ilavesi, bunlardan hazırlanan kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarını belirgin şekilde arttırdı. HLB değerinin artması ile genelde kompozitlerin T_g değerleri azalma gösterdi, buna karşılık yüzey gerilimleri arttı. T_g değerlerinde en az değişiklik (I) e NaCl ilavesinde, en büyük farklılık ise (II) e KCl ilavesinde bulundu. (I) ve (II) de en az farkın NaCl ilavesinde en büyük farklılığın ise KCl ilavesinde, (III) ve (IV) de ise en az

farkın KCl ilavesinde en büyük farklılığın ise CaCl₂ ilavesinde olduğu belirlendi.

8.1.6 Kompozit Lateks Filmlerin Film Oluşumu(Film Haline Gelebilmeye) ve Geçirgenlikleri Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi

Kompozit matraste kullanılan emülgatör çifti, emülgatör bileşimi, HLB ve kompozit lateksleri oluşturmak için kullanılan tuzun değerliği değiştirilerek hazırlanan kompozitlerin oluşturduğu filmlerin özellikleri Çizelge 8.1 de verildi.

Çizelge 8.1. Orijinal lateks ve kompozitlerin film özellikleri

FİLM ÖZELLİKLERİ							
EMÜLGATÖRLER	BİLEŞİM (%)	Orijinal Lateks	NaCl	KCl	CaCl ₂ (en kötü)	MgCl ₂	AlCl ₃ (en iyi)
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	Şeffaf	Yarı geçirgen, tuz kristalli	Şeffaf, tuz kristalli	Şeffaf, kısmen film oluşturma, sünme eğiliminde	Yarı geçirgen, kısmen film oluşturma	Opak, açık sarı, homojen film
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	Şeffaf	Yarı geçirgen, tuz kristalli	Şeffaf, tuz kristalli	Şeffaf, kısmen film oluşturma, sünme eğiliminde	Yarı geçirgen, kısmen film oluşturma	Opak, açık sarı, homojen film
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	Şeffaf	Yarı geçirgen, tuz kristalli	Şeffaf, tuz kristalli	Şeffaf, kısmen film oluşturma, sünme eğiliminde	Yarı geçirgen, kısmen film oluşturma	Opak, açık sarı, homojen film
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	Şeffaf	Yarı geçirgen, tuz kristalli	Şeffaf, tuz kristalli	Şeffaf, kısmen film oluşturma, sünme eğiliminde	Yarı geçirgen, kısmen film oluşturma	Opak, açık sarı, homojen film

Orijinal lateks filmler şeffafken, tuz ilavesi ile hazırlanan kompozitler CaCl₂ ilavesi dışında diğer tuzlar ile düzgün film oluşturdu. Buna karşılık +1 değerlikli Na ve K tuzları film içerisinde heterojen bir dağılım gösterirken diğer tuzlar homojen dağıldı. Tüm kompozit filmler içerisinde CaCl₂ sünme eğilimli, düzgün olmayan ve yüzeyden zor ayrılan filmler oluştururken, en düzgün, homojen dağılımlı ancak opak ve sarımsı filmler ise AlCl₃ varlığında hazırlandığı belirlendi.

8.1.7 Kompozit Lateks Filmlerin Elektriksel İletkenlikleri Üzerine Tuzların Değerliği, Emülgatör Çifti, Emülgatör Bileşimi ve HLB Değerinin Etkisi

Kompozit matraste kullanılan emülgatör çifti, emülgatör bileşimi, HLB ve kompozit

lateksleri oluşturmak için kullanılan tuzun değeri değiştirilerek hazırlanan farklı kompozitlerin oluşturduğu filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri 0,0004 ile 35,71 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişti.

Elektriksel iletkenlik değerleri **I**, **II**, **III** ve **IV** matrisli kompozit latekslerin filmlerinde artan HLB değerlerine bağlı olarak genelde azaldı. Tüm kompozitler içerisinde en düşük elektriksel iletkenlik değerleri CaCl_2 ilavesi ile, en yüksek elektriksel iletkenlik değerleri ise AlCl_3 ilavesi ile hazırlanan kompozitlerde ölçüldü. Orijinal lateksler de dahil hazırlanan kompozitler içerisinde en yüksek ve en iyi iletkenlik sonuçları +3 değerlikli tuz (AlCl_3) ilavesinde olduğu belirlendi. Bu bulgular, latekslerin ve kompozit latekslerin elektriksel iletkenliklerini arttırmak için orijinal latekse metal tuzlarının özel olarak +3 değerlikli tuz (AlCl_3) ilavesinin uygun bir yöntem olduğunu gösterdi. Böylelikle su bazlı latekslerin ve kompozit latekslerin iletken hale getirilmesi sağlanabilir.

8.2 Kompozit Latekslerin Belirlenen Değerleri

Elde edilen tüm veriler kompozitlerin temelini oluşturan orijinal lateksler için Çizelge 8.2’de, kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan beş farklı tuza göre de Çizelge 8.3 - Çizelge 8.7’de verildi.

Çizelge 8.2 Orijinal latekslerin özellikleri

EMÜLGATÖR LER	BİLEŞİM (%)	HLB	24.2°C Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$), 20mA,100V	PS (nm) PSD	14°C Viskozite (cP) 100rpm	23.2°C Yüzey Gerilim (mN/m)	Zeta Potansiyel (mV)	T _g (°C)
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	4.05	394.3 0.053	30.04	39.52	3.72	19.83
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	27.86	240.9 0.197	138.52	37.54	25.47	22.82
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	4.83	287.8 0.061	53.86	36.38	21.51	16.37
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	4.81	279.0 0.059	56.49	37.54	24.61	18.67

Çizelge 8.3 Kütlece %10 NaCl ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin özellikleri

EMÜLGATÖR LER	BİLEŞİM (%)	HLB	24.2°C Elektriksel İletkenlik (µS/cm), 20mA,100V	PS (nm) PSD	14°C Viskozite (cP) 100rpm	23.2°C Yüzey Gerilim (mN/m)	Zeta Potansiyel (mV)	T _g (°C)
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	9.0000	164.2 <i>0.090</i>	11.10	42.11	-16.70	23.65
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	Ölçülemedi	187.6 <i>0.258</i>	43.97	40.10	-13.10	23.89
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	0.0030	163.0 <i>0.296</i>	10.38	38.09	-20.30	24.22
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	0.0400	274.2 <i>0.359</i>	12.42	37.73	-20.40	26.26

Çizelge 8.4 Kütlece %10 KCl ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin özellikleri

EMÜLGATÖR LER	BİLEŞİM (%)	HLB	24.2°C Elektriksel İletkenlik (µS/cm), 20mA,100V	PS (nm) PSD	14°C Viskozite (cP) 100rpm	23.2°C Yüzey Gerilim (mN/m)	Zeta Potansiyel (mV)	T _g (°C)
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	Ölçülemedi	165.4 <i>0.096</i>	40.43	42.93	-18.50	47.01
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	0.0200	148.4 <i>0.109</i>	6.24	38.90	-21.10	43.42
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	0.0060	153.4 <i>0.161</i>	7.08	38.36	-16.90	23.02
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	0.0200	196.0 <i>0.272</i>	7.86	37.78	-19.10	24.65

Çizelge 8.5 Kütlece %10 CaCl₂ ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin özellikleri

EMÜLGATÖR LER	BİLEŞİM (%)	HLB	24.2°C Elektriksel İletkenlik (µS/cm), 20mA,100V	PS (nm) PSD	14°C Viskozite (cP) 100rpm	23.2°C Yüzey Gerilim (mN/m)	Zeta Potansiyel (mV)	T _g (°C)
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	0.0008- 0.0004	170.8 <i>0.215</i>	50.69	41.74	-6.61	36.70
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	0.0042	150.3 <i>0.179</i>	11.34	39.96	-8.60	37.81
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	0.0008- 0.0004	150.3 <i>0.142</i>	12.66	36.05	-10.20	32.77
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	0.0008- 0.0004	171.6 <i>0.251</i>	10.38	37.48	-9.87	35.61

Çizelge 8.6 Kütlece %10 MgCl₂ ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin özellikleri

EMÜLGATÖR LER	BİLEŞİM (%)	HLB	24.2°C Elektriksel İletkenlik (μS/cm), 20mA,100V	PS (nm) PSD	14°C Viskozite (cP) 100rpm	23.2°C Yüzey Gerilim (mN/m)	Zeta Potansiyel (mV)	T _g (°C)
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	0.0008	184.3 0.205	42.71	39.08	-10.50	35.86
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	Ölçülemedi	139.6 0.068	7.68	39.98	-8.68	35.98
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	0.0005	165.7 0.221	9.48	39.05	-10.50	33.36
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	0.0005	171.0 0.214	8.76	37.50	-7.55	35.10

Çizelge 8.7 Kütlece %10 AlCl₃ ilavesi ile hazırlanan kompozitlerin özellikleri

EMÜLGATÖR LER	BİLEŞİM (%)	HLB	24.2°C Elektriksel İletkenlik (μS/cm), 20mA,100V	PS (nm) PSD	14°C Viskozite (cP) 100rpm	23.2°C Yüzey Gerilim (mN/m)	Zeta Potansiyel (mV)	T _g (°C)
Span – 60 Tween – 80	10 / 90	15.730	7.8100	177.9 0.204	48.29	42.21	-5.67	33.70
Span – 60 Tween – 80	20 / 80	14.460	25.0000	139.1 0.073	8.94	39.61	-5.15	35.18
Span – 80 Tween – 80	10 / 90	15.770	21.7400	149.9 0.129	8.88	35.54	-6.85	31.05
Span – 80 Tween – 80	20 / 80	14.540	35.7100	234.9 0.356	9.00	37.15	-7.62	33.37

BÖLÜM 9

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; su esaslı kopolimer lateks bazlı hazırlanan kompozitlerin koloidal, fizikokimyasal özellikleri ve bu kompozitlerden hazırlanan filmlerin özelliklerine ilişkin elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- 1- Kompozitleri oluşturmak için ilave edilen tuzların değerliğinin artması ile hazırlanan kompozitlerin katı madde miktarı artma gösterdi.
- 2- Span 60:Tween 80 emülgatör çifti ve 10:90 emülgatör ve Span 60:Tween 80 emülgatör çifti ve 20:80 emülgatör bileşimindeki latekse KCl ilavesi ile tüm kompozitler içerisinde en düşük viskoziteli, CaCl₂ ilavesi ile de yüksek viskoziteli kompozitlerin hazırlandığı belirlendi.
- 3- Herbir emülgatör çiftinde emülgatör bileşimi 10:90 dan 20:80'e değiştikçe (azalan HLB değerine paralel olarak) herbir seri içinde tane boyutu düzenli azalmış ve bulunan ortalama tane boyutu 139.1 nm ile 274.2 nm arasında olduğundan çalışmada hazırlanan kompozitlerin genelde nano kompozitler olduğu belirlenmiştir. Span 60:Tween 80 emülgatör çifti ve 20:80 emülgatör bileşimine sahip latekslere NaCl ilavesi ile tane boyutu 139.1 nm-187.6 nm arasında olan -tüm kompozitler içerisinde en düşük boyutlu-nanokompozitlerin hazırlandığı belirlendi.
- 4- Tuz ilavesi ile artan HLB ye bağlı olarak genelde yüzey gerilimin arttığı, yüzey yükünün ise ters yönde değiştiği belirlendi.
- 5- Her iki emülgatör çifti, her iki emülgatör bileşimindeki lateksler ve farklı tuzlar ile hazırlanan en kararlı kompozitlerin +3 değerlikli tuz, AlCl₃ ile oluşturulduğu belirlendi.
- 6- Yüzey yüküne göre tüm kompozit lateksler içerisinde; HLB değerinin en düşük

olduğu **II** durumunda KCl ilavesi ile bulunan sonuç -21.10 mV değeri ile en kararsız kompozitin hazırlandığını ortaya koydu. Hazırlanan kompozit latekslerde zeta potansiyel negatif değerlerde ve -5.15 mV ile -21.10 mV olmak üzere geniş bir aralıkta değişirken, +1 değerlikli Na ve K tuzlarının ilavesi ile -13,10 mV ile -21,10 mV arasında değiştiği, zeta potansiyelin +2 değerlikli tuzların eklenmesi ile -6.61 mV ile -10.50 mV olmak üzere oldukça dar bir aralıkta değiştiği, +3 değerlikli AlCl ilavesi ile de tüm kompozitler içinde en kararlı kompozitlerin hazırlandığı belirlendi. Bulunan zeta potansiyel değerlerine göre hazırlanan kompozitlerin genelde kararsız olduğu belirlendi.

7- Her iki emülgatör çifti ve her iki emülgatör bileşimindeki latekslere farklı tuzların ilavesi, bunlardan hazırlanan kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarını belirgin şekilde arttırdı. HLB değerinin artması ile genelde kompozitlerin T_g değerleri azalma gösterdi, buna karşılık yüzey gerilimleri arttı.

8- Orijinal lateks filmler şeffafken, tuz ilavesi ile hazırlanan kompozitler $CaCl_2$ ilavesi dışında diğer tuzlar ile düzgün film oluşturdu. Buna karşılık +1 değerlikli Na ve K tuzları film içerisinde heterojen bir dağılım gösterirken diğer tuzlar homojen dağıldı. Tüm kompozit filmler içerisinde $CaCl_2$ snme eğilimli, düzgün olmayan ve yüzeyden zor ayrılan filmler oluştururken en düzgün, homojen dağılımlı ancak opak ve sarımsı filmler ise $AlCl_3$ varlığında hazırlandı.

9- Orijinal lateksler de dahil hazırlanan kompozitler içerisinde en yüksek ve en iyi iletkenlik sonuçları +3 değerlikli tuz ($AlCl_3$) ilavesinde elde edildi.

KAYNAKLAR

- [1] Erbil, H.Y., (2000), "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers", CRC Press, Boca Raton.
- [2] 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.
- [3] El-Aasser, M.S. ve Vanderhoff, J.W., (1981), "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", Applied Science Publication, Londra.
- [4] Makgavinata, T., (1981), Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, El-Aasser, M.S. ve VanderHoff, J.W., Applied Science Publishers, London and New Jersey.
- [5] Lawrence HB, (1989), Emulsions and microemulsions. (Vol.2), (Eds: HA Lieberman, MA Rieger, GB Banker), Marcel Dekker Inc., New York, , s.335-378
- [6] Kahraman A., Saraç A., (2007) "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.
- [7] Rieger M, "Emulsions", (1986) The Theory and Practice of Industrial Pharmacy, (Eds: Lachman, H Lieberman, j.L Kanig), Lea and Febiger, Philadelphia, , s.502-533.
- [8] Im-Emsap W, (2002) Siepman J, "Disperse systems" Modern Pharmaceutics, (Ed: G.S Banker, C.T Rhodes), Marcel Dekker Inc., New York. s.237-285,
- [9] Weiss, J., Caneliere, C. Ve McClements, D.C., (2000), Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles: Ostwald Ripening, Langmuir, 16(17):6833-6838.
- [10] Swarbrick J, Rubino J, Rubino OP, (2000) "Coarse dispersions" Remington: The Science and Practice of Pharmacy, (20th Ed) (Ed: Gennaro A), University of the Sciences in Philadelphia, s.316-334.
- [11] İzgü E, (1984) "Emülsiyonlar-sübyeler". Genel ve Endüstriyel Farmasötik Teknoloji, Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayınları 52, Ankara, , s.247-282.
- [12] Rollet M, Bardon J, (2000) "Dry adsorbed emulsions", Pharmaceutical

- Emulsions and Suspensions, (Eds: Nielloud F, Martimestres G), Marcei Dekker, inc. New York, s.361-381.
- [13] Idson B,(1988) "Pharmaceutical emulsions" Pharmaceutical Dosage Forms: Disperse Systems, (vol.1) (Eds: H.A Lieberman,M.A Rieger,G.B Banker), Marcel Dekker Inc. New York, s.199-243.
- [14] Im-Emsap W, Siepmann J,(2002)"Disperse systems" ModernPharmaceutics, (Ed:G.S Banker, C.T Rhodes), Marcel Dekker Inc., New York, s.237-285,
- [15] Lovell, P.A. ve El-Aasser, M.S. (1997), "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", John Wiley and Sons, Chichester.
- [16] Bovey, F.A., Kolthoff, I.M., Medalia, A.I. ve Meehan, E.J, (1965), Emulsion Polymerization, Interscience Publishers Inc., New York.
- [17] 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.
- [18] Chen, L. J., Lin, S. Y., Chern, C. S. ve Wu, S. C., (1997), Coll. Surf. A: Phys.Eng. Aspects, 122:161.
- [19] Elias, (1977), Macromolecules, John Wiley& Sons, New York.
- [20] Berber H., (2005), "Amonyum Persulfat İle Başlatılmış Vinil Asetat-Butil Akrilat Kopolimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü.
- [21] Baysal B., (1994), "Polimer kimyası", ODTÜ, 2. baskı, Ankara
- [22] Bataille, P. ve Bourassa, H. J., (1989), Polym Sci: Part A: Polym Chem, 27;357.
- [23] Vijayendran, BR., Bone, T. ve Gajria, C., (1981), "Surfactant interactions in poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-butyl acrylate) latexes", J. Appl. Polym.Sci., 26:1351–1359.
- [24] 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, Kimya Bölümü.
- [25] 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.
- [26] Chujo, K., Harada, Y., Tokuhara, S. ve Tanaka, K. J., (1969), Polym Sci Part C, 27:321-332.
- [27] Misra, S. C., Pichot, C., El-Aasser, M. S. ve Vanderhoff, J. W., (1979), J. Polym. Sci:Polym Lett Ed, 17:567.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Saraç A., Berber H. ve Yıldırım H., (2006b), “Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using A New Protective Colloid. Part 2. Effect of Monomer Ratio and Initiator”, *Polym. Adv. Techn.*, 17,860-864.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Warson, H., (1983), “Grafting and Morphological Problems in the Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate”, *Chemistry and Industry*, 220.
- [36] Netschey, A., Napper, D.H. ve Alexander, A.E., (1973), *Polym. Lett.*, 11: 115-120.
- [37] Dittman-McBain, C.B. ve Piirma, I., (1989), “Influence of Length in Electrosteric Surfactants on Emulsion Polymerization”, *J Appl Polym Sci*, 37(5): 1415-1422.
- [38] McKenna, T. F., Graillat, C. ve Guillot, J., (1995), *Polymer Bulletin*, 34:361.
- [39] Erkut, H.,Tüzün, Ş., (1995), ‘Kolloid Kimya’, 2.baskı, İstanbul,100.
- [40] Erbil, H.Y. (1997), In *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*; Ed. Birdi, K. S., CRC, Boca Raton.
- [41] Baykut S., Biran M., (1986), ‘Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası’ , İstanbul Üniversitesi, İstanbul
- [42] Atıcı O.G., (1991), “Yüzey Aktif Maddeler”, İTÜ Basımevi, İstanbul.
- [43] French, D.M., (1958), *J Polym Sci*, 32: 395.
- [44] Vijayendran, B.R. (1979), “Effect of Carboxylic Monomer on Acid Distribution in Carboxylated Polystyrene Latices” , *J. Appl. Polym. Sci.*, 23:893-901.
- [45] 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.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Reyhan GENÇOĞLU KOÇ
Doğum Tarihi ve Yeri: 30.08.1985
Yabancı Dili: İngilizce
E-posta: reyhangencoglu@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya/Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniv.	2011
Lisans	Kimya	Karadeniz Teknik Üniv.	2008
Lise	Fen	Refhan Tümer Süper Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010	MKS DevO Kimya	Ar-Ge Uzmanı
2009	BİO DPC Diagnostik Sistemler	Teknik Sorumlu