

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİLİKON ESASLI KÖPÜK KESİCİLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Burcu SARIDOĞAN KEKEVİ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	i
KISALTMA LİSTESİ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. YÜZEY AKTİF MADDELER.....	2
2.1 Kullanım Alanlarına Göre Yüzey Aktif Maddeler	9
2.1.1 Islatıcılar.....	9
2.1.2 Deterjanlar	10
2.1.3 Emülsiyonlaştırıcılar	10
2.1.4 Yağlayıcılar	10
2.1.5 Köpük Kesiciler	10
3. KÖPÜKLER.....	12
3.1 Köpük Oluşum Mekanizması.....	13
3.1.1 Film Esnekliği	14
3.2 Sürekli Köpük Oluşumunun Etkenleri.....	18
3.2.1 Lamellerdeki Sıvı Drenajı	18
3.2.2 Gazın Lamel İçine Difüzyonu	19
3.2.3 Yüzey Viskozitesi.....	20
3.2.4 Elektriksel Çift Tabakanın Varlığı ve Kalınlığı	20
3.3 Köpük Kararlılığı ve Surfaktan Yapısı	20
3.4 Köpük Oluşumunun Engellenmesi	23
3.4.1 Köpük Kesicilerin Köpük Engelleme Mekanizmaları.....	24
3.4.1.1 Köprü-gerilme(Bridging-Stretching) Mekanizması	25
3.4.1.2 Köprü-Kuruma(Bridging-Dewetting) Mekanizması	25
3.4.1.3 Yayılma-Akma ve Yayılma-Dalga Mekanizması	26
3.5 Köpük Testleri	28
3.5.1 Ross-Miles Testi	28
3.5.2 Bartsch Metodu.....	29
3.5.3 Otomatik Çalkalama Testi(AST).....	29
3.5.4 Köpük Yüksekliği Metodu(Bikerman testi).....	30
3.6 Köpük Kesicilerin Emülsiyon Polimerlerindeki Yeri.....	34
4. SİLİKONLAR	34

4.1	Si Bileşikleri.....	36
4.2	Silikonlar	37
4.2.1	Polisiloksanlar	38
4.2.1.1	Polisiloksan Kopolimer Sentezi	42
5.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	42
5.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	42
5.2	Kullanılan Cihazlar	43
5.3	DeneySEL Yöntem	43
5.3.1	Polieter-b-PDMS-b-Polieter Köpük Kesici Sentezi	44
5.3.2	Lateks Sentezi.....	47
5.3.3	Köpük Yüksekliği Testi	48
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
6.1	MALDI-TOF Analizi ve Sonuçları	49
6.2	NMR Analizi ve Sonuçları.....	51
6.3	FTIR Analizi ve Sonuçları	53
6.4	Yüzey Gerilimi Analizi ve Sonuçları.....	58
6.5	Köpük Etkinliği Analizi ve Sonuçları.....	59
7.	SONUÇLAR	60
	KAYNAKLAR.....	61
	ÖZGEÇMİŞ.....	64

SİMGE LİSTESİ

ΔP	Basınç farkı
γ	Yüzeyler arası gerilim
R	Yarıçap
n	Molekül sayısı
D	Difüzyon
C	Surfaktan hacim konsantrasyonu
t	Zaman
N	Avagadro sayısı
E	Yüzey elastikiyet katsayısı
Γ	Yüzey konsantrasyonu
h_b	Çözelti kalınlığı
J	Geçirgenlik
q	Difüzyon miktarı
A	Yüzey alanı

KISALTMA LİSTESİ

CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
HLB	Hidrofilik Lipofilik Balans
W/O	Yağ içinde Su
O/W	Su içinde Yağ
PTFE	Poli(tetrafloroetilen)
PDMS	Poli(dimetilsiloksan)
PEO	Poli(etilen oksit)
PPO	Poli(propilen oksit)
PEG	Poli(etilen glikol)
PPG	Poli(propilen glikol)
SBR	Stiren Bütadien Kauçuğu
AST	Otomatik Çalkama Testi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Yüzey aktif madde şematik gösterimi	2
Şekil 2.2 Misel yapısı	3
Şekil 3.1 Plateu sınırı	13
Şekil 3.2 Film esneklik mekanizması.....	15
Şekil 3.3 Köprü gerilme mekanizması	25
Şekil 3.4 Köprü kuruma mekanizması	26
Şekil 3.5 Yayılma akma mekanizması	27
Şekil 3.6 Köpük engelleme mekanizmaları.....	28
Şekil 3.7 Ross-Miles test metodu.....	29
Şekil 3.8 Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları	32
Şekil 4.1 AB,ABA ve BAB tri blok ve tarak tipi polieter-silikon kopolimerleri	39
Şekil 4.2 Halka açılması polimerizasyonu	39
Şekil 4.3 Hidrosilleme reaksiyonu	40
Şekil 4.4 Polikondenzasyon reaksiyonu.....	40
Şekil 4.5 Asit katalizli polikondenzasyon reaksiyonu	41
Şekil 4.6 Baz katalizli polikondenzasyon reaksiyonu.....	41
Şekil 5.1 Deney düzeneği	45
Şekil 6.1 Polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimer sentezi	49
Şekil 6.2 PPG 400 MALDI-TOF kütle spektrumu	49
Şekil 6.3 Cl sonlu PDMS MALDI-TOF kütle spektrumu	50
Şekil 6.4 PPG400-b-PDMS-b-PPG 400 MALDI-TOF kütle spektrumu	51
Şekil 6.5 Cl sonlu PDMS polimerinin yapısı	51
Şekil 6.6 Cl sonlu PDMS ¹ H NMR spektrumu.....	52
Şekil 6.7 PPG 400-b-PDMS-b-PPG 400 kopolimerinin yapısı.....	52
Şekil 6.8 PPG400-b-PDMS-b-PPG 400 ¹ H NMR spektrumu	53
Şekil 6.9 Cl sonlu PDMS FTIR spektrumu	54
Şekil 6.10 PPG400-b-PDMS-b-PPG 400 FTIR spektrumu	54
Şekil 6.11 PPG1200-b-PDMS-b-PPG 1200 FTIR spektrumu	55
Şekil 6.12 PEG400-b-PDMS-b-PEG 400 FTIR spektrumu	55

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 HLB değerlerinin sınıflandırılması	4
Çizelge 3.1 Distile sudaki surfaktanların köpük karakteristikleri	13
Çizelge 5.1 Lateks için örnek reçete	44
Çizelge 6.1 Bağlar ve FTIR bölgeleri	56
Çizelge 6.2 Yüzey gerilimi sonuçları.....	58
Çizelge 6.3 Köpük yüksekliği sonuçları	59

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında değerli fikir ve önerileri ile beni yönlendiren Tez Danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım'a, çalışmalarımda benden yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Hale Berber Yamak'a ve Arş. Gör. Mehmet Arif Kaya'ya,

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi, bu süreçte de bana sabır ve yol gösteren, maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen, beni yetiştiren sevgili annem Aygöl Sarıdoğan ve babam Mustafa Cüneyt Sarıdoğan ile biricik kardeşim Gizem Sarıdoğan'a,

Bana her zaman her konuda destek olan arkadaşlarıma,

Attığım her adımda beni destekleyen ve her zaman yanımda olan sevgili eşim Volkan KEKEVİ'ye,

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Burcu SARIDOĞAN KEKEVİ

ÖZET

Emülsiyon polimerlerinin yüzey uygulamalarında birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Ancak polimerlerin kullanımı esnasında birçok sorunla karşılaşılır. Bu sorunların en önemlilerinden biri de uygulama esnasında oluşan makro ve mikro köpüklerdir. Bu köpükler, latekslerin oluşturduğu filmlerde çeşitli deformasyonlara yol açar. Bu istenmeyen durumun giderilmesi için gerek lateks sentezi sırasında gerekse sentez sonrasında köpük kesici yüzey aktif maddelerin kullanılması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında da, poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat) latekslerinin kullanımında karşılaşılan köpük sorununu ortadan kaldırmak için polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimeri olan köpük kesici sentezi gerçekleştirildi.

Polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimerleri, 1:3 oranında klor sonlu polidimetilsiloksan ile farklı zincir uzunluklarına sahip PEG ve PPG arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendiler. Sentezlenen kopolimerlerin köpük etkinliği piyasadan hazır olarak temin edilen poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat) lateksleri ile Ross-Miles köpük yüksekliği testi ile belirlendi. Kopolimerlerin yüzey gerilimi Du Nouy tensiyometresi ile, yapıları ise Fourier Transform Infrared (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight mass spectrometer (MALDI-TOF MS) ve Electro Spray Ionization Mass Spectrometer (ESI-MS) ile karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Polidimetilsiloksan, polieter, köpük kesici, vinil asetat, bütül akrilat

ABSTRACT

Emulsion polymerization has been widely used in surface applications but in usage of these polymers there will be some problems. Most important of these problems is the occurring of macro and micro foams in application. These foams causes various deformations in films of latex. To avoid these undesirable problem anti-foaming surface active agents must be used whether during latex synthesis or after latex synthesis. In order to solve foam problem which is seen during the application of poly(vinyl acetate)-co-butyl acrylate latexes, polyether-b-PDMS-b-polyether anti-foaming agent has been synthesized.

Polyether-b-PDMS-b-polyether copolymers has been synthesized with 1:3 molar ratio by a polycondensation reaction between PEG and PPG having different chain length and chlorine terminated PDMS. Foam efficiency of copolymers are determined with Ross-Miles foam height test using vinyl acetate-co-butyl acrylate latexes. Polyether-b-PDMS-b-polyether copolymers are characterized surface tension by Du Nouy Tensionmeter and chemical structure by Fourier Transform Infrared (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight mass spectrometer (MALDI-TOF MS) and Electro Spray Ionization Mass Spectrometer (ESI-MS).

Keywords : Polydimethylsiloxane, polyether, anti-foaming agent, vinyl acetate, buthyl acrylate

BÖLÜM 1. GİRİŞ

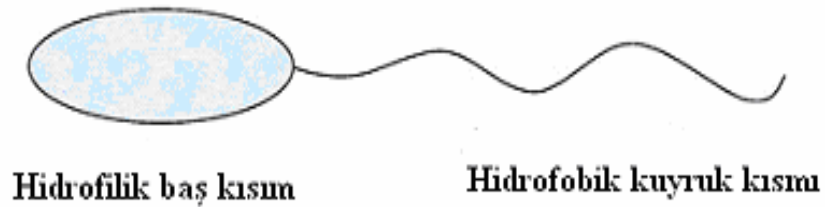
Emülsiyon polimerizasyonu, ticari olarak önemli birçok polimerin eldesinde kullanılmaktadır. Emülsiyon polimerleri yapıştırıcı, boya, kâğıt kaplama ve tekstil endüstrisinde kullanılmaktadırlar. Emülsiyon polimerlerinin yüzey uygulamalarında kullanımının; yüzeye uygulama ile yangın riskinin azaltılması, klasik uygulama işlemlerinde kullanılabilmesi, toksikliği azaltması ve çalışan güvenliği sağlaması, güvenli depolama imkanının 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. Bu sorunların en önemlilerinden biri de uygulama esnasında oluşan makro ve mikro köpüklerdir. Bu köpükler, latekslerin oluşturduğu filmlerde çeşitli yüzey(görünüş) kusurlarınayol açar. Bu istenmeyen durumun giderilmesi için gerek lateks sentezi sırasında gerekse sentez sonrasında köpük kesici yüzey aktif maddelerin kullanılması gerekmektedir.

Bu tezle sunulan çalışmanın amacı laminasyonda kullanılan latekslerin uygulama esnasında meydana getirdiği köpüğü gidermek üzere silikon esaslı köpük kesici sentezlemektir. Bu amaçla 1:3 oranında klor sonlu polidimetilsiloksan ile farklı zincir uzunluklarına sahip PEG ve PPG arasında, toluen içerisinde, inert atmosferde gerçekleştirilen polikondenzasyon reaksiyonu ile Polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimerleri sentezlendi. Sentezlenen kopolimerlerin köpük etkinliği poli(vinil asetat)-ko-bütül akrilat lateksleri ile Ross-Miles köpük yüksekliği testi ile belirlendi. Kopolimerlerin yüzey gerilimi Du Nouy tensiyometresi ile, yapıları ise FTIR, NMR, ESI-MS ve MALDI-TOF MS ile belirlendi.

BÖLÜM 2. YÜZEY AKTİF MADDELER

Endüstride ıslatıcı, deterjan, yağlayıcı, emülsiyonlaştırıcı, boya yardımcı maddeleri olarak sıklıkla karşımıza çıkan **yüzey aktif maddeler**, çok düşük konsantrasyonlarda bulunsalar bile, çözücülerinin yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde değiştiren kimyasal maddelerdir (Baykut,1986).

Emülsiyon oluşturan yüzey aktif maddelere emülgatör denir. Emülgatörler, genellikle polar veya iyonik kısma tutunmuş 8-18 karbon atomlu düz veya dallanmış hidrokarbon veya florokarbon zinciri olan apolar kısım içerirler. Genellikle doğrusal yapıdaki emülgatör moleküllerinin bir ucunda; çözücü sistemine uygun bir fonksiyonel grup, aksi tarafta da çözücü sistemine uygun olmayan bir fonksiyonel grup vardır. Genel olarak, bir uç grup zayıf değerlik kuvvetleri ile karakterize olan hidrofobik yapı iken, diğer uç güçlü değerlik kuvvetleri olan hidrofilik bir yapıdır. Liyofil (yağ sever) , liyofob (yağ sevmez-yağ iten) ve lipofil (yağ sever) terimleri çoğunlukla bir yüzeyin veya fonksiyonel bir grubun ıslanma veya çözünebilir olma eğilimini tanımlamak için kullanılır. Eğer ortam su ise, hidrofil (su sever) ya da hidrofob (su sevmez) terimleri kullanılır. Emülgatörün hidrofilik kısmı, polar iyonik baş kısmıyken; hidrofobik kısmı ise, 8 -18 karbon atomlu düz veya dallanmış hidrokarbon veya florokarbon zincirinden oluşan kısımdır. Polar olan hidrofilik kısım; non-iyonik, iyonik veya çift iyonlu olabilir. Hidrokarbon zincirleri, sulu ortamda su molekülleri ile çok az etkileşirken, polar veya iyonik baş gruplar su molekülleri ile dipol veya iyon-dipol etkileşimleri yaparlar. Suda çözünebilen emülgatörlerde, su molekülleri ile kuvvetli etkileşim vardır. Bu sebeple oluşan dağılımın birleştirici etkisi ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağı, hidrokarbon zincirini suyun dışına sıkıştırır, bu yapıdan ötürü de bu zincirler hidrofobiktir. Şekil 2.1’de bir emülgatörün polar hidrofilik baş kısmı ve hidrokarbon zincirlerinden oluşan hidrofobik kuyruk kısmı gösterilmektedir (Baykut,1986).



Şekil 2.1 Yüzey aktif madde şematik gösterimi

Emülgatör molekülleri, sulu çözeltilerinde belli bir derişimin üzerinde bulunduklarında, lipofilik yapıdaki hidrokarbon zincirleri içeriye doğru yönlenecek ve hidrofilik grubun sulu

ortamda temasını sürdürmesi açısından bu gruplar dışarıda kalacak şekilde kümeleşirler. Bu kümelere **misel** adı verilir. Misel oluşumu, sistemin serbest enerjisini azaltmak amacıyla hidrokarbon zinciri ve su arasındaki temasın azaltılması esasına dayanır. Misel yapısı Şekil 2.2’de görülmektedir. Misel oluşumu için gerekli en düşük derişime kritik misel konsantrasyonu (CMC) denilir. Misel genişledikçe, içindeki molekülün öteleme hareketleri artar ve böylece oluşan düzenden düzensizliğe geçiş, serbest enerji azalmasına sebep olur. Bu azalma ile birlikte oluşan diğer enerji değişimleri, çok moleküllü kümeleşmenin olduğu sisteme, ikili ve üçlü kümelerinkinden daha düşük bir serbest enerji sağlar ve sistemi kararlı kılar (Baykut,1986).



Şekil 2.2 Misel yapısı

Emülgatörlerin altı temel karakteristiğe sahip olmaları gerekir. Bunlar;

- 1) **Çözünürlük** : Emülgatör, sistemin en azından bir fazında çözünmelidir.
- 2) **Amfipatik (Amphipathic) yapı** : Emülgatör molekülleri birbirine zıt çözünme eğilimi gösteren gruplardan oluşur.
- 3) **Arayüzeyde yerleşme**: Emülgatör molekülleri ya da iyonları arayüzeyde yönlenmiş tabakalar oluştururlar.
- 4) **Arayüzeyde adsorpsiyon**: Arayüzeydeki bir emülgatörün denge konsantrasyonu, ana çözeltideki konsantrasyondan daha büyüktür. Dolayısıyla artan konsantrasyonlarında yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler.
- 5) **Misel oluşumu** : Emülgatörlerin ana çözeltideki konsantrasyonunu her bir çözücü-çözünen sisteminin temel karakteristiği olan limit değeri aştığında, misel olarak adlandırılan molekül ya da iyon kümelerini oluşturur.
- 6) Isıtma, emülsiyonlaştırma, çözünürleştirme, dağıtma gibi fonksiyonel özellikleri göstermelidir (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969).

Emülgatörlerin kimyasal yapısı ve onların emülsiyeye edici gücü arasındaki ilişki, su ve yağ fazlarının çeşitli bileşimleri ile değişir. Bundan ziyade, kullanılan emülgatörün konsantrasyonu sadece onun emülsiyeye edici gücünü değil, oluşan emülsiyonun cinsini de belirler (Milton,2004). Kararlı emülsiyonların oluşturulmasında emülgatörlerin seçimi için, HLB (hidrofilik lipofilik balans) değeridir.

Hidrofilik lipofilik denge denilen HLB, molekülün yağda çözünen kısmıyla suda çözünen kısımlarının oranıdır ve ilk olarak Griffin tarafından geliştirilmiştir (Milton,2004). Griffin çalışmalarını emülsiyonun kararlılığını sağlayacak optimum non-iyonik emülgatör seçimine yönlendirmiştir. Belli deneysel formüller ile hesaplar yaparak moleküler yapılar için HLB sayılarını 0-20 arasında bir skala ile vermiştir. Griffin sistemi ile yüzey aktiflerin HLB sayılarını hesaplamayı önermiş, bu HLB' nin de dağılacak yağ fazının HLB sine denk olması gerektiğini söylemiştir. Bu sistem ilk olarak etoksillenmiş ürünler üzerine geliştirilmiştir. Çizelge 2.1'de verilen değerler, HLB değerlerine göre yüzey aktif maddenin çeşididir (Griffin,1949).

Çizelge 2.1 HLB değerlerinin sınıflandırılması

<u>HLB DEĞERİ</u>	<u>YÜZEY AKTİF MADDE</u>
0 - 3	Köpük önleyici maddeler
3 - 8	W/O emülsiyonlaştırıcılar
7 - 9	Islatıcılar
8 - 16	O/W emülsiyonlaştırıcılar
11 - 14	Deterjanlar (Temizleyiciler)
16 - 19	Çözücüler (Gerçek çözeltiye geçiş)

HLB değeri, emülgatörün hidrofilik ve lipofilik kısımları arasındaki dengeyle ilişkili olarak ve emülsiyonlaşma davranışını belirleyici bu sayı değeri bazı durumlarda, molekülün yapısından hesaplanırken; diğer durumlarda deneysel emülsiyonlaşma verilerine dayanarak hesaplanır(Bulletin,1984). HLB değerinin hesaplanması için geliştirilen matematiksel model şu şekildedir.

$$HLB = \text{Molekülün Hidrofilik Kısımının Ağırlıkça Yüzdesi} / 5 \quad (2.1)$$

Molekülün hidrofilik kısmının ağırlıkça yüzdesi ise şu şekilde formüle edilir;

$$\frac{\text{Molekülün Hidrofilik Kısımının Molekül Ağırlığı}}{\text{Molekülün Toplam Molekül Ağırlığı}} \quad (2.2)$$

Buradaki hidrofilik kısım genellikle molekülün yapısındaki etilen oksit birimleridir. Emülgatör veya daha iyisi emülgatör kombinasyonlarından, HLB değeri emülsiye edilecek

maddeninki ile neredeyse aynı değerde olanı seçilir. Eğer aynı anda birden fazla madde emülsiyeye edilecekse, bu maddelerin karışımında kullanılan % bileşimlerine göre sahip oldukları HLB değerlerinden ortalama ağırlıklı HLB değeri hesaplanır ve emülgatörde bu HLB değerine göre seçilir. Emülsiyeye edilecek maddenin yerine, farklı HLB değerlerinde emülgatör karışımları kullanıldığında, karışımın HLB değeri, her birinin HLB değerlerinin ağırlıklı ortalamasıdır. Örneğin; %20 parafin wax (HLB=10) ve %80 mineral yağ (HLB=13) karışımı kullanıldığında emülgatör kombinasyonunun HLB değeri $(10 \times 0.20) + (13 \times 0.80) = 12.4$ hesaplanır (Bulletin,1984).

Emülgatörler, hidrofilik yan zincirin yapısına bakılarak elektrik yüklerine göre dört ana gruba ayrılırlar (Atıcı, 1991) :

1- Anyonik Emülgatörler

Karboksilli asit ve tuzları

Sülfonik asit ve tuzları

Sülfirik asit esterleri ve tuzları

Fosfat esterleri ve tuzları

2- Non-iyonik Emülgatörler

Polioksietilen katkıları: Etoksillenmiş alkil fenoller

Etoksillenmiş alifatik alkoller

Etoksillenmiş gliserin esterler

Etoksillenmiş poliol esterleri

Etoksillenmiş yağ asitleri

Yağ asidi amidleri

Alkilen oksit blok kopolimerleri

3- Katyonik Emülgatörler

Alifatik mono, di ve poli aminler

Amin oksitler ve sübstitüe aminler

Kuarternar amonyum tuzları

4- Amfoterik Emülgatörler

Aynı molekül üzerinde; amino ve karboksil grupları

amino ve sülfirik ester grupları

amino ve alkan sülfonik asit

amino ve aromatik sülfonik asit

5- Polimerik Emülgatörler

1-Anyonik emülgatörler: hidrofilik parçacık negatif yüklenmiş polar bir gruptur ve bunlar; $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^{2-}$ gibidir. Molekülün hidrofobik kısmı, $\text{C}_{12}-\text{C}_{24}$ den oluşan alkil ya da aril grupları olabilir (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993). Hidrofobik kuyruğun yapısı emülgatörün CMC değerini, su ve monomer arasındaki yüzey gerilimini, lateks partikül yüzeyindeki emülgatörün davranışını ve sterik stabilizasyonun büyüklüğünü etkiler (Erbil 2000).

Bu dört anyonik grubun Na-tuzlarının, yumuşak sudaki ve seyreltik çözeltideki çözünme gücü birbirleri ile yaklaşık olarak aynıdır. Nötral veya asidik ortamda veya ağır metal iyonlarının bulunduğu ortamda, karboksilatların çözünme gücü diğer gruplarından daha azdır. Suda daha çok sodyum ve potasyum tuzları, hidrokarbonlarda da kalsiyum, baryum ve magnezyum tuzları daha çok çözünme gücüne sahiptir. Amonyum ve amin tuzları su ve hidrokarbonlarda uygun bir şekilde assosiye olurlar. Bu yüzden emülsiyonlaştırma ve deterjan uygulamalarında geniş bir şekilde kullanılırlar. Miseller çözünme, assosiye katyonların benzerliği ve iyonik kuvvetlerle sağlanır. Üretilen anyonik emülgatörlerin %96 'sı sülfonatlar ve karboksilatlardan oluşur.

Endüstride en çok karşımıza çıkan emülgatör çeşidi bunlardır. Sebebi ise işlenmede ucuz olması ve her çeşit deterjanda kullanılabilmesidir. En iyi deterjan özelliği ise, 12-16 karbon atomlu düz alkil yapısındaki hidrofobik zincirlerle sağlanır. Lineer zincirler, daha etkin olduklarından ve kolay parçalanabildiklerinden deterjanlarda kullanılırlar (Tharwat,2005).

2-Katyonik emülgatörler: hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Hidrofilik özellikleri azot atomundan, hidrofobik özellikleri ise azota bağlı hidrofobik gruptan kaynaklanır. Bu grubun endüstriyel önemi olan bileşikler primer amin, sekonder amin ve kuarternar amonyum tuzlarıdır (Kirk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969). Katyonik emülgatörler genellikle suda çözünüp birçok inorganik iyonlara ve sert suya dayanıklı olan pH değişimlerine karşı duyarlı kimyasallardır(Tharwat,2005). Genellikle asidik pH'larda aktivite gösterirler (Baysal, B. 1994).

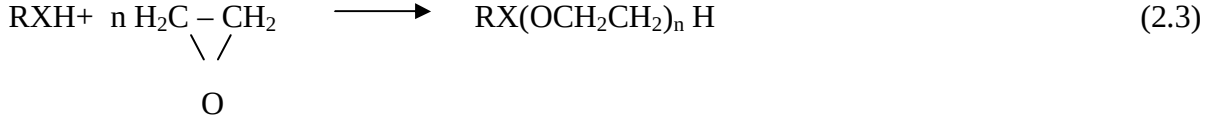
Katyonik emülgatörler, asidik çözeltilerde ve noniyonik sistemlerde dağıtıcı, emülsiyon yapıcı, ıslatıcı, tekstil için kaydırıcı ve yumuşatıcı, köpük kararlılığını sağlayıcı ve korozyon inhibitörü olarak oldukça geniş bir şekilde kullanılırlar. Katyoniklerin en sık kullanılan sınıfı 8-18 C atomdan oluşan alkil trimetil amonyum klorür bileşiğidir. Diğer bir sık kullanılan sınıfı ise iki zincirli alkil grupları içeren emülgatörlerdir. Bu dialkil emülgatörler, mono alkil kuaterner bileşiklerden daha az suda çözünürler ve deterjanlarda yumuşatıcı olarak sıklıkla kullanılırlar. Bakterileri öldürmede kullanılan alkil dimetilamonyumklorür de endüstride sıklıkla karşımıza çıkan katyonik emülgatörlerdendir.

3-Amfoterik emülgatörler ise, hem anyonik hem katyonik grupları içerirler. Amfoteriklerin en temel özelliği çözündükleri çözeltinin pH'sına bağlı olmalarıdır. Asidik çözeltilerde molekül pozitif yüklenir ve katyonik emülgatör gibi davranırken; bazik çözeltilerde negatif yüklenip anyonikler gibi davranır. İki iyonik grubun da eşit olduğu(eşit iyonize olduğu) belli pH değeri çözeltinin izoelektrik noktası olarak tanımlanır. Amfoterik emülgatörler, bazen zwitter iyonlara karşılık gelirler. Zwitter iyonik emülgatörler mükemmel dermatolojik özellik gösterirler. Bunlar çok az göz alerjisi sergilerler ve genellikle şampuanlar ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılırlar (Tharwat,2005). Amfoterik emülgatörler, asidik ortamda katyonik, bazik ortamda anyonik emülgatör gibi davranan, dolayısıyla yapılarında hem asidik hem de bazik hidrofilik parçacıkları içerirler. Genellikle bu tür emülgatörler, alkil amino veya alkilimino propiyonik asitlerdir. Temel olarak; temizleme, emülsiye etme, ıslatma, yumuşatma, antistatik etki kazandırma ve köpük yapıcı olarak kullanılırlar. Emülsiyon polimerizasyonunda pek tercih edilmezler.

4-Noniyonik emülgatörler: sulu ortamda çözündükleri veya dağıldıkları zaman yüklü tanecik oluşturmayan emülgatörlerdir. İyonize olmayan ve çok sayıda oksijen, azot ve kükürt atomları bulunan bir uç grup içerirler. Etoksilatlanmış alkoller, etoksilatlanmış alkil fenoller, etoksilatlanmış yağ asitleri, etoksilatlanmış monoalkilamidler , sorbitan esterleri ve onların etoksilatları, etoksilatlanmış yağlı aminler ve etilen oksit-propilenoksit kopolimerleri(polimerik emülgatörler) olarak sınıflanırlar. En çok kullanılan non-iyonik emülgatörler ise, etoksilatlanmış alkoller ve sorbitan esterleri ve bunların etoksillenmiş türevleridir (Tharwat,2005).

Non-iyoniklerdeki en kuvvetli parçacık şeker bazlı polioller ve eter bağlarıdır. Birçok non-iyonik grupta hidrofilik ester ve amid bağları da bulunur. En önemli grup polioksietilen yani

eter bağları, R uzun bir hidrokarbon zinciri, X ise $-O-$ veya $-COO-$ gibi bağlanan bir grup ise, etilen oksit ile RXH substratının etkileşmesi ile üretilirler.



Eşitlik (3.3) deki reaksiyona “etoksilasyon reaksiyonu” denir. Oksietilenin zincir uzunluğu hem RXH’nin özellikleri hem de etoksilasyon şartları ile düzenlenir. Non-iyonik emülgatörler sıvı veya katı vakslardır. Özellikleri nedeniyle yüklü emülgatörlerin bazı önemli özelliklerini değiştirirler. Yüklü emülgatör ile aynı konsantrasyonda olduklarında yüzey gerilimi daha da düşürürler ve daha düşük CMC değeri verirler. Bunun nedeni ya arayüzeyde yada miselde yerleşmiş yüklü emülgatörlerin polar grupları arasında oluşan elektriksel itmenin, arayüzeyde daha kolay adsorplanan ve miselde daha kolay kümelenen non-iyonik emülgatörler nedeniyle oluşmamasıdır. Bu emülgatörlerdeki polioksietilen grupları herhangi bir reaktif hidrojene sahip organik bileşiğe aktarılırsa organik madde çözünürleştirilebilir. Polioksietilen ile çözündürülmüş ürünlerin $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ gibi polioksietilen zincirindeki eter bağlarına bağlıdır.

Sodyum iyonlarının fazla olduğu ortamlarda polioksietilenin çözünmesi azalır, oysa HCl ve kalsiyum iyonları çözünmeyi artırır, yani bileşiminden beklenmeyen şekilde sert sudan etkilenmez. Non-iyonik emülgatörler sulu çözeltide iyotu çözer ve insan üzerindeki toksik etkiyi azaltır, fakat biyolojik aktiviteyi azaltmaz. Polioksietilen emülgatörler orta derecede köpük verirler ve köpüğün fazla oluşmasına engel olurlar. Köpüğü polioksietilen içeriklerine göre oluştururlar. Düşük köpük veren non-iyonik emülgatörler, polipropilen gibi daha az çözünen gruplu polioksietilen zinciri oluşturarak sağlanır.

5-Polimerik emülgatörler: emülsiyonların hazırlanmasında ve kararlılığının sağlanmasında önemli rol oynarlar. Polimerik katkı maddeleri yüzey aktif madde özelliklerinden dolayı emülsiyon oluşumuna yardımcı olabilir, ama genellikle kararlı kılıcı olarak daha da önemlidirler. Bu etkilerinden dolayı sterik ve elektrostatik etkileşimlerden, arayüzey vizkozitesi veya elastikiyetteki değişikliklerden veya sistemin vizkozitesindeki değişikliklerden sorumludurlar.

Sistemde polimerik malzemelerin varlığı, sürekli fazda vizkozite artışına sebep olarak, kremleşme prosesini geciktirir aynı zamanda pıhtılaşmaya ve birleşmeye sebep olacak damlaların hızını azaltır ve bu damlacıkların karşılaşmalarını engeller. Bunun sonucunda emülsiyona kinetik kararlılık sağlar.

Bu malzemelerin arayüzey gerilimini düşürmedeki etkileri ise oldukça sınırlıdır. En önemli görevleri, arayüzeylerde dayanıklı mekanik ve termodinamik engeller oluşturarak, emülsiyon damlalarının birbirine yakınlaşmalarını ve birleşmelerini engellemektir. Malzemelerin polimerik doğasından dolayı, birçok arayüzeyde her bir molekül güçlüce adsorplanabilir. Sonuç olarak, desorpsiyon değişimi oldukça azalır ve diğer arayüzey katmanlarında monomerik materyallerde kolaylıkla bulunmayan bir sağlamlık oluşturur. Sistemde polimerik materyallerin varlığı, sürekli fazda vizkozite artışına sebep olarak, kremleşme prosesini geciktirir aynı zamanda pıhtılaşmaya ve birleşmeye sebep olacak damlaların hızını azaltarak karşılaşmalarını engeller, kararlılığı sağlar. Proteinler, nişastalar, gumlar, selüloz ve onların türevleri gibi doğal malzemeler ile poli(vinil alkol), poli(akrilik asid) ve poli(vinilpirolidon) gibi sentetik malzemeler emülsiyon teknolojisi içinde oldukça fazla kullanım yerine sahip polimerik malzemelerdir. Bunlar, sanayide birçok alanda uygulanabilirler. Örneğin; doğal polimerik malzemelerden gum'ın bir çeşidi olan karagenan'lar hazır pudinglerin bileşiminde bulunmaktadır.

2.1 Kullanım Alanlarına Göre Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler, endüstride boya, yapıştırıcı, tekstil, ambalaj ve benzer birçok alanda kullanılmaktadırlar. Bu alanlarda yüzey aktif maddenin rolü kullanıldığı alana göre farklılık göstermektedir. Bu özellikten yola çıkılarak yüzey aktif maddeler kullanım alanlarına göre beş sınıfa ayrılmaktadırlar (Baykut,1986). Islaticılar, yağlayıcılar, deterjanlar, emülsiyonlaştırıcılar ve köpük kesiciler.

2.1.1 Islaticılar

Islaticılar, su ya da sulu çözeltinin sıvı ya da katı yüzeyden havayı götürme yeteneğini arttıran maddedir. Islatma en genel anlamıyla bir akışkanın diğer bir akışkan yardımıyla bir yüzey üzerinde yer değiştirmesidir. Islatma olayı en az ikisi akışkan olmak üzere gaz-sıvı-sıvı, katı-sıvı-sıvı, gaz-sıvı-katı ya da sıvı-sıvı-sıvı gibi her zaman üç faz içerir. Islatma terimi su ya da sulu çözelti yardımıyla bir sıvı ya da katı yüzeyden havanın yer değiştirmesidir. Islatılacak yüzey küçük olduğunda, granül olmayan ve gözenekli olmayan katıları (sert yüzey ıslatılması) ıslatmada olduğu gibi ıslatma işlemi sırasında denge şartlarına ya da daha yakın şartlara ulaşılır ve serbest enerji değişimi işlem sırasındaki ıslatmanın derecesine göre belirlenir.

2.1.2 Deterjanlar

Deterjanlar, yüzey aktif etkeni uygulandığı zaman bir sıvının temizleme gücünü ifade eder. Her temizleme işleminde substrat(temiz olmayan yüzey), kir (temizleme işleminde substrattan ayrılan materyal) ve temizleme solüsyonu (kiri uzaklaştırmak için yüzeye uygulanan sıvı) olmak üzere üç temel bileşen bulunur. Temizleme substrattan kirin kaldırılması ve yıkamada kirin asılı kalmasını sağlama olarak iki işlemi içerir. Substrattan kirin kaldırılması çeşitli kuvvetler varlığında kirin yüzey aktif maddeye adsorbsiyonu ile gerçekleşir. Temizleme işleminin ikinci işleminde, elektriksel ve sterik etkiler önlenip yüzey aktif maddeler arasındaki Van Der Waals etkisi azaltılarak kir parçalarındaki toplanmayı engellenir, böylece kirin asılı kalması sağlanır.

2.1.3 Emülsiyonlaştırıcılar

Emülsiyonlaştırıcılar, emülsiyon sistemlerinde kullanılan yüzey aktif maddelerdir. Kullanıldıkları emülsiyon sistemine göre yağ içinde su (W/O) ve su içinde yağ (O/W) emülsiyonlaştırıcıları olarak ikiye ayrılır. W/O emülsiyonlaştırıcılar hidrofobik karakter gösterirlerken; O/W emülsiyonlaştırıcılar hidrofilik karakter gösterirler.

2.1.4 Yağlayıcılar (Lubrikantlar)

Yağlayıcılar, iki hareketli yüzey arasındaki sürtünmeyi azaltarak etkinliğini geliştiren ve aşınmayı azaltan maddelerdir. Bu maddeler %90 yağ, %10 katkı içerirler. Lubrikantların içerisinde kullanılan yağlar petrol esaslı yağlar olabildiği gibi, poliolefinler, esterler, silikon, florokarbonlar gibi bitkisel yağlar da olabilirler. Yapıdaki katkı maddeleri ise, sürtünmeyi ve aşınmayı azaltırlar, viskoziteyi arttırırlar ve oksidasyon ve korozyona karşı dayanım sağlarlar. Kuru grafit, politetrafloroetilen (PTFE) gibi kuru lubrikantlar 350 °C'den yüksek sıcaklıklara ısıtılabilir ve bu sıcaklıklarda yağlamayı sağlar.

2.1.5 Köpük Kesiciler

Köpük sistemlerinde kullanılan maddeler köpük oluşumunu ve gerilimini azaltabilirler. Köpük sistemlerinde köpük kesici ve köpük inhibitörü olarak iki madde ile karşılaşırız. Yapılanmış köpük miktarını azaltıp köpük yapılanmasını önleyen maddelere 'köpük inhibitörü' denir. Köpük inhibitörü, kararlılığı sağlayıcı adsorplanmış surfaktantın etkilerini azaltarak veya hava çözelti ara yüzeyindeki adsorpsiyonu engelleyerek işlevini yapar. 'Köpük

kesiciler' ise, köpük çöküş hızını arttıran maddelerdir. Yayılan köpük kesicilerin, köpüğün dışında bulunan hava kabarcıklarının çöküşünü hızlandırıp kararlı tabakayı uzaklaştırdığı varsayılır. Eğer köpükleştirici araç hızlıca desorbe olursa, köpük kesiciler hızlıca yüzeye yayılır ve köpük hızlı bir biçimde söner. Eğer köpükleştirici araç hızlıca desorbe olmazsa yayılma gecikir veya durur. Köpük çöküşü de çok daha yavaş gerçekleşir.

BÖLÜM 3. KÖPÜKLER

Köpük, bir sıvı içerisinde çözünmüş hava veya diğer gazların, bu sıvının yüzey filmiyle kaplanarak büyümesiyle oluşur. İlk araştırmacılar köpüklerin iki morfolojik sınıf içerisinde sınıflandırılmalarını önermişlerdi. Bu sınıflandırmaya göre küre ve polihedral köpük olarak iki tip köpük vardır. **Küre köpükler**, küre şeklindeki hava kabarcıklarının genişleyip ayrılmasından oluşurlar, bunlara aynı zamanda emülsiyon gazları ismi de verilir. **Polihedral köpükler** ise, fazın dağılmasından ayrılarak yapraklı filmlerin çok az bükülerek daralması ile oluşan hemen hemen polihedral şeklindeki hava kabarcıklarına benzeyen köpüklerdir.

Köpüklerin ikinci sınıflandırılması da doğru köpükler ve ideal köpükler olarak yapılmıştır. **Doğru köpükler**, köpük baloncukları nerede olursa olsun, üç baloncüğün eşit 120 derece açıyla bağlanarak şekillendiği köpüklerdir.

İdeal köpüklerde bütün köpük baloncukları aynı ölçüdedir. Köpüğün, pentagonal dodekahedron şekline benzediği varsayılır. Hemen hemen bütün köpüklerin içinde farklı köpük hava kabarcığının hacmi çeşitlidir.

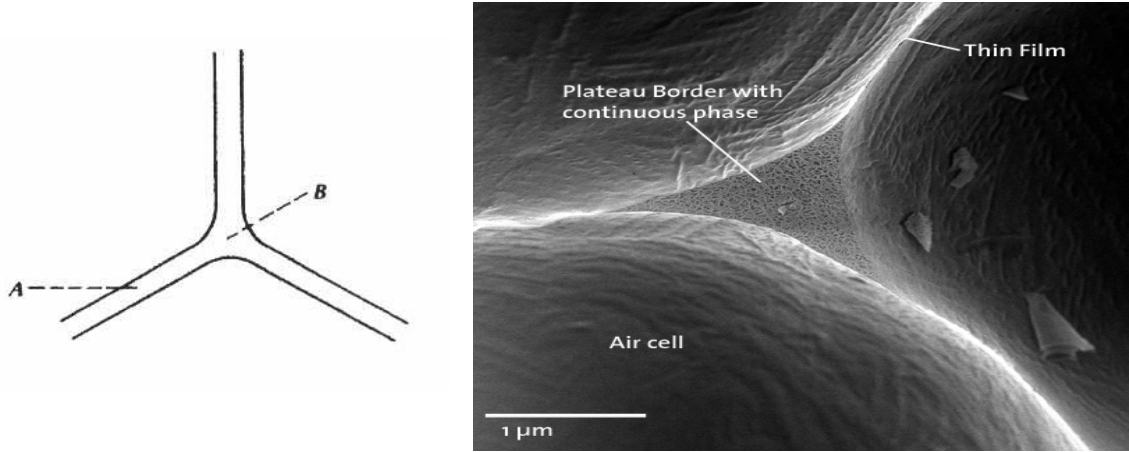
Köpüklerin temel karakteristik özellikleri çok düşük yoğunluğa sahip olmalarıdır. 10^{-3} cm yaprak kalınlığına ve 1 cm çapında hava kabarcığına sahip olan sulu köpüğün yoğunluğu hemen hemen $0,003 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Düşük yoğunlukta yapılan köpük, yanabilen materyal ve hava arasındaki bağlantıyı önleme özelliğine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı, düşük yoğunluklu köpükler yangın söndürücülerde kullanılmaktadırlar. Düşük yoğunluklu köpükler ayrıca çeşitli ayırma yöntemlerinde de kullanılırlar. Kontrollü koşullar altında, spesifik önemi olan toz mineral cevherleri bir çözücü yüzeyine taşınarak köpükteki hava kabarcıklarına bağlanırlar. Taş ve kir gibi istenmeyen materyaller kabın alt kısmına çökerler. Bu işlem genellikle flotasyon olarak bilinir ve mineral temizleme işlemlerinde kullanılan önemli bir ayırma yöntemidir.

Köpüklerin şekillenmesi ise, diğer kolloidal sistemlerde olduğu gibi dispersiyon ve kondenzasyon işlemleriyle olur. Öncelikle bu işlemlerde, başlangıçtaki disperse olmuş gaz fazı yığın veya yoğunlaştırılmış bir faz sunar. Dispersiyon durumunda çalkalama ve gazın dönüşümü ile oluşturulan gaz fazındaki hacim değişiklikleri gaz fazında dispersiyonu sağlar. Kondenzasyon durumunda ise, yoğunlaştırılmış gaz fazı; yoğunlaştırılmış sıvının içerisinde hava kabarcıklarına izin verir.

3.1 Köpük Oluşum Mekanizması

İki veya daha fazla karışmayan faz içeren hemen hemen bütün sistemlerdeki gibi köpükler de, fazlar arasındaki yüzey alanını azaltırlar. Köpükler, termodinamik koşullar altında, termodinamikçe kararsızdırlar. Köpükler daralma eğilimlerine göre, yaşam süreleri dakikalar, günler, aylar olacak şekilde hazırlanabilirler.

Köpük, bir sıvı içinde çözünmüş hava veya diğer gazların, bu sıvının yüzey filmiyle kaplanarak büyümesiyle oluşur. Duvarları, paralel iki yüzeyli ince sıvı filmlerinden oluşan köpükler; bal peteği yapısında az veya çok kararlı yapıdaki gaz hücrelerinden oluşmuşlardır. Bu iki taraflı filmlere *köpük lameli* denir. Üç ya da daha fazla köpüğün karşılaştığı noktada lamel kıvrılır, gaz hücreleri konkavlaşır. Böylece *Plateau sınırı* ve *Gibbs üçgenleri* oluşur (Milton,2004).



Şekil 3.1 Plateau sınırı

Çözeltinin yüzey veya ara yüzey gerginliğinden dolayı, kıvrımlı ara yüzeyde basınç farkı oluşur ve *Laplace eşitliği*yle açıklanır.

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.1)$$

R_1 ve R_2 ; kıvrımların yarıçapları, γ ; sistemdeki yüzeyler arası gerilimdir.

Lamel Plateau border içinde en büyük kıvrımı alır. Köpüğün ara yüzeyleri arasında bir bölgeden diğerine büyük bir basınç akışı vardır. Her bir gaz hücresinin içindeki gaz basıncı

her yerde aynıdır. Plateau borderda fazla kıvrılmış lamelin sıvı basıncı, az kıvrımlı komşularınınkinden daha düşüktür. Bunun sonucunda, Plateau borderdan lamele sıvı akışı(drenajı) meydana gelir. Köpük kolonunun üst bölgesindeki lamellerin inceliş alt bölgesindeki lamellerin kalınlaşmasıyla, hidrostatik basınçtan dolayı kolon içindeki sıvı boşalır. Lamelin paralel iki yüzeyi arasındaki sıvı boşalırsa, incelme sonucu kritik film kalınlığına ulaşıldığında (50- 100 Å) köpük patlar (Milton,2004).

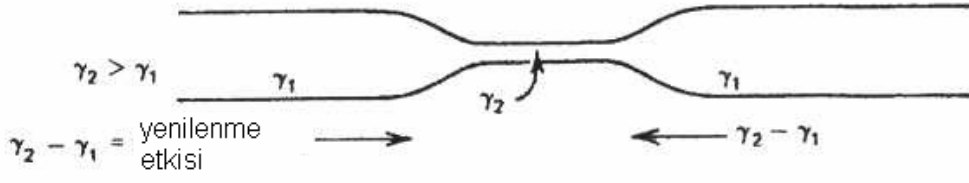
Saf sıvılarda köpük oluşmaz. Benzer tipteki karışımlarda (örneğin hidrofilik yapıların sulu çözeltilerinde) köpük tam oluşamaz. Gaz baloncukları saf sıvı yüzeyiyle teması anında patlar ya da sıvıdan mümkün olduğunca çabuk ayrılır. En iyi köpük oluşumu için L/G ara yüzeyinde madde adsorblanması gereklidir. Yüzey aktif madde, köpüğün gaz hücreleri arasında lameller üretir. Bu lameller, L/G ara yüzeyinin her iki tarafındaki surfaktan moleküllerinin mono moleküler filmlerini adsorblar. Bu adsorblanan filmler, köpükleşen sistemlerle köpükleşmeyen sistemler arasındaki fark baloncukların çevresinde genel incelme devam ederken lameldeki bölgesel incelmeye karşı koyma özelliğindedirler. Film elastikiyeti olarak adlandırılan bu özellik köpük oluşumu için gereklidir. Ancak, tek başına sürekli köpük oluşumu için yeterli değildir. Oluşan köpük sürekli köpük veya geçici köpük olabilir. Sürekli köpükler, sıvının çoğunun dışa boşalmasına rağmen lamelin yırtılmasını önleyen mekanizmaların varlığında üretilir. Sürekli köpüklerin ömürleri saatlerle veya günlerle ölçülürken, geçici köpüklerin ömürleri saniyelerle ölçülür.

3.1.1 Film Esnekliği

Baloncukları çevreleyen sıvı membranı kauçuğa benzer bir elastiki yapıdadır. Köpüğün yer değiştirmesi sırasında membranın esnekliği bölgesel incelmelere, gerginliklere karşı dayanımlıdır. Bu film esnekliği sadece yüzey aktif maddelerde mümkündür.

Yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinde yüzey filmlerinin esnekliği 2 teoriye dayanır:

- 1) Yüzey aktif madde konsantrasyonunun azalmasıyla değeri artar(CMC değerinin altındaki konsantrasyonlarında).
- 2) Denge değerine ulaşması için geçen süre.(Yeni yüzeyin gerginliği her zaman denge değerinden daha büyüktür.)



Şekil 3.2 Film esneklik mekanizması

İlk teori, yüzey aktif maddenin konsantrasyon değişimiyle yüzey gerginliği değişimi olup *Gibbs etkisi* olarak bilinir (Gibbs, 1878). İkinci teori ise, yüzey gerginliğinin zamanla değişimi olup *Marangoni etkisi* olarak bilinir (Marangoni, 1872).

Bu iki etki farklı koşullar altında film elastikiyeti için tamamlayıcı ve mekanizma geliştiricidirler. Yüzey filminin genişlemesiyle film elastikiyeti artar. Örneğin; $d\gamma/dA$ pozitif ise, filmdeki bir nokta inceler, esner ve bu bölgedeki film alanı büyürse yüzey gerilimi artar. Bu bölgedeki sıvı akışı ise, kalın bölgeden ince bölgeye doğru olur. Sıvı, ince bölgenin çevresinden akar ve filmdeki incelmeyi önler. Ayrıca yüzey materyal taşıyıcıları iyileştirmeye yardımcıdırlar ve yüzey taşıyıcı mekanizmasıyla ince bölgeleri kalınlaştırırlar (Ewers, 1952). Bu teorilerin farkı; Marangoni teorisinin bu artışı γ' nın anlık değeri olarak ve Gibbs' in ise, γ' nın denge değeri olarak açıklamasıdır.

Marangoni etkisi konsantrasyonca sınırlı sulu çözeltilere özeldir. Yeni yüzeyin adsorbladığı madde miktarı, durgunken veya adsorbsiyona karşı enerji varken şöyledir (Ward,1946):

$$n = 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} c t^{1/2} \frac{N}{1000} \quad (3.2)$$

n = Molekül sayısı/ cm^2

D = Bulk difüzyonu, cm^2/s

c = Bulk konsantrasyonu, mol/L

t = zaman, s

N = Avogadro sayısı

Köpük oluşumu için 0,001- 0,1 s arasında bir süre gereklidir. D/π oranı yüzey aktif maddeler için kullanılan bir değerdir(karbon sayısı 12- 18 olan hidrokarbon zincirleri için) ve $1.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ' eşittir. Benzer tipteki maddeler için dengedeki yüzey konsantrasyonu yaklaşık 2.10^{14} molekül/ cm^2 'dir. Yeni bir yüzeye maddenin yerleşmesi, yeni köpük oluşumu için gerekli

süreden daha uzundur ve desorpsiyon için yeterli enerji bariyerinin yokluğunda çözelti konsantrasyonu aşmamalıdır.

$$c = \frac{n \times 1000}{2(D/\pi)^{1/2} t^{1/2} N} = \frac{2 \times 10^{17}}{2(1 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-1}) \times 6 \times 10^{23}} = (1.7 \times 10^{-3} M) \quad (3.3)$$

(Burada köpük oluşumu için geçen süre 0.01 s' dir.)

Diğer taraftan, eğer çözelti çok sulu ise, çözeltinin yüzey gerilimi saf çözücününkine yakındır. Çözeltinin yüzey gerginliği de termal ve mekanik şoklara dayanımı saf sıvınıninkine çok yakındır. Buna göre, her çözeltide geçici köpük oluşumu için maksimum köpükleşmeyi sağlayan optimum bir konsantrasyon vardır. Bu çözeltilerde köpük sabitleyici etkiler, köpük oluşturan etkiler yanında azımsanacak kadardır. Çözeltinin ürettiği geçici köpük konsantrasyonu(maksimum köpük hacmi) deneysel olarak oldukça güzel sonuçlar verir. Yüzey gerginliğinin azalmasının maksimum değeri $t = t^*$; çözeltinin yüzey gerilimi ile γ_o , mezo-denge yüzey gerilimi arasındaki değer yarısına ulaşması için gerekli süre eşitlikteki gibidir (Rosen, 1991).

$$(-\delta\gamma/\delta t)_{t=t^*} = n(\gamma_o - \gamma_m) / 4t^* \quad (3.4)$$

n : Surfaktanın konsantrasyon bağımsızlık sabiti, surfaktanın yüzeyde adsorblanma eğilimi arttıkça artar. $n(\gamma_o - \gamma_m)t^*$ parametresi surfaktan çözeltisinin köpürebilirliğiyle ilişkilendirilebilir. Gibbs teorisi; çözünenin, çözelti zemininden lamel içine boşalmasıyla yüzey gerilimindeki artışı, lamellerin bölgesel genişlemesini ve incelmesini açıklar. İnce filmlerde, film yüzeyinin genişleme miktarının dengedeki normal bir yüzeyden defalarca kez büyük olduğunu öngörülür.

Lamelin, her bir bölümünün sabit hacimde, yüzeyindeki kimi değişikliklerle dengeye varan sabit çözünen içeriğine sahip olduğu kabul edilir ve lamelin bu bölümündeki esneklik sonucu yüzey alanı artar ve kalınlık azalır. Buna rağmen, ince filmlerde çözeltinin yüzeyi altındaki çözünen konsantrasyonu, surfaktanın yüzey konsantrasyonuna göre daha az olabilir ve bu bölgenin yüzey gerilimi artar. Bu etki çözünenin belirli konsantrasyonlarında söz konusudur. Konsantrasyon çok düşük ise, yüzey geriliminin konsantrasyonla değişimi çok düşük olacaktır. Diğer yandan, çözünen madde konsantrasyonu, CMC değerinden çok yüksek olursa, film alanının artışıyla yüzey gerilimdeki değişim, filmin kopma noktasındakine göre çok küçük olacaktır. Konsantrasyonun CMC değerinin üstünde olduğu koşullarda yüzey

gerilimi fazla değildir; çünkü çözeltideki surfaktanın miktarı, filmin incelebildiği noktaya kadar yüzey gerilimindeki değişimle sınırlandırılır. Gibbs etkisi, çözünen maddenin çeşitli konsantrasyonlarıyla geçici köpüklerdeki maksimuma giden köpüklenme gücünü hesaplar. Gibbs, birim alanın gerginliğini yüzey elastikiyeti katsayısı, E; olarak tanımlar.

$$E = [2dy/(dA/A)] \quad (3.5)$$

E'nin alabileceği en büyük değer, filmin incelemeye gösterdiği en büyük dayanımdır. Lamelin sabit hacimdeki her biriminin farklı surfaktan miktarı içerdiği kabul edilir.

$$E = \frac{4\Gamma^2 RT}{h_b C + 2\Gamma(1 - \Gamma/\Gamma_m)} \quad (3.6)$$

h_b = lameldeki çözelti kalınlığı

Γ = surfaktanın yüzey konsantrasyonu (mol/cm²)

Γ_m = doyum noktasındaki surfaktanın yüzey konsantrasyonu (mol/cm²)

C = surfaktanın hacim konsantrasyonu (mol/cm³)

E değeri, lameldeki çözeltinin kalınlığıyla doğru orantılıyken, surfaktanın hacimsel konsantrasyonu ters orantılıdır. Surfaktanın konsantrasyonu yüzey bağımlıdır. Eğer; $\Gamma = 0$ olursa film elastikiyeti yoktur.

Belirli E değerleri için lameldeki çözelti kalınlığı h_b hesaplanabilir. Eğer surfaktan konsantrasyonu 1–3 cmc' den büyük ise Γ/Γ_m değeri bire çok yakındır; paydadaki ikinci terim bu olayla bağımsızdır.

$$E = \frac{4\Gamma^2 RT}{h_b C} \quad (3.7)$$

Surfaktanın yüzey konsantrasyonu veya lamel kalınlığı artarsa yüzey esnekliği azalır. Ayrıca, Γ , $(\delta\gamma/\delta\log C)_T$ bağıntısıyla orantılı olup; esneklik, çözeltinin yüzey gerilimindeki ve surfaktanın hacim konsantrasyonundaki değişimlere duyarlıdır.

3.2 Sürekli Köpük Oluşumunun Etkenleri

Köpüğün sürekliliği, köpükteki sıvı ve gaz kaybını geciktiren ve lamellerin mekanik şoklar karşısında veya kritik kalınlığa ulaşmalarıyla patlamalarını önleyen mekanizmaların varlığıyla gerçekleşir.

3.2.1 Lamellerdeki Sıvı Drenajı

Artan çözeltinin lamellerden drenajı, köpük sabitliğinin saptanmasında önemli bir faktördür. Çünkü drenaj filmdeki incelmenin sebebidir ve film kritik kalınlığa (50- 100 Å) ulaşınca kopar. Film drenajı, basınç farkı ve yerçekimi etkisi var olduğunda gerçekleşir.

Yerçekimi etkisinde oluşan drenaj, köpüğün ilk formundaki kalın lameller için önem taşırken; basınç etkisiyle oluşan drenaj ince lameller için önemlidir. Köpüren çözeltinin viskozitesi, kalın lamellerdeki yerçekimi etkisiyle oluşan drenaj miktarının belirlenmesinde önemli bir faktördür. Elektrolit ve organik katkılar köpüren çözeltilerin viskozitesini artırır ve lamellerdeki sıvı drenajını azaltır. Kalıcı köpük istendiğinde viskoziteyi arttırmak için polimer kalınlaştırıcılar katılır. CMC' nin üst konsantrasyon değerlerinde drenajın yavaşlamasıyla köpüğün kalıcılığı artar. Sıvı drenajı sebebiyle lamel inceldiğinde sıvının viskozitesi lamellerin dış yüzeyini kaplayan yönlenmiş mono tabakalardan etkilenir. Mono tabakanın oluşturduğu yönlü etkiler, su moleküllerinin yüzeylerinin uygun polarizasyonu ile ince lamellerdeki belirli derinliklere etkir. 1000Å kalınlığındaki filmlerde suyun viskozitesi normal suyunkinin 2 katı, 200Å kalınlığındaki filmler için ise, normal suyun 5 katı olduğu belirlenmiştir. Basınç farkıyla oluşan drenajın sebebi, lamellerin yüzeyindeki kıvrım farkındandır. Önceden de belirtildiği gibi üç veya daha fazla sayıdaki hava baloncuğunun iç bölümlerinde lamel iki hava baloncuklarının ara sınırındakinden daha büyük kıvrıma sahiptir. A'dan B'ye basınç farkıyla oluşan sıvı drenajı;

$$\Delta P = \gamma(1/ R_B + 1/ R_A) \quad (3.8)$$

bağıntısıyla verilir. Burada; R_A ve R_B , A ve B'deki lamel kıvrımının yarıçaplarıdır. R_A ve R_B arasındaki büyük fark(köpükteki en büyük baloncuğun boyutu), lameldeki çözeltinin daha büyük yüzey gerilimine sahip olması ve basınç farkının büyüklüğü drenaja sebep olan etkilere dir.

3.2.2 Gazın Lamel İçine Difüzyonu

Köpüğün kalıcılığını etkileyen diğer bir faktör de, lamelin ayırdığı bir baloncuktan diğerine gaz difüzyonudur. Difüzyon miktarı; q , farklı çaplı iki baloncuk arasında; R_1, R_2 aşağıdaki bağıntıyla verilmiştir.

$$q = - JA\Delta P \quad (3.9)$$

J = difüzyon yolunun geçirgenliği

A = baloncuklar arasında difüzyonun meydana geldiği düşey alanın etkinliği

ΔP = iki baloncuk arasındaki gazın basınç farkı

$$\Delta P = 2\gamma (1/R_1 - 1/R_2) \quad (3.10)$$

γ = çözeltinin yüzey gerilimi

Eşitlikteki negatifliğin sebebi, basınç yönündeki difüzyonun azalması ve küçük baloncukların gaz basıncının büyüklere göre daha az olmasıdır. $\Delta P = 2\gamma / R$. Büyük baloncuklar küçüklere göre daha fazla büyümek isterler. Bu büyüme, köpüğün karakterini önceki küçük haline göre veya küresel hava hücrelerini büyük bir polihedral hücre içerenlere göre tamamıyla değiştirir. Büyük polihedral hücrelerdeki bu değişiklik, Plateau sınırındaki kıvrılmayla ve bu bölgeye drenajın artmasıyla artar. Bu büyüme, mekanik şoklarla kimi noktalarda lamellerin patlama olasılığıyla köpükteki baloncuklar arasında anlaşmazlıklara yol açar.

Difüzyon eşitliğindeki J değeri, iki ara yüzeyin arasındaki gaz transferine ve bunların arasındaki sıvıya karşı dirençtir. Gazın bu transferi, lamellerin yüzey filmlerinin içindeki surfaktan molekülleri arasından su porlarına doğrudur (Princen,1967). Filmdeki sıvı moleküllerinin yoğunlaşması düşünüldüğü gibi gaz kabarcıkları arasındaki difüzyon hızıyla azalır. Böylece, gaz difüzyonuna karşı yüzeyler arası direnç; surfaktanın hidrofobil grubundaki karbon atomlarının sayısının artmasıyla ve hidrofilik grubun moleküler kütlelerinin azalmasıyla artar (Caskey, 1972). Lauril alkol (lauril sülfat filminin lauril alkolle kondenzasyonu) sodyum lauril sülfatın yüzey filminin geçirgenliğini önemli ölçüde azaltır.

3.2.3 Yüzey Viskozitesi

Köpük kararlılığı, yüzey filminin viskozitesine bağlanır. Fakat arasındaki ilişki pek net değildir. Yüzey filminin viskozitesi yüksek olmayan ve kararlı köpük üretmeyen viskoz monotabakalı köpükler de kararlı davranabilirler. Buna rağmen genelde; yüzey filminin viskozitesi düşüğe(gaz monomoleküler bir film gibi), veya çok yüksekse(katı monomoleküler bir film gibi) oluşan köpük kararsızdır, denir. Her iki koşulda da film esnekliği çok düşüktür. Ayrıca yüzey viskozitesi çok yüksek olduğunda, yüzey taşınım mekanizmasıyla filmdeki lekelerin kendini iyileştirmesi yavaşlar.

3.2.4 Elektriksel Çift Tabakanın Varlığı ve Kalınlığı

Köpük filmlerinin (iyonik surfaktanlarla) incelmelerinin sebepleri; filmin iki tarafı arasındaki elektrostatik itme ve komşu iyonların yüksek konsantrasyonlarındaki yüksek osmotik basınçtır. Bu şartlar, filmin yüksek viskoziteye sahip olmadığı(saf yüzey aktif ajanların köpüren çözeltileri) ve yüzey filmlerinin tamamıyla yapışık olmadığı durumlarda sürekli köpük varlığıyla sağlanır. Film çok incelendiğinde($< 0,2 \mu\text{m}$ veya 200nm) kararlılık sağlanır. Çünkü iyon çift tabakalar arasındaki elektrostatik itme, sıvı filminin iki tarafında adsorplanmış iyonik surfaktanlar ortakır. Köpük çözeltisine elektrolit ilavesi, yüzey filmleriyle ortaklaşmış elektriksel çift tabakanın sıkıştırılmasına yol açar (Davies, 1963). Ayrıca birbirlerini itmelerini azaltır. Sıvı filmlerinin elektrolit içeriklerinin artmasıyla film kalınlığı ve kararlılığı artar (Davies, 1963).

Sonuç olarak, sulu surfaktan çözeltilerinin köpürmesini kolaylaştıran şartlar; (1) denge yüzey geriliminin düşük olması, (2) denge yüzey gerilimine yeterli ulaşma hızı, (3) surfaktanın büyük yüzey konsantrasyonu, (4) yüksek çözelti konsantrasyonu, (5) yeterli yüzey viskozitesi, (6) köpük lamellerinin iki tarafı arasındaki elektriksel itme. İlk üç koşul film esnekliğinin artmasını sağlarken, son üç koşul ise köpük sürekliliği içindir.

3.3 Köpük Kararlılığı ve Surfaktan Yapısı

Surfaktan tarafından üretilen köpük miktarı kritik misel konsantrasyonunun (CMC) olduğu yerde artış gösterebilir. Surfaktan cmc, bir materyalin başlangıç köpük kabiliyetini anlama da yol gösterici olarak kullanılır. Surfaktanın yapısındaki herhangi bir değişiklik CMC'nin değişmesine yol açar. Örneğin alkil sülfatın zincir uzunluğunun artmasıyla, köpük veriminin artması beklenir. Tam tersi durumunda, hidrofobik zincirin dallanması ya da hidrofobik grubun iç pozisyona taşınmasıyla CMC artışı köpük verimini düşürür (Dreger, 1944).

Bir surfaktanın köpük üzerindeki performansı çözeltinin yüzey gerilimine bağlı olarak değişir. Yine yüzey gerilimine bağlı olarak çözelti yüzey alanı üretilir. Yüzey geriliminin düşük olduğu durumlarda büyük yüzey alanı oluşturulur (Patist, 1997). Minimum yüzey gerilimi de maksimum yüzey viskozitesii maksimum köpük kararlılığı ve düşük köpük yüksekliği demektir.

Aynı seri surfaktanların oluşturdukları köpük miktarı hidrofobik grubun zincir uzunluğuna göre değişir. Hidrofobik grubun zincir uzunluğu arttıkça köpük miktarı maksimuma gidecektir. Bu durumda, daha uzun hidrofob zincir daha düşük cmc değerine sahip olacak ve yüzey geriliminin düşüşüne sebep olup daha hızlı sonuç verecektir. Ancak zincir uzunluğu çok uzun olduğunda düşük çözünürlük, yavaş difüzyon ve adsorpsiyon problemleri ortaya çıkabilir. Eşdeğer karbon atom numarasına sahip surfaktanların dallanmış hidrofobik grupları ele alındığında zincir materyali daha güçlü olduğunda çözeltinin yüzey gerilimi değeri düşmüş olur. Zincir dallanması arttığında adsorpsiyon katmanının kohesiv güçleri ve film esnekliği indirgenmiş olacağından, daha ağır ve büyük köpük ürünleri elde edilir ancak köpük kararlılığı düşmektedir.

Köpük kararlılığına etki eden diğer bir etken ise elektriksel çift tabakadır. Elektriksel çift tabaka iyonik surfaktanlar varlığında köpük yapısını etkiler. İyonik surfaktanların oluşturduğu elektriksel çift tabakaya ilave olarak, çözeltiye geçmek isteyen yapıdaki iyonik grubun çözücü molekülleri ile etkileşmesiyle oluşan $\pi(\delta)$ sterik katkısı da kararlılığa etki eder.

İyonik olmayan surfaktanlar ise, genellikle sulu çözelti içinde hazırlanan iyonik surfaktanlardan, daha az kararlı ve daha düşük başlangıç yüksekliğine sahip köpük üretirler. Çünkü, böyle materyallerde molekül başına düşen yüzey alanı daha büyük olup daha düşük ara yüzeysel esnekliğe sebep olur bu da adsorplanan molekülde zorluklara neden olur. Ek olarak, iri hacimli, yüksek çözünürlüğe sahip iyonik olmayan gruplar, Gibbs – Marangoni etkisiyle daha düşük difüzyon hızına sahiptirler ve daha az verim verirler.

Polioksietilen(POE) noniyonik surfaktanlarda, köpük oluşumunu sağlayan POE zincirleridir. Bu zincir oldukça uzun olduğunda, molekül adsorblayabilmesi için yüzey alanı genişler ve düşük değerde köpük formülasyonu meydana gelir (Schick, 1963). Kısa zincir uzunluklarında ise materyal, yeterli çözünürlüğe sahip olamayacağından yüzey gerilimini düşürmede ve köpük üretiminde etkin olmayabilir.

Surfaktan ile köpük yapısı arasındaki ilişki değerlendirilirken göz önüne alınacak diğer bir parametre de çözünürlüktür. Surfaktanın çözelti içerisindeki çözünürlüğü dengelenmiş olmalıdır. Eğer surfaktanın çözünürlüğü sıcaklığa bağlı ise, çözünme kabiliyetine göre köpük kabiliyeti de değişecektir. Örneğin, uzun zincirli yağ asidi sabunlarının çözünürlüğü sıcaklık arttıkça artar, buna bağlı olarak da köpük kabiliyetleri artış gösterir. Ancak noniyonik POE surfaktanların, sıcaklık arttıkça çözünürlükleri azalır ve köpük kabiliyetleri azalır. Diğer yandan, sınırlı çözünürlük ve zayıf köpükleşme özelliği gösteren uzun zincirli karboksilat tuzları sıcaklık artmasıyla daha fazla çözünüp, daha fazla köpükleşebilmektedir.

Çizelge 3.1 Distile sudaki surfaktantların köpük karakteristikleri

Surfaktant	Konsantrasyon	Köpük Yüksekliği (mm)	
		Başlangıç	Sonra
$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$	0.25	—	205 (1)
$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$	0.25	220	175 (5)
$C_{14}H_{29}SO_3^- Na^+$	0.11	—	214 (1)
$C_{14}H_{29}SO_4^- Na^+$	0.25	231	184 (5)
$C_{16}H_{33}SO_4^- Na^+$	0.25	245	240(1)
$C_{18}H_{37}SO_4^- Na^+$	0.25	227	227 (5)
$o-C_8H_{17}C_6H_4SO_3^- Na^+$	0.15	148	—
$p-C_8H_{17}C_6H_4SO_3^- Na^+$	0.15	134	—
$o-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na^+$	0.25	208	—
$p-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na^+$	0.15	201	—
$t-C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_8H$	0.10	55	45 (5)
$t-C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$	0.10	80	60 (5)
$t-C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$	0.10	110	80 (5)
$t-C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{13}H$	0.10	130	110 (5)
$t-C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{20}H$	0.10	120	110(5)

3.4 Köpük Oluşumunun Engellenmesi

Köpük sistemlerinde kullanılan kimyasal olarak benzer maddeler, köpük oluşumunu ve gerilimini azaltabilir. Bu maddeler, farklı koşullar altında destekleyici (promoter) ve engelleyici (inhibitor) olarak çalışabilirler. Yapılanmış köpük miktarını azaltıp köpük yapılanmasını önleyen maddelere ‘köpük inhibitörü’ denir. Köpük inhibitörü, kararlılığı sağlayıcı adsorplanmış surfaktanın etkilerini azaltarak veya hava çözelti ara yüzeyindeki adsorpsiyonu engelleyerek işlevini yapar.

‘Köpük kesiciler’ ya da ‘köpükleştirmeyiciler’ ise, köpük çöküş hızını arttıran maddelerdir. Bunlar sistem içerisinde yayılarak tek tabaka veya lens (ince camsı tabaka) halinde bulunurlar. Yayılan köpük kesicilerin, köpüğün dışında bulunan hava kabarcıklarının çöküşünü hızlandırıp kararlı tabakayı uzaklaştırdığı varsayılır. Köpük kesicilerin yayılma hızı, adsorblanan tabakanın özelliğine bağlıdır. Eğer köpükleştirici araç hızlıca desorbe olursa, köpük kesiciler hızlıca yüzeye yayılır ve köpük hızlı bir biçimde söner. Eğer köpükleştirici araç hızlıca desorbe olmazsa, yayılma gecikir veya durur. Köpük çöküşü de çok daha yavaş gerçekleşir.

Bazı durumlarda ise, köpük kesici maddenin hareketi, surfaktanın konsantrasyonuna bağlıdır. Eğer surfaktan konsantrasyonu CMC’den düşükse ve köpük kesici yüzeye lens gibi yayıldıysa, o zaman genelde, köpük kesici tek tabakalı filmde daha etkili olur. CMC’nin üzerinde köpük kesicilerin çözünmediği yerde, tek tabakalı yüzeyin adsorpsiyonuyla, miseller, köpük kesicinin hareketini genişletmek için depo görevi görürler. Eğer çözünürlük sınırı çok aşıldıysa, başlangıçtaki köpük kesici etkisi, çözünmüş maddenin aşırısının hareketiyle lens yayılma mekanizması ile gerçekleşebilir.

Köpük kesicilerin en yaygın olan çeşitlerinden biri, çok dallanmış alifatik alkolle bütünleşmiş olan polar organik materyalleri içerir. Lineer alkollerin surfaktan ile bağlanması, karışık tek tabakalı yapı ve zenginleştirilmiş film gücü aracılığıyla, köpük üretimi ve kararlılığın artmasını sağlar. Dallanmış maddeler ise, çöken baloncuk hızını artırırken, arayüzeyel filmin yan kohesiv gücünü azaltır. Suda çözünürlüğü sınırlı olan ve hava-su arayüzeyinde güçlü bir şekilde adsorplanmış bulunan uzun zincirli alkoller, surfaktan moleküllerin ilerleyişini engellerler.

Suda çözünürlüğü az olan esterler ve yağ asitleri de sık sık köpük inhibitörü olarak kullanılırlar. Bu tip köpük inhibitörleri düşük toksik özelliği gösterdikleri için, besin uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilirler.

Çok sayıda polar grup içeren organik bileşiklerin, genelde, köpük kesicilerden etkilendikleri bulunmuştur. Yapıda bulunan birçok polar grubun varlığı, genelde, adsorplanan köpük kesicinin molekül başına düşen yüzey alanını arttırarak kararlılığın bozulmasını sağlar.

Düşük suda çözünürlük ve geniş yayılma katsayısına sahip olan alkil fosfat esterlerin, pek çok sistemde etkin köpük kesici karakteri gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca bunlar mürekkep ve yapııştırıcı gibi susuz sistemlerde de büyük bir talep görürler.

Hem sulu hem de organik sistemlerde, üstün köpük kesici olarak bulunan organik silikon bileşikleri düşük yüzey gerilimleri ve iyi ıslatma özelliklerinden dolayı birçok yerde kullanılırlar.

Karboksilik asitlerin metalik sabunları özellikle de kalsiyum, magnezyum ve alüminyum gibi suda çözünmeyen polivalent tuzları hem sulu hem de susuz sistemlerde köpük kesicileri etkilerler. Genelde bunlar organik çözücülerde çözelti olarak; suda ise su fazında dağılarak iş yaparlar. Suda çözünmeyen organik bileşiklerden bir ya da daha fazla amid grubu içerenler üzerinde köpük kesicinin etkin olduğu görülmüştür.

Köpük kesici sınıfına giren sonuncu maddeler ise florürlü alkoller ve asidlerdir. Bunlar, çok düşük yüzey enerjisine sahip olmaları nedeniyle, hidrokarbon materyallerinin etkisinin olmadığı sıvılarda aktiftirler.

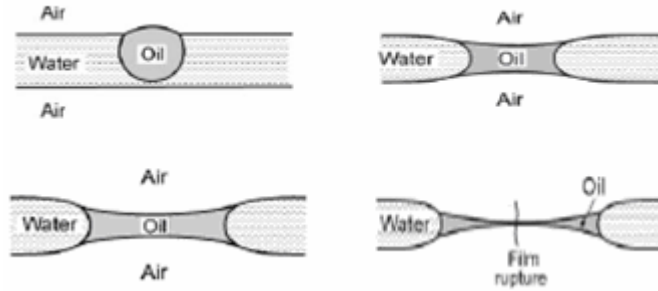
3.4.1 Köpük Kesicilerin Köpük Engelleme Mekanizmaları

Köpük kesiciler için küreciklerin hava-su ara yüzeyine girdiği ve köpük giderimini gerçekleştirdiği bölge son derece önemlidir. Köpük kesici kürecikler, köpük filmlerinden komşu Plateau sınırına (PB) göçerler ve suyun drenajı sonucunda küçülen PB' lerin duvarları arasında sıkıştırılırlar. Suyun drenajı ile plateau sınırındaki kapiler basınç P_C^{PB} , köpük kolonunun üst kısmında zamanla hızla artar. P_C^{PB} damlacık girişi direncinden daha büyükse, yağ damlacıkları PB duvarlarından girerler. Böyle bir giriş, komşu köpük filmlerinin patlamasıyla izlenir. Köpük kesici etkisiyle köpüğün en çok küçüldüğü anda P_C^{PB} damlacık giriş direncinden daha da azaldığında köpük yok olur. Köpük giderilmesinde kürecik

girişinden sonra köprü veya yayılma mekanizmaları incelenmelidir. Köprü ve yayılma mekanizmaları her bir köpük kesici için farklı özellik gösterirler (Denkov,2004).

3.4.1.1 Köprü-gerilme (Bridging-streching) Mekanizması

Köpük kesicinin etkinliğinin çok hızlı olduğu durumlarda köpük filmi köpük kesiciyi arasına alarak kalınlaştıktan sonra film hızlıca incelir ve birkaç saniye sonra kritik film kalınlığına ulaşır tüm filmlerin kolayca patladığı gözlemlenmiştir. Kapiler hücrelerde incelenen milimetre boyutundaki filmler, film incelmesinin ilk iki aşamasında patlarlar. Santimetre boyutundaki filmler ise, büyük köpük kesici kürecikleri kolayca yakalayabildiklerinden kalınlaşmanın hemen ardından patlarlar. Köpük kesici yokluğunda aynı surfaktan çözeltisinde oluşan köpük filmleri son denge kalınlığına kadar incelirler ve sabit kalırlar. Bu mekanizma da film incelmesinin başlarında yağ köprülerinin oluşumu görülür Bikonkav yağ köprüleri köpük lameli içinde köprü merkezinin en ince bölgesinde görülür. Yağ-su ve yağ-hava arayüzeyleri arasındaki kapiler basıncın farklılığından oluşan köprü gerginliği, köprü merkezinde ince ve kararsız bir yağ filminin oluşmasını sağlar. Köpük lamelinin delinmesiyle bu yağ filmi patlar. Bu da köprü-gerilme mekanizması olarak adlandırılır (Şekil 3.3). Bu mekanizmanın önemli bir eksikliği, köpük giderici küreciklerin deformasyonunun mümkün olmasıdır. Bu nedenle hidrofobik katı parçacıklar için bu mekanizma gerçek olamaz (Denkov,2004).



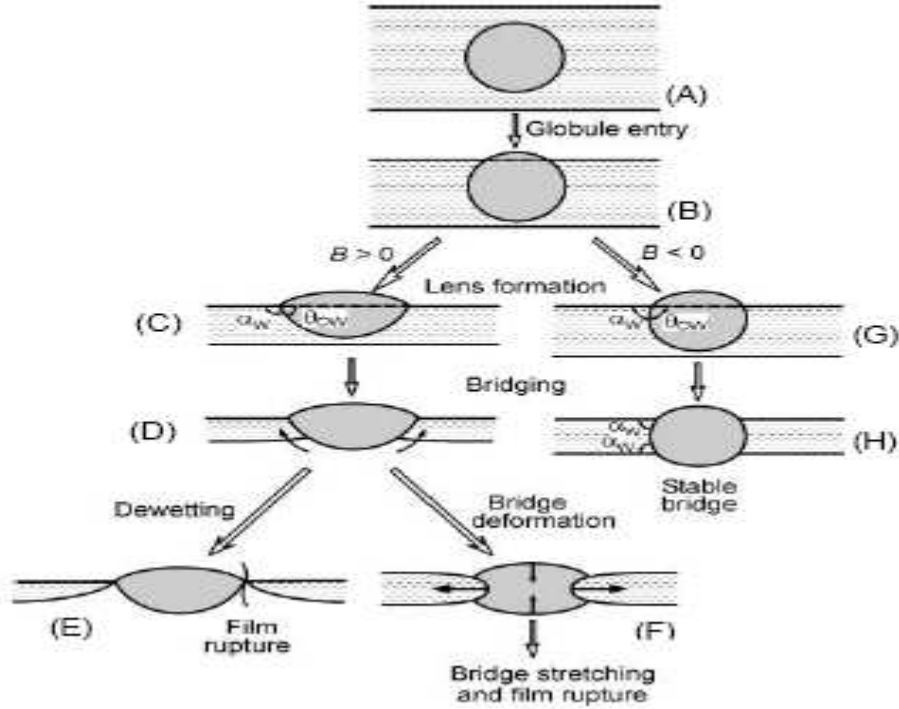
Şekil 3.3 Köprü – gerilme mekanizması

3.4.1.2.Köprü-Kuruma (Bridging-Dewetting) mekanizması

Köprü kuruma mekanizması hidrofobik parçacıklar varlığında gözlemlenir. Bu mekanizmada iki köpük filmi yüzeyi arasında oluşan yağ köprüsünün hidrofobik parçacıkların karakteri dolayısıyla sulu fazla ıslanmadığı görülür. Bu hidrofobik parçacıkların ıslanmamasının sebebi konsantrasyonlarının kritik misel konsantrasyonu altında ve ona yakın olduğu için katı-sıvı-hava temas açısının 90° den küçük olmasıdır. Islanmayan hidrofobik parçacıkların(katı katı

parçacıklar veya bozulmayan yağ-katı kürecikleri) küre şeklinin sebebi budur. Buna karşın köpük kesici bozulabilir ise (yağ damlası veya yağ-katı karışımı) film yüzeyine ilk giriş sonrası lens şeklini alır (Şekil 3.4, C). Köprü oluşumunda lens şeklinde önemli bir değişiklik olmadığı için böyle bir lensin karşı filmi ıslatmayacağı gözlemlenmiştir (Şekil 3.4, D,E) (Denkov,2004).

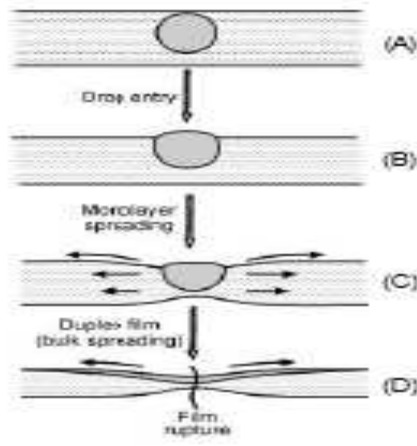
Köprü-kuruma mekanizması, viskoz yağlar için daha uygundur. Çünkü düşük yağ viskozitesi lens deformasyonu için elverişli olup köprü gerilmesine sebep olur(Şekil 21). Ayrıca köpük filminin karşılıklı iki yüzeyinde yağ tabakası varsa; yağ köprüsü bu yaygın tabakalara bağlanır ve böylece köprü gerilme mekanizması çalışır. Surfaktan çözeltilerinde kolayca yayılan silikon yağlarında köprü-gerilme mekanizması çok daha uygundur (Denkov,2004).



Şekil 3.4 Köprü – kuruma mekanizması

3.4.1.3 Yayılma-Akma (Spreading-fluid entrainment) ve Yayılma-Dalga (Spreading-Wave Generation) mekanizmaları

Yayılma-akma, köpük kesici literatüründe oldukça tartışılan bir mekanizmadır. Buna göre, köpük filmi yüzeyine hızlıca yayılan etkili köpük kesiciler yağ içerirler. Giren köpük kesici kürecik/lens'ten yağın yayılması, Marangoni etkisiyle köpük filminden sıvı akışına sebep olur. Böylece filmde yerel incelme ve beraberinde patlama gerçekleşir (Şekil 3.5).

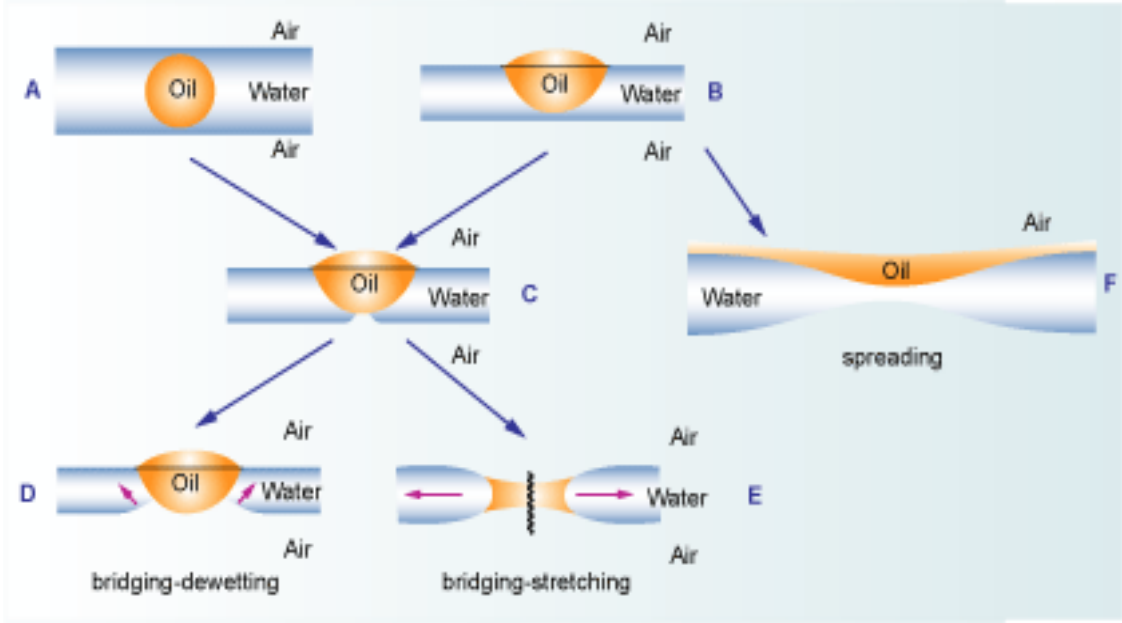


Şekil 3.5 Yayılma-akma mekanizması

Bu mekanizmaya göre köpük filminin çabuk patlamasının, film yüzeylerinin önceden yayılmış yağ tabakasıyla kaplanmasıyla gerçekleştiğidir. Ayrıca film yüzeylerinde önceden yayılmış yağ bulunmadığında, yağ yayılımının köpük kesici küreciklerin girişinden sonra gerçekleştiği; fakat şiddetli bir akış olmadığından köpük filminin çok kararlı olduğu görülür. Yayılma-akma mekanizmasında yağ dağılımı köpük kesici etkiyi arttırabilir (Denkov,2004).

Hidrofobik katı parçacığı ve köpük kesicinin bulunmadığı saf silikon yağı sistemlerinde de santimetre boyutundaki köpük damlacık girişi ve yağ dağılımından sonra köpük filminin patladığı görülmüştür. Bu sistemlerde köpük filminin patlamasının yayılmış yağın giriş noktalarının çevresindeki yerel film incelmelerinden kaynaklanmamakta, tüm yüzey filmini saran geniş yüzeyli (yüzlerce nanometrelik) ve uzun dalga boylu ($\approx$ mm) dalgalardan kaynaklandığı görülmüştür. Bu dalgalarda film kalınlığı yaklaşık $1\mu\text{m}$ olan filmlerin patlamalarının gözlemlenmesini sağlar. Bu iki mekanizmaya göre yayılan yağın köpüğün patlaması üzerine iki etkisi vardır. Birincisi, filmde yerel incelmelere sebep olan kapiler dalgalardan yaratılmasıdır. İkincisi ise, yerel film üzerinde incelmeye sebep olup filmin kopmasını sağlamaktır (Denkov,2004).

Köpük filmi patlama mekanizmalarının incelemelerinin en sonunda, en uygun mekanizmanın denemeler sayesinde belirlendiği vurgulanmalıdır. Çünkü köpük kesici verimini arttırıcı farklı mekanizmalar ve farklı yollar vardır. Örneğin, yayılım mekanizmaları kolay ve hızlı yağ dağılımını üç faz temas açısı gerekli olmadan açıklarken; köprü –kuruma mekanizması üç faz temas açısına bağlı olarak yağ dağılımına gerek duyarak açıklar. Köprü-gerilme mekanizması ise, köpük kesici küreciklerin bozulmasına ve köpük kesicilerin reolojik özelliklerinin uygunluğuna (örneğin; optimum viskozite ve düşük yüzey gerginliği) ihtiyaç duyar.



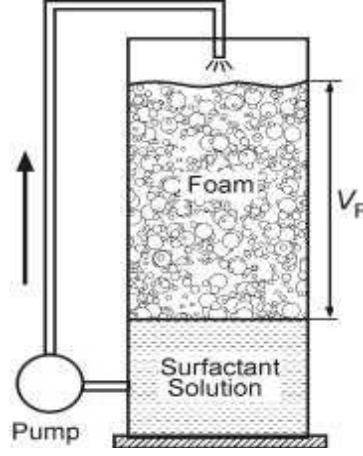
Şekil 3.6 Köpük engelleme mekanizmaları

3.5 Köpük Testleri

Köpük kesicinin aktivitesinin ve kararlılığının belirlenmesinde başlıca dört çeşit köpük testi kullanılır.

3.5.1 Ross-Miles Testi

Surfaktan çözeltisinin köpürebilirliğinin ve köpük kesici varlığında köpük kararlılığının ölçülmesinde kullanılır. Genellikle %0,01 ve 0,1 gr köpük kesici 300 ml surfaktan çözeltisi içinde manyetik karıştırıcıyla en az 10 dakika karıştırılarak emülsiyeye edilir. Ross-Miles test silindrine (1L hacmine ve 37 mm iç yarıçapında) alınmadan önce ayrıca çalkalanarak homojenlik sağlanır. Sıvı seviyesinin 23 cm. yüksekliğine yerleştirilmiş 7 mm'lik borudan 125 ml/s'lik akışla 20 sn. azot gazı dolaştırılır. Başlangıçtaki köpük hacmiyle dolaşım durdurulduktan sonra belli zaman aralıklarında ölçülen köpük hacmi çözelti köpürebilirliğinin bir ölçüsüdür. Köpük kararlılığı, köpüğün hacminin zamanla değişimiyle, $V_F(t)$, belirlenir. Silindirin iç yarıçapından köpük hacminden yüksekliğine dönüşüm faktörü (her cm için 10,75 ml) kolayca hesaplanır (Denkov,2004).



Şekil 3.7 Ross-Miles test metodu

3.5.2 Bartsch Metodu

Bu metotta köpük kesici varlığında 100 ml surfaktan çözeltisi 300 ml'lik cam silindirde 10 kez çalkalanır. Başlangıçtaki ve bir süre sonraki köpük hacmiyle köpürme ve köpük kararlılığı belirlenir. Özellikle silindirin çalkalanması durduktan sonra köpük, kolonunun alt sınırında difüze olur. Üst köpük sınırının ölçülmesinde en çok kullanılan yoldur. Toplam hacimden (çözelti + hava kabarcıkları) surfaktan çözeltisinin hacmi çıkarıldığında hapsedilen havanın hacmi hesaplanır (Denkov,2004).

3.5.3 Otomatik Çalkalama Testi (AST)

Bu metot hızlı köpük kesicilerin aktivitesi ve kararlılığının belirlenmesinde kullanılır. 100 ml köpük çözeltisi, standart 250 ml'lik cam şişede hazırlanır ve belirli miktardaki köpük kesici (hacimsel olarak % 0,01) örneğe ilave edilir. Şişe ardışık çemberler içeren mekanik çalkalama ünitesine konur. Her çemberde 10 s çalkalandıktan sonra 60 s durgun halde bırakılır ve köpük giderme zamanı, t_D , ölçülür. Köpük giderme zamanı hava-su arayüzeyinin berrak görüldüğü, hiç hava kabarcığının kalmadığı zaman olarak tanımlanır. Kısa köpük giderme süresi (ilk 3-5 çemberde) yüksek köpük kesici aktivitesinin işaretidir. Çemberde $t_D = 60$ s'ye ulaşınca kadar çalkalama tekrarlanır. Köpüğün tükendiği noktada önceki çember numarası köpük kesicinin kararlılığının ölçüsüdür. Tamamıyla otomatik bir yöntemdir.

3.5.4 Köpük Yüksekliği Metodu (Bikerman Testi)

Bu metotta gözenekli camdan veya kapilerden gaz üflenerek köpük oluşturulur. Genelde araştırma amaçlı kullanılan bu yöntemde kabarcıkların boyu ve köpük oluşum hızı kontrol

edilebilir. Böylece çeşitli köpük kesicilerin aktiviteleri ve kararlılıkları belirlenir. Köpük kesicilerin kararlılığının incelenmesinde 100 ml surfaktan çözeltisi 37 mm yarıçaplı 500 ml'lik cam silindirden geçirilir. 27 adet cam kapiler (yarıçapı 0,13 mm) silindirin üst kısmına bağlanır. Bu kapilerlerden sabit hızda nitrojen gazı geçirilerek köpük oluşturulur. Köpük kesicinin yokluğunda köpük oluşum hızının belirlenmesi ve varlığında aktivitesinin ve kararlılığın belirlenmesinin zamana bağlı olarak ölçülmesiyle köpük hacmi bulunur.

3.6 Köpük Kesicilerin Emülsiyon Polimerlerindeki Yeri

Emülsiyon polimerizasyonu, ticari olarak önemli birçok polimerin eldesinde kullanılmaktadır. Emülsiyon polimerleri yapıştırıcı, boya, kâğıt kaplama ve tekstil endüstrisinde kullanılmaktadırlar. Emülsiyon polimerlerinin yüzey uygulamalarında kullanımının; yüzeye uygulama ile yangın riskinin azaltılması, klasik uygulama işlemlerinde kullanılabilmesi, toksikliği azaltması ve çalışan güvenliğini sağlaması, güvenli depolama imkanının 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, suda çözünmeyen bir monomerin su içinde emülsiyon halinde dağıtılarak polimerleştirilmesidir. Endüstriyel boyuttaki üretim 1940'lı yıllarda stiren-butadien kauçuğu (SBR) üretimi ile önem kazanmıştır. Günümüzde SBR kauçuğu yanı sıra, poliakrilat ve metakrilatlar, polivinilasetat, polivinilklorür gibi çeşitli radikal polimerizasyon ürünleri bu prosesle üretilen polimerlere örnektir.

Emülsiyon polimerizasyonu gerek reaksiyon ortamı ve gerekse reaksiyon kinetiği açısından başlıca üç şekilde olabilir; klasik emülsiyon(makroemülsiyon) polimerizasyonu, ters(inverse) emülsiyon polimerizasyonu ve emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu. Bunun dışında mini emülsiyon polimerizasyonu ve seeded emülsion polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu sisteminde; sürekli faz olarak su, suyun içinde monomer veya monomer karışımı, emülgatör ve stabilizatör, başlatıcı ve daha az önemli olarak da zincir transfer ajanı, tampon ve bazen de çekirdek bir lateks bulunur. Tamponlar emülsiyon polimerizasyonunda pH'ı, su ve partikül fazı arasındaki hidrokinon gibi çeşitli safsızlıklardan bir kısmını etkileyebilir. Sonuçta partikül boyutunu, molekül ağırlığını ve polimerizasyon hızını etkiler.

İdeal bir emülsiyon polimerizasyonu için reaksiyon aşamaları Şekil 3.8’de gösterilmiştir. 50-100 μm ’den büyük partiküller özel tekniklerle üretilebilir (Enc. Poly. Sci. Eng., 1986).

Son latekslerin özelliklerini etkileyen en önemli faktör emülsiyon prosesinin tipidir. Emülsiyon polimerizasyonunda üç tip proses uygulanabilir:

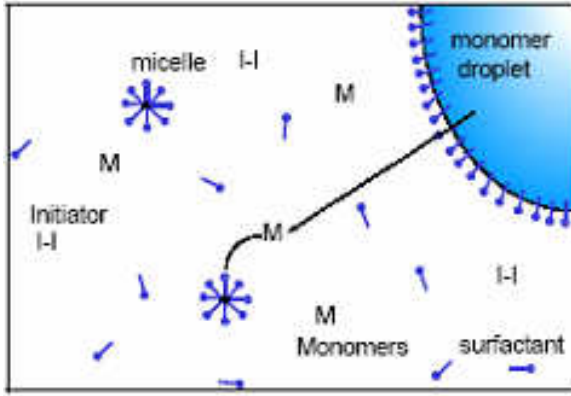
- 1- Bütün maddelerin proseslerinin yapıldığı reaktöre eklendiği ve karışımın karıştırılarak polimerizasyon sıcaklığına ısıtıldığı *kesikli proses*,
- 2- İçinde düzenli olarak ya da önceden emülsiyonlaştırılmış monomerlerin (bazen başlatıcı ve emülgatörün) sürekli olarak ya da artarak polimerizasyon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

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

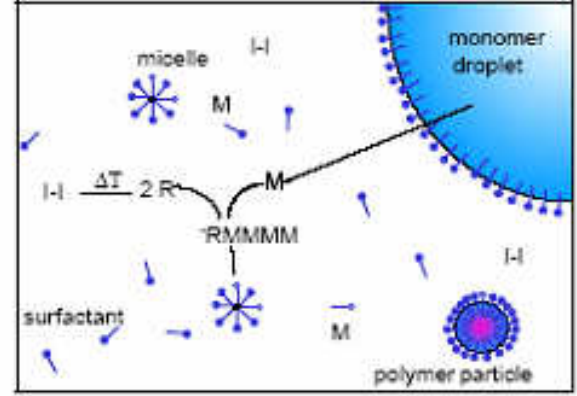
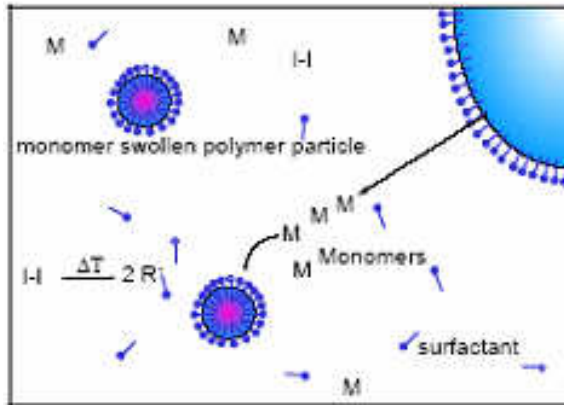
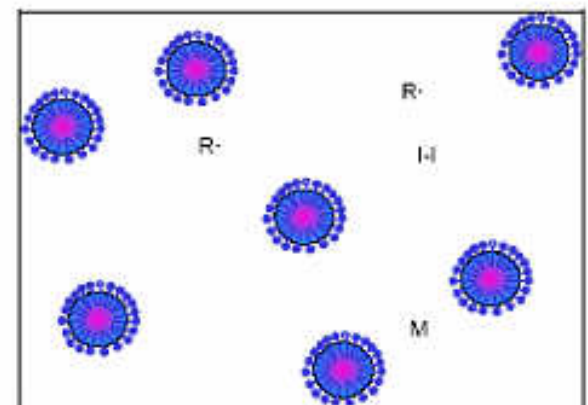
Emülsiyon sisteminde polimerizasyon misellerin içinde ilerler. Miseller organik monomer molekülleri ile suda çözünen başlatıcıdan üretilen radikallerin buluşma yeridir. Sistem içerisinde dağılmış olan monomer damlacıklarının yüzeyinde absorblanmış olan emülgatör molekülleri ise stabilizatör etkisi yaparak,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

Başlatıcı genellikle uygun bir ısıtıcı sistem ile serbest radikallere parçalanır. Oluşan radikaller monomer molekülleri ile sulu fazda, dimer ve trimer yapısında yeni radikaller meydana getirmek üzere reaksiyona girer. Bu yolla oluşan yeni radikallerin miseller içine difüzyonu ile miseller aktifleşmiş olur ve polimerizasyon reaksiyonu başlar. Bu durumda sistemde 3 çeşit tanecik bulunur;

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



a. Polimerizasyon başlamadan önce

b. Başlamadan kısa bir süre sonra
Polimerizasyonun 1. aşamasıc. Monomer Damlalarının Oluşup
Misellerin Kaybolduğu Aşamad. Monomer Damlalarının
Kaybolduğu aşama.

Şekil 3.8 Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları

Miseller içinde polimerizasyon başladığında, sulu fazda çözülmüş monomer molekülleri misellere akın eder. Sulu fazdaki monomer konsantrasyonunu çözünürlük düzeyinde tutabilmek için monomer molekülleri, damlacıklardan ayrılıp sulu faza geçer. Polimer ve monomer içeren aktifleşmiş miseller büyürken, çözeltideki emülgatör moleküllerini yüzeylerinde adsorblarlar. Çözeltideki emülgatör konsantrasyonu kısa sürede kritik misel konsantrasyonunun altına düşer. Emülsiyon yapıcı madde konsantrasyonu bu konsantrasyon değerinin altına düşerse aktifleşmemiş miseller kararsız hale geçerler ve sulu fazda dağılırlar.

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

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

Sonlanma reaksiyonları ile polimer tanecikleri içinde zincir reaksiyonu sona erer. Genellikle monomerlerin tümü zincir reaksiyonuna katılır ve % 100 polimerleşmeye erişilir. Polimerizasyon sonunda, tanecik çapı 500-2000 Å⁰ arasında olan bir polimer emülsiyon sistemi oluşur.

BÖLÜM 4. SİLİKONLAR

4.1 Silisyum(Si)

14 Atom numarasına sahip Silisyum elementi oksijenden sonra doğada en yaygın olarak bulunan elementtir. Ancak bu element doğada hiçbir zaman elementel halde bulunmaz. SiO₂ olarak doğada bulunan bu silis dünya yüzeyinin %60'ında yer alır. Silika en iyi quartz olarak bilinip kum ve camın temel bileşenidir. 1817 yılında Berzelius tarafından keşfedilen elementel Si karbon ile kuartz'ın indirgenmesinden elde edilmiştir (Enc. Poly.Sci.Tech.,2004).



Si elementi üç elektron kabuğuna sahiptir ve 2+8+4 elektronu vardır. Karbon atomu gibi dış kabuğunda dört değerlik bulunduran Si'un, karbona benzer özellikte bileşikler vermesi beklenir.

4.1.1 Si Bileşikleri

Silanlar, silisyumun hidrojen ile olan bileşik serisidir. Karbonla oluşturulan alkanlara benzer yapı ve adlandırma gösterirler.

SiH ₄	Silan (Metan benzeri)
H ₃ Si-SiH ₃ (Si ₂ H ₆)	Disilan (Etan benzeri)
Si ₄ H ₁₀	Tetrasilan (Bütan benzeri)
Si ₁₂ H ₂₆	Dodekasilan (Dodekan benzeri)

SiH₃ radikali ise silil radikali olarak adlandırılır. Daha yüksek değerlikli radikaller ise disilanil, trisilanil, tetrasilanil gibi adlandırılırlar.



Birçok durumda, silanın hidrojen atomları çeşitli organik substitüentlerle yer değiştirebilir. Bu durumda yapıya bağlanan organik substitüente göre isimlendirme yapılır.



1-Etil-2-metildisilan



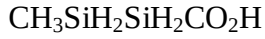
1-Etil-2-metildisilan



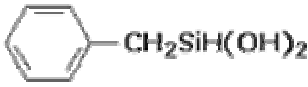
1-Etoksi-2-sililtrisilan



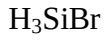
Disilanol



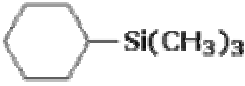
2-Metildisilanekarboksilik asit



Benzilsilandiol



Bromosilan veya silil bromür



(Trimetilsilil)sikloheksan

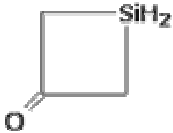
Halkalı yapılarında adlandırılması karbon bileşiklerine benzer şekilde substitüente göre yapılmaktadır.



Silasikloheksan



1,4-Disilasikloheptan



3-Silasiklobütanon

-OH sonlu silikonlara silanol adı verilir. SiH_3OH (Silanol), $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$ (Silandiol) gibi silanoller oldukça reaktiftirler, kendiliğinden su kaybedip eter oluşturabilirler. Örneğin; su ile

reaksiyona giren SiH_3Cl (silil klorür), SiH_3OH (silanol) yerine $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ disilileter (disiloksan) oluşturur. En kararlı silanol bileşiği $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ (fenilsilantriol)'dur.

Silil eterler eter veya siloksan olarak adlandırılırlar:

$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$	Disilil eter or disiloksan
$(\text{SiH}_3\text{SiH}_2)_2\text{O}$	Bisdisilanil eter veya 1,2-disilildisiloksan
$\text{SiH}_3\text{OSiH}_2\text{SiH}_3$	Silil disilanil eter veya 1-silildisiloksan
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSiH}_3$	Silil trimetilsilil eter veya 1,1,1-trimetildisiloksan

SiH_3OR , $\text{SiH}_2(\text{OR})_2$, $\text{SiH}(\text{OR})_3$ ve $\text{Si}(\text{OR})_4$ genel yapısını gösteren alkoksisilanlar genellikle kararlı maddelerdir:

CH_3OSiH_3	Metoksisilan
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	Tetraetoksisilan veya tetraetil ortosilikat

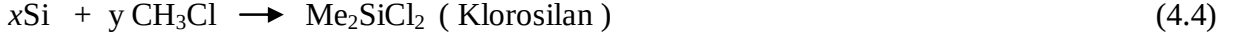
$[\text{R}_n\text{SiO}_{(4-n)}]_m$ genel gösterimi ile gösterilen polimerik eter olan silikonlar da; n, 0 ile 3 arasında bir değer alırken; m, 2'den büyük değere sahip olmalıdır.

4.2 Silikonlar

Silikon terimi 1900'leri başında Richard Kippling tarafından ketonların analoğu olan disüstitüe silikon-oksijen bağlı bileşikler için kullanılmıştır. Kippling, silikondiollerin $(\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2)$ hidrokarbon dioller gibi dehidrate olabilecekleri fikrini ortaya atmış ancak dehidratasyon sonucu elde edilen bileşikler yüksek molekül ağırlıklı Si-O-Si bileşikleri olmuştur. Kippling'in küçük moleküller elde edip karakterize etmeye uğraşması ve endüstriyel ölçekte monomer üretiminin yapılamaması yüzünden polimer olarak silikonların sentezi 1930'lara kadar gecikmiştir (Enc. Poly.Sci.Tech.,2004).

Polimerik olarak silikonların üretiminde monomer olarak kullanılabilecek organoklorosilanların endüstriyel ölçekte üretimine ait ilk patent Andrinov tarafından 1939 yılında alınmıştır, ancak altı ay sonra Rochow ve hemen ardından Müller tarafından çok daha kolay bir yöntem olan 'doğrudan proses' yöntemi geliştirilmiştir.

Rochow ve Müller'in önerdiği doğrudan proses ile klorosilan sentezi, Si metalinin yüksek sıcaklıklarda indirgenmesi ilk adımından sonra metanol ile hidroklorik asidin kondenzasyonu ile elde edilen metilklorürün reaksiyonu sonucu gerçekleşir (Enc. Poly.Sci.Tech.,2004).



Klorosilan sentezi, 1-5 barlık basınç altında, 250 – 350⁰C'da yatak içerisine yerleştirilen metal silikon tozundan metilklorür'ün geçirilmesiyle olur. Meydana gelen reaksiyon ekzotermiktir ve reaksiyon bakır katalizör varlığında gerçekleştirilirse % 85 -90'a varan verim elde edilir.

Elde edilen klorosilanların hidrolizi de silikon polimerlerinin elde edilmesini sağlar. Örneğin; dimetildiklorosilanın hidrolizi aşırı su varlığında polidimetilsiloksan sentezi ile sonuçlanır. Bu heterojen ve ekzotermik reaksiyon disilanol sonlu araürün oluşturur; bu üründe katalizör görevi gören HCl ile kondenze olup lineer ve siklik oligomerlerin oluşmasına sebep olur. Oligomer karışımı sıvı asit fazından ayrılabilir ancak oligomer çeşidinin yüzdesi konsantrasyon, pH ve çözücü gibi hidroliz koşullarına bağlı olarak değişir.

4.2.1 Polisiloksanlar

Polisiloksanlar, ana zincir boyunca silikon-oksijen bağlarının (Si-O) tekrarı ile oluşmuş makromoleküllerdir. Genelde silikon atomu oktetini iki tane karbon kökenli substitüe grup (R) ile tamamlar. Siloksanlar lineer, dallanmış veya siklik yapıda olabilirler. Siloksanların substitüe gruplarının istenilen özelliklere göre modifiye edilmeleri kullanım alanlarının geniş olmasına sebep olmuştur. Endüstriyel kullanımda en önemli substitüe grup metil grubudur. Metil grubu dışında ana zincir üzerine alkil, fenil, florlu gruplar, siklik vb. yapılar substitüe edilir. Ancak hala birçok siloksan monomeri her bir Si atomunda en az bir tane metil grubu içermektedir. Bu yapılar diğer monomerler ile düşük miktarda (%5-10 ağırlık) kopolimerize edilerek elde edilen yapıların özellikleri iyileştirilmiş olur.

Siloksan zinciri üzerine takılan substitüentin alkil grubu olması durumunda; silikon atomuna eklenen alkil zincirinin uzunluğu arttıkça siloksan yapı giderek hidrokarbonlara benzer, apolar

dış kabuk büyür ve geçirgenliği sağlayan boşluklar daralmaya başlar. Bu etki çözünürlük artışı, organik bileşikler ve polimerler ile daha kolay karışma olarak gözlenir. Sübstitüentin fenil grubu olması durumunda; fenil grubunun aromatik doğası sonucu bağ etkileşimleri azalır ve buna bağlı olarak termooksidatif dayanım artar.

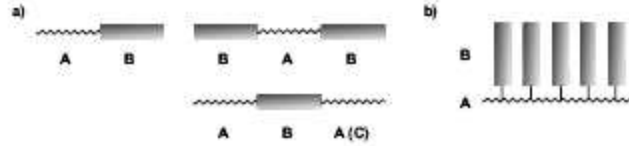
Polisiloksanların ticari gelişimleri II. Dünya Savaşı döneminde yeni tür malzeme ihtiyacına paralel olarak hızla artmış ve savaş sonrası dönemde sivil alanda kullanımları hızla gelişmiştir. Günümüzde siloksanlar kauçuk, vernik, boya, yapıştırıcı sanayiinde, su motorları, dalış ekipmanları üretiminde ve hatta yapay kalp kapakçıkları gibi medikal alanlarda kullanılmaktadırlar. Siloksanların kullanım alanlarının geniş olması geniş bir özellik yelpazesine sahip olmaları sebebiyledir. Yüksek termal ve oksidatif dayanımları, yüksek UV kararlılıkları, düşük yüzey gerilimi, dielektrik direnci ve camsı geçiş sıcaklığı, geniş bir sıcaklık aralığında sergiledikleri üstün fiziksel özellikleri, iyi optik ve alev geciktirme özellikleri siloksanları ilgi çekici kılmaktadır. Ayrıca bu polimerik yapılar, sıvılar gibi kaydırıcı olacak kadar viskoz olabildikleri gibi, elastomerik veya rijit katı formda da bulunabilirler.

4.2.1.1 Polisiloksan Kopolimer Sentezi

Siloksanlar, termal kararlılıkları ve düşük yüzey gerilimleri nedeniyle en sık karşımıza yüzey aktif madde olarak çıkarlar. Silikonlu yüzey aktif maddeler küçük molekül ve polimerik surfaktandan oluşan kopolimerik bir yapı gösterirler.

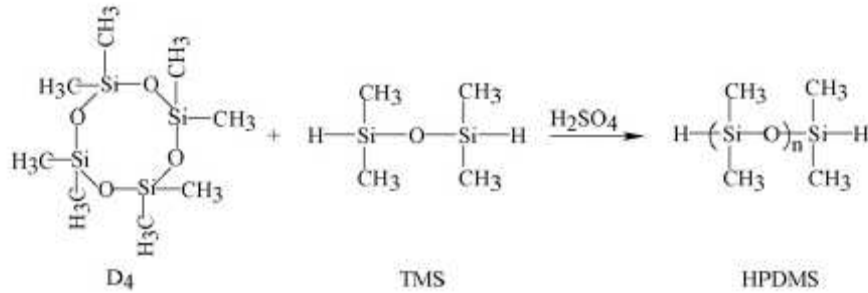
Amfifilik silikon makromolekülleri, hem suya karşı duyarlı hem de yağa karşı duyarlı oldukları için teknolojik uygulamalarda çok geniş alanlara sahiptirler. Noniyonik amfifilik blok polimerlerinin en yaygın olanı, siloksan zincirine farklı şekillerde bağlanmış olan poli(etilen oksit) PEO ve poli(propilen oksit) PPO birimlerinden oluşan yapılardır. Hidrofobik yapıya sahip olan poli(dimetilsiloksan) PDMS molekülü, yapısına katılan PEO veya PPO birimleri ile hidrofilik karakter kazanır. Yapının hidrofilik karakteri PEO veya PPO birimlerinin zincir uzunluğuna bağlı olarak değişecektir (Boileau,2008).

PEO veya PPO ile modifiye edilmiş silikonların moleküler yapısı, dallanmış, triblok ve tarak tipi olarak sınıflanır. Modifiye silikonların yapıları Şekil 4.1’de verilmiştir.



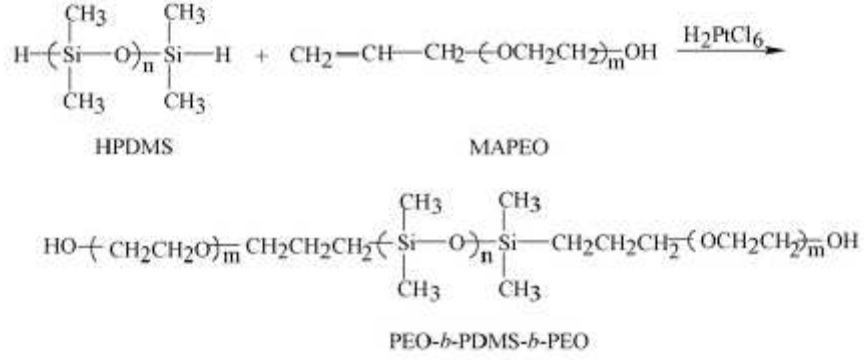
Şekil 4.1 AB, BAB ve ABA triblok ve tarak tipi polietiler-silikon kopolimerleri

Halka açılması polimerizasyonu, siloksan polimerlerinin üretilmesinde polikondenzasyona alternatif olarak ve hidrosillemeden önce Si-H bağının oluşturulmasında ön polimerizasyon aşaması olarak kullanılır. Bu polimerizasyonda, siklik oligomerin denge polimerizasyonu üzerinden istenilen ürün sentezlenir. Halka açılması polimerizasyonunda en çok kullanılan siklik oligomer D₄ (oktametilsiklotetrasiloksan)'tür. Kuvvetli asitler ve bazlar katalizör olarak kullanıldığında D₄, yüksek molekül ağırlıklı polimer ve düşük molekül ağırlıklı siklik oligomerle sonlanan denge polimerizasyonuna gider. Zincir sonlandırıcı maddenin eklenmesiyle polimerizasyon istenilen noktada sonlandırılıp kolaylıkla molekül ağırlığı kontrol edilebilir (Enc. Poly.Sci.Tech.,2004).



Şekil 4.2 Halka açılması polimerizasyonu

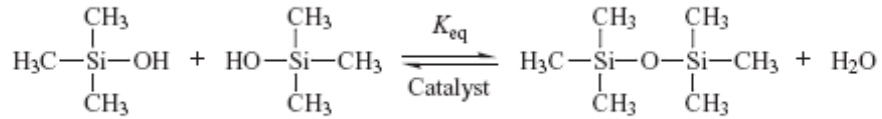
Halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen Si-H bağına sahip kopolimer, doymamışlık içeren bileşiklerle genellikle platin veya titanyum bileşikleri olan katalizör varlığında hidrosilleme reaksiyonu verir. Hidrosilleme, organik ve anorganik silikon hidridlerin çifte bağ içeren moleküllere katılma reaksiyonudur. Si-H 'ın çifte bağa katılımını sağlayan hidrosilleme reaksiyonları organosilikon bileşiği ve çapraz bağlı silikon polimerlerinin oluşumu için yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.3 Hidrosilleme reaksiyonu

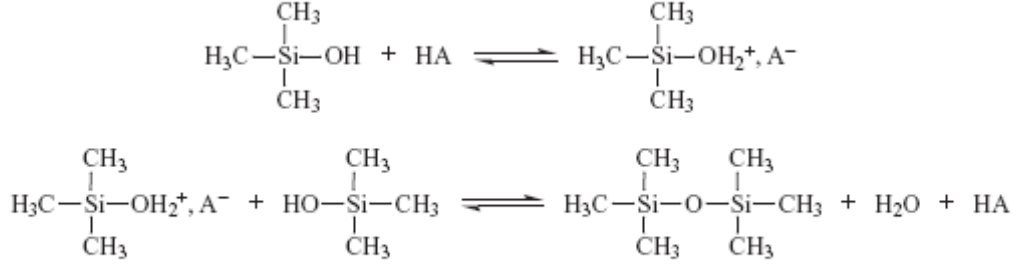
Silikon kopolimerinin sentezlenmesinde halka açılması polimerizasyonu ve hidrosilleme reaksiyonuna alternatif olarak polikondenzasyon reaksiyonu kullanılır.

Polikondenzasyon, silanol sonlu grupların kondenzasyon ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlere dönüştürülmesini sağlar. Reaksiyon sonucunda su çıkışı gözlenir. Trimetilsilanol ve dimetilsilandioli gibi düşük molekül ağırlıklı silanollerin ısıyla kondenzasyona uğramasına rağmen, yüksek molekül ağırlıklı oligomerler çok daha kararlı yapıdadırlar ve bunların polikondenzasyonu için katalizör gereklidir. Burada katalizör olarak HCl, HBr, H₂SO₄, HClO₄, CF₃SO₃H gibi kuvvetli asitler; (Cl₃PN(PCl₂N)_nPCl₃)⁺PCl₆⁻ gibi fosfonitril klorürler; Cl₃PN(PCl₂N)_nP(OH)Cl₂ gibi oksijen içeren klorofosfazenler ve KOH, NaOH, and (CH₃)₄NOH gibi kuvvetli bazların yanı sıra aminler, karboksilik asitlerin amin tuzları da kullanılabilir. En etkili olan ve endüstride en sık kullanılan katalizörler ise fosfonitril klorürler ve oksijen içeren fosfozenlerdir (Enc. Poly.Sci.Tech.,2004).



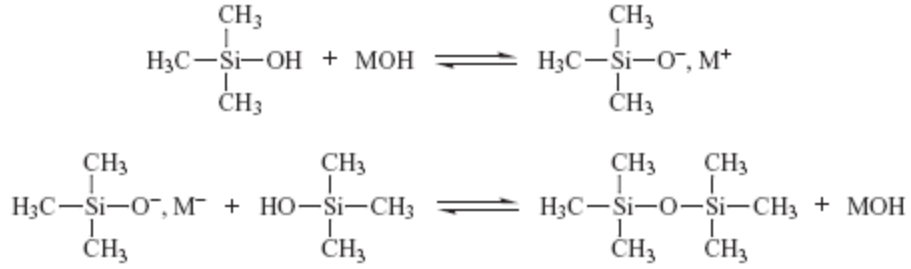
Şekil 4.4 Polikondenzasyon reaksiyonu

Polikondenzasyon asit katalizli yürütüldüğünde, reaksiyon mekanizması protonlandırılmış silanol üzerine nükleofilik substitüsyonu içerir.



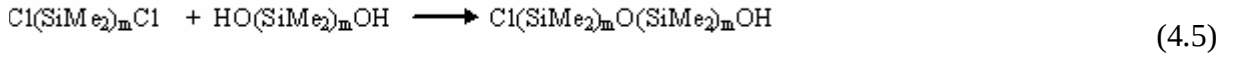
Şekil 4.5 Asit katalizli polikondenzasyon reaksiyonu

Polimerizasyon baz katalizli olduğunda ise, reaksiyonun hız belirleyici basamağını silanol sonlu gruba silanolat anyonunun atağı oluşturur.



Şekil 4.6 Baz katalizli polikondenzasyon reaksiyonu

Polikondenzasyon da silanol sonlu grupların birbirine bağlanıp kopolimer oluşturması sağlanabildiği gibi, Cl gibi aktif uçlu PDMS polimeri ile -OH sonlu yapılar da kondenzasyona uğrayıp HCl çıkışı ile siloksan kopolimerleri elde edilebilir.



BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Polietilen Glikol (PEG): Sigma Aldrich ürünü olan polietilen glikoller Pro-lab Kimya İth. İhr. San. ve Tic. Ltd. Şti.'den sağlanmıştır. Polietilen glikoller molekül ağırlıkları 400 ve 2000 olarak, hiçbir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanıldı.

Polipropilen Glikol (PPG): Sigma Aldrich ürünü olan polipropilen glikoller Pro-lab Kimya İth. İhr. San. ve Tic. Ltd. Şti.'den sağlanmıştır. Polipropilen glikoller molekül ağırlıkları 400, 1200 ve 2000 arasında değişen bir seri olarak, hiçbir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanıldı.

Cl Sonlu Polidimetilsiloksan (PDMS): ABCR ürünü olan 2000-4000 arasında molekül ağırlığı değerine sahip Cl sonlu polidimetilsiloksan, Pro-lab Kimya İth. İhr. San. ve Tic. Ltd. Şti.'den sağlanmıştır. Cl sonlu PDMS kopolimer sentezinde ana zincir olarak herhangi bir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanıldı.

İzopropil Titanat : Katalizör olarak kullanılan izopropil titanat, Plastay Kimyevi Maddeler İth. San. ve Tic. Şti.'den sağlanmıştır.

Toluen : Merck ürünü olan 108⁰C kaynama noktasına sahip olan ve çözücü olarak kullanılan toluen, Pro-Lab Kimya İth. İhr. San. ve Tic. Ltd. Şti.'den sağlanmıştır.

1.2-Diklorobenzen : Merck ürünü olan 178⁰C kaynama noktasına sahip ve çözücü olarak kullanılan Pro-Lab Kimya İth. İhr. San. ve Tic. Ltd. Şti.'den sağlanmıştır.

Su : Tüm polimerizasyon reaksiyonlarında deiyonize su kullanıldı.

5.2 Kullanılan Cihazlar

Hassas Terazı: Tüm tartımlar, 0.1 mg hassasiyetli Sauter (elektronik) ve Mettler (dijital göstergeli) terazilerde yapıldı.

Fourier Transfer Infrared (FTIR) : Sentezlenen organik bileşiklerin tanımlanmasında Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR Spektrum Cihazı kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge 4000-450 cm⁻¹ dalga boyu arasındır. IR spektrumu organik maddenin yapısı ile ilgili direkt bilgiler sağlar.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) : FTIR’da yapıları hakkında bilgi sahibi olunan bileşiklerin doğrulanması amacıyla Varian UNITY INOVA 500MHz NMR Spektrometresi kullanıldı.

Varian UNITY INOVA 500MHz NMR spektrometresi ile 1D NMR deneylerinin (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) yanı sıra 2D NMR denemeleri (COSY, TOCSY, NOESY, ROESY, HETCOR, ^{15}N), APT, DEPT ve diğer ileri NMR teknikleri yapılabilmektedir. Sıcaklık kontrol alanı -80°C ile $+130^\circ\text{C}$ arasındadır.

Electro Spray Ionization Mass Spectrometer (ESI-MS) : ESI-MS analizleri Bruker daltonics ESI kütle spektrometresi ile gerçekleştirildi.

Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight mass spectrometer (MALDI-TOF) : MALDI analizleri, Bruker Daltonics MALDI-TOF kütle spektrometresi ile yapıldı.

Du Nouy Tensiyometre: Köpük kesicilerin yüzey gerilimlerinin belirlenmesi için KSV marka 701 model du Nouy Gerilim ölçer kullanıldı.

5.3 DeneySEL Yöntem

5.3.1 Polieter-b-PDMS-b-Polieter Köpük Kesici Sentezi

Bu çalışmada, Cl sonlu PDMS’ye polikondenzasyon reaksiyonu ile polieterler bağlanarak amfifilik silikon köpük kesici sentezi gerçekleştirildi. Köpük kesici sentezinde polieter olarak 400, 1200 ve 2000 molekül ağırlıklarında PPG ve 400, 2000 molekül ağırlıklarında PEG kullanılarak tri blok kopolimeri olan köpük kesici sentezi amaçlandı.

Polieter-b-PDMS-b-Polieter kopolimerlerinin sentezi için aşağıdaki polimerizasyon yöntemi uygulandı:

- Reaksiyonu başlatmadan önce ısıtıcı içine yerleştirilen üç boyunlu balona 1 mol klor sonlu PDMS ve çözücü olarak 50 mL Toluen konuldu. Isıtıcının sıcaklık ayarı 50°C olacak şekilde ayarlandı.
- Sıcaklık $50 - 55^\circ\text{C}$ ’ye ulaştığında sistemden inert bir atmosfer sağlamak amacıyla argon gazı geçirilmeye başlandı. Argon akışının düzeni sağlandıktan sonra katalizör izopropil titanat % 1(hacimce) olacak şekilde damla damla ilave edildi.

- İzopropil titanatın ilavesi tamamlandıktan sonra, tamamı 30 dakikada bitecek şekilde 3 mol polieter sisteme verilmeye başlandı.
- Polieterin PDMS ile polikondenzasyonu sonucu sistemden HCl çıkışı görüldükten sonra sıcaklık 100°C'ye çıkarıldı ve reaksiyon üç saat boyunca argon atmosferi altında sürdürüldü. Reaksiyon sonucu ayrılan HCl gazı, geri soğutucu üzerinden bağlanan tuzak ile NaOH çözeltisine gönderildi.
- Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü uçuruldu ve sonrasında PPG-PDMS kopolimerlerinde iki ayrı faz oluştu. Bu fazlar, ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı.

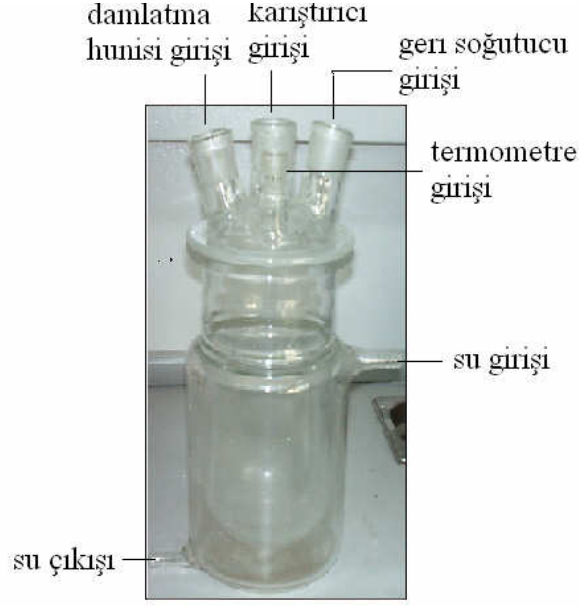
5.3.2 Lateks Sentezi

Bu çalışmada; sentezlenen köpük kesicilerin köpük etkinliklerini belirlemek üzere Bütil Akrilat-Vinil Asetat lateksi sentezlendi. Latekslerin sentezinde, VAc, BuA, Amol, Na₂P₂O₇, deiyonize su, PPS, adhezyonu ve ıslatıcılığı arttırmak amacıyla vinil sülfonat ve akrilik asit ile NP serisi noniyonik emülgatörler kullanıldı. Denemelerde kullanılan emülsiyon reçetesine bir örnek Çizelge 5.1 de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Lateks için örnek reçete

% Ağırlık	
VAc	17.43
BuA	25.65
Amol	3.79
Noniyonik Emülgatör	1.41
PPS	0.18
Na ₂ P ₂ O ₇	0.18
Vinil Sülfonat	0.39
Akrilik Asit	1.12
Deiyonize su	49.81
Toplam	100.00 g

Bütil Akrilat – Vinil Asetat polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesinde dört girişli kapak ve özel olarak yaptırılan 1 litrelik çift cidarlı silindirik hazneden oluşan cam reaktör kullanıldı (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Deney düzeneği

- Mekanik karıştırıcı girişi: Reaksiyon ortamını karıştırabilmek için mekanik karıştırıcıya bağlı olan, teflondan yarım ay şeklinde yaptırılmış karıştırıcı girişi
- Termometre girişi: Reaksiyon sıcaklığını ölçebilmek için 0.1°C hassasiyetli termometre girişi
- Damlatma hunisi girişi: Monomer ve başlatıcı ilavesi yapılan, damlatma hunisi girişi
- Geri soğutucu girişi: Reaksiyon ortamından monomer ve suyun buharlaşmasını önlemek ve geri kazanılmasını sağlamak için, geri soğutucu girişi.

Reaksiyonlar, VAc destillenmeden ticari olarak kullanıldığından endüstride olduğu gibi inert atmosfer (azot gazı v.b.) kullanılmaksızın atmosfer basıncında gerçekleştirildi.

Latekslerin sentezi için uygulanan polimerizasyon işlemi aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Deneme öncesi termostat 70-75°C ye ayarlanarak reaktör içindeki sıcaklığın 70°C olması sağlandı (termostat sıcaklığı ile reaktör içindeki sıcaklık arasında yaklaşık olarak 4-5°C lik bir fark vardır. Bu fark, suyun termostattan çıkışı ile reaktör ceketine gelmesi sırasında çevreye olan ısı kaybından kaynaklanmaktadır). Bunun için sistem, en az 30 dakika ısıtıldı ve sürekli sirkülasyon sağlandı.
- Reaksiyon başlamadan önce reaktöre; VAc, BuA, amol, toplam emülgatörün bir kısmı (2/3), vinil sülfonatin bir kısmı (2/3), akrilik asit, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ve suyun bir kısmı (117 mL)

bir beherde ön emülsiyon oluşturmak için mekanik karıştırıcı kullanılarak 200 rpm hızda 30 dak. karıştırıldı. Reaksiyon öncesi yapılan bu işlemde amaç, hem emülgatörün tamamının çözünmesi hem de reaksiyona girecek olan monomerlerin iyi bir şekilde emülsiyon oluşturulmasını sağlamaktır. Hazırlanan bu karışım damlatma hunisine aktarıldı ve damlatma hunisi reaktöre yerleştirildi.

- Reaksiyona başlarken reaktöre emülgatörün geri kalan kısmı (1/3), suyun geri kalan kısmı (117 mL) ve vinil sülfonatın geri kalan kısmı (1/3) eklenerek iyice karıştırıldı. Termostatlı su banyosu devreye sokularak emülgatörün (katı olduğu zaman) çözünmesi sağlandı.
- Reaktör ceketinin dışı, çevreye olan ısı transferini azaltmak ve minimum seviyeye indirmek için izole edildi.
- 70°C ye ısıtılan reaktördeki çözelti en az 10 dakika bu sıcaklıkta tutuldu.
- Reaktöre konulan emülgatörün tamamı çözündükten sonra 0.18 g PPS, 12 g su içerisinde çözülüp yarım saatte bir verilecek şekilde ilave edildi.
- İlk başlatıcının ilavesinden sonra, toplam monomer kütlelerinin %10 u 30 dakikada bitecek şekilde 70-72°C de verildi.
- Ön monomer ilavesinden sonra PPS sistem içerisine verildi. Bu arada sıcaklık, kendiliğinden 70-74° C'ye çıktı ve reaktör bileşimi bu sıcaklıkta sabit tutuldu.
- Reaksiyonun daha da hızlanıp sıcaklığın aşırı yükselmeye başladığı durumda ($t \geq 76^\circ\text{C}$), reaktör ceketinden kontrollü olarak soğuk su geçirilerek sıcaklığın aynı değerde, genellikle ($71.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$), kalması sağlandı.
- Damlatma hunisindeki VAc ve BuA emülsiyonu, ortalama olarak 2.5 saatte verildi. Monomer karışımının ilavesi sırasında, gerektiğinde *yedirme* (monomer ilavesinin kesilerek biriken VAc ve BuA'ın emülsiyona karıştırılması) yapıldı.
- Emülsiyon ilavesi bittiğinde, son PPS ilave edilip sıcaklık 78-79° C ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta en az 40 dakika tutuldu. Bu işlemde amaç, kopolimerizasyonda dönüşümün %100 olmasını sağlamaktır.
- Elde edilen lateks 30°C ye soğutuldu. Soğutma sırasında, reaktör ceketine 5 dakika ara ile soğuk su verilerek lateksin yavaş soğuması sağlanarak kaymak oluşumu önlendi.
- Polimerizasyon sonucu elde edilen süt görünümlü lateks reaksiyonun bitiminde derhal cam şişeye boşaltılarak buharlaşma olması ve bu şekilde katı madde değişimi engellendi.

5.3.3 Köpük Yüksekliği Testi

Polikondenzasyon sonucu sentezlenen kopolimerlerin köpük etkinlikleri, sentezlenen poli(vinil asetat)-ko-bütül akrilat lateksleri kullanılarak Ross Miles test metodu ile belirlendi. Ross- Miles köpük yüksekliği testi aşağıdaki şekilde gerçekleştirildi:

- 0.02 g köpük kesici 200 mL lateks içinde manyetik karıştırıcıyla 10 dakika karıştırılarak homojenize edildi.
- Homojenliği sağlanan lateks 42 mm'lik G-2 cam disk ve musluk gibi görev yapan şırınga bulunduran cam silindire boşaltıldı.
- 20 s lateks içerisinde gaz geçirildi ve köpüğün başlangıç yüksekliği oluştu. Köpüğün başlangıç yüksekliği ve çözelti kolonu ölçüldü.
- 3 dakika sonra yeniden köpüğün yüksekliği ve çözelti kolonu ölçüldü.

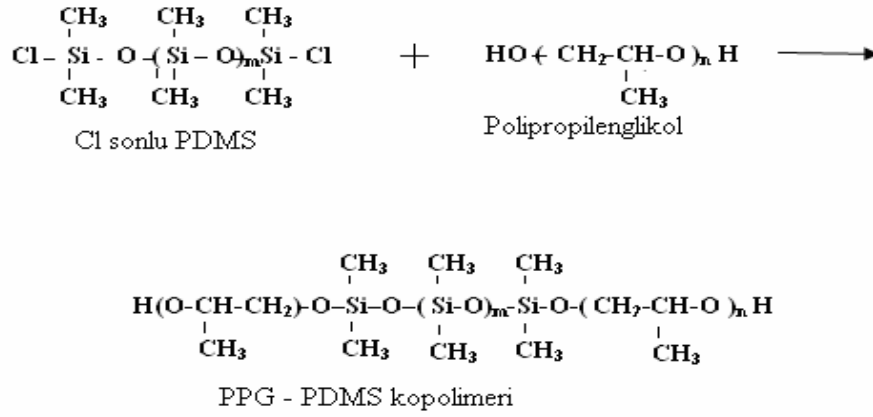
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Emülsiyon polimerlerinin yüzey uygulamalarında birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Ancak polimerlerin kullanımı esnasında birçok sorunla karşılaşılır. Bu sorunların en önemlilerinden biri de uygulama esnasında oluşan makro ve mikro köpüklerdir. Bu köpükler, latekslerin oluşturduğu filmlerde çeşitli yüzey kusurlarına yol açar. Bu istenmeyen durumun giderilmesi için gerek lateks sentezi sırasında gerekse sentez sonrasında köpük kesici yüzey aktif maddelerin kullanılması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında da, vinil asetat-ko-bütül akrilat latekslerinin kullanımında karşılaşılan köpük sorununu ortadan kaldırmak için silikon yapılı polieter içeren köpük kesici sentezi gerçekleştirildi.

Köpük kesici sentezlenirken iki farklı deneysel yöntem ile çalışılmıştır. İlk yöntem de geri soğutucu altında 180°C sıcaklıkta, çözücü olarak 1,2-diklorobenzen varlığında, klor sonlu PDMS ve polieterin kopolimerizasyonu gerçekleştirilmeye çalışıldı. Reaksiyon sonunda kısmen de olsa kopolimerizasyon gerçekleştirildi ancak karakterizasyonlar sonucunda elde edilen verimin çok düşük olduğu ortaya çıktı. Bu sorunu aşabilmek için, ikinci bir deneysel yöntem belirlendi.

İkinci yöntemde verimi arttırmak amacıyla izopropil titanat katalizörü kullanıldı ve reaksiyon koşulları yeniden düzenlendi. Bu düzenlemeye göre, reaksiyonlar 100°C sıcaklıkta, inert atmosfer altında ve katalizör olarak izopropil titanat ve çözücü olarak toluen varlığında gerçekleştirildi. Polieter ve klor sonlu PDMS'nin bu reaksiyon şartları altındaki kopolimerizasyonu başarıyla gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda sarımsı sıvı bir faz ile berrak sıvı bir faz olmak üzere iki ayrı fazda ürün elde edildi. Kıvamlı ve sarımsı renkte bir ürün elde edildi. Sarımsı renkte elde edilen bu ürün literatüre göre polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimerinin oluştuğunu gösterir (Zhang,2008). Gerçekleştirilen kopolimerizasyon reaksiyonu Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

Bu üründen yola çıkılarak kullanılan polieterin çeşidinin ve zincir uzunluğunun elde edilen ürününün özellikleri üzerine etkileri incelendi. İki farklı polieter olan PEG ve PPG seçilerek bunların farklı zincir uzunluklarına sahip olan PEG 400, PEG 2000, PPG 400, PPG 1200 ve PPG 2000 polimerleri kullanıldı. PEG 400, PPG 400 ve PPG 1200 polimerleri Cl sonlu PDMS'ye bağlanıp kararlı iki ayrı ürün oluştururken; PEG 2000 ve PPG 2000 ile kararlı ürünler elde edilemeyip bozulmalar gözlemlendi. Farklı polieterler kullanılarak, sabit reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen kopolimerizasyonlar sonunda elde edilen Polieter-b-PDMS-b-Polieter köpük kesicilerinin karakterizasyonları bundan sonraki bölümlerde verildi.

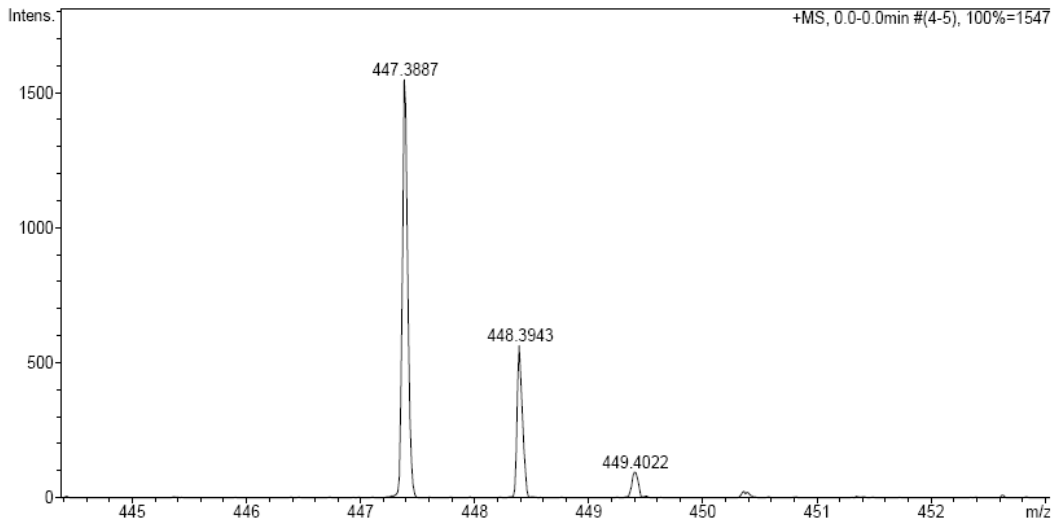


Şekil 6.1 Polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimer sentezi

6.1 MALDI-TOF MS Analizi ve Sonuçları

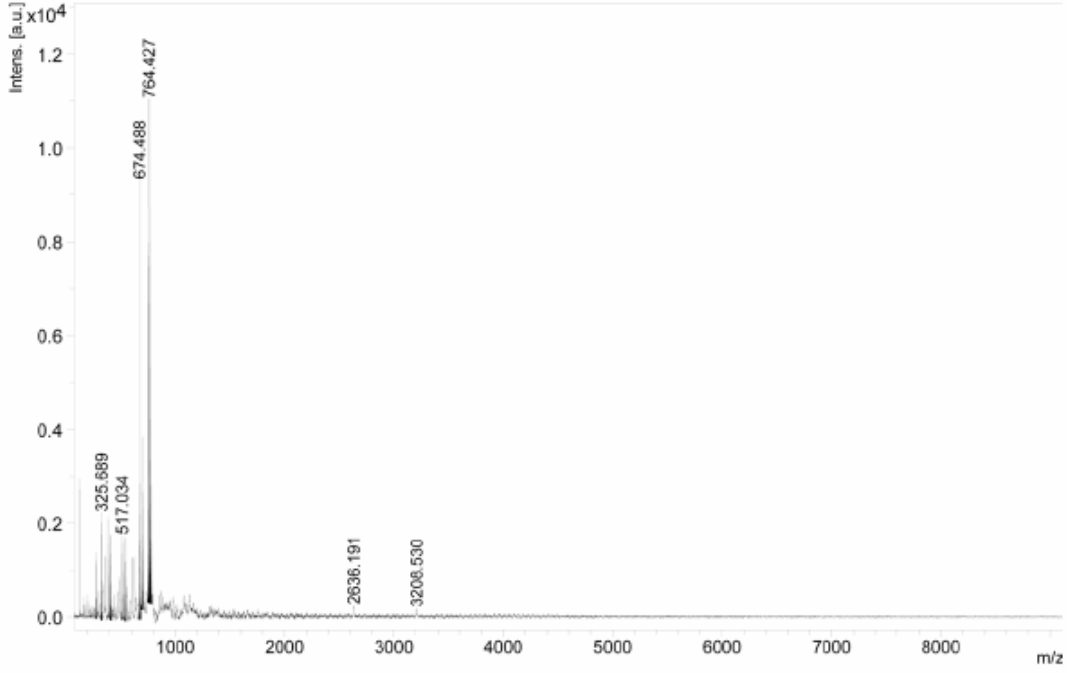
Başlangıç maddesi olan Cl sonlu PDMS ve polimerizasyon sonucu elde edilen PPG-b-PDMS-b-PPG kopolimerinin molekül ağırlıkları MALDI-TOF kütle spektrometresi ve PPG 400'ün molekül ağırlığı ise ESI-MS kütle spektrometresi ile belirlendi.

Bu verilere göre, PPG 400'ün molekül ağırlığı analizinde 447, 448 ve 449 molekül ağırlığına sahip üç farklı zincir bulunduğu belirlendi. Ancak bu molekül ağırlığına ait piklerin en şiddetlisinin 447 molekül ağırlığına sahip olanın olduğu görüldü.



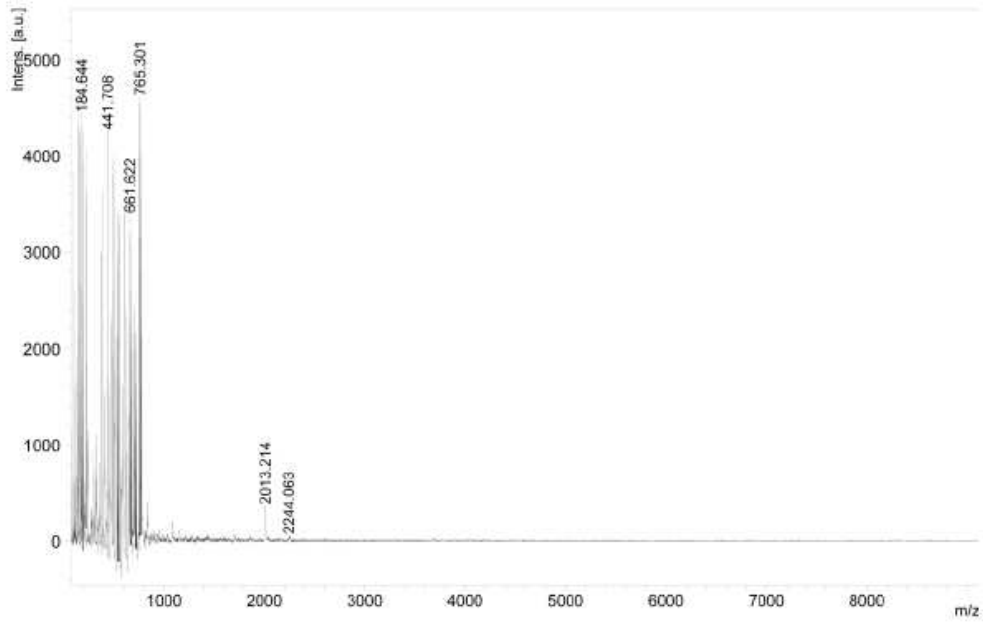
Şekil 6.2 PPG MALDI-TOF kütle spektrumu

Cl sonlu PDMS'nin ticari olarak satışında belirtilen molekül ağırlığı 2000-4000 aralığındadır. Şekil 6.3'teki MALDI-TOF MS sonuçlarına baktığımızda farklı molekül ağırlığına sahip birçok pik görülmektedir. Bunun sebebi, bu yöntemin, molekülleri iyonlarına ayırarak işlem yapmasıdır ve buradaki farklı molekül ağırlığına sahip pikler ana molekülden ayrılan gruplara aittir. PDMS, çok sayıda tekrarlanan birimden oluşmaktadır ve MALDI spektrumunda görülen bu farklı molekül ağırlığındaki pikler, ayrılan grupların farklı sayıda tekrarlanan birimden oluşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.3 Cl sonlu PDMS MALDI-TOF kütle spektrumu

Şekil 6.4, PPG-b-PDMS-b-PPG kopolimerinin MALDI-TOF spektrumudur. Bu spektrumda, başlangıç maddeleri Cl sonlu PDMS ve PPG 400'e ait piklerin varolduğu görülmektedir. Cl sonlu PDMS'ye ait 765 ve 661 pikleri ile PPG 400'e ait 441 piki kopolimer oluşumunu desteklemektedir.

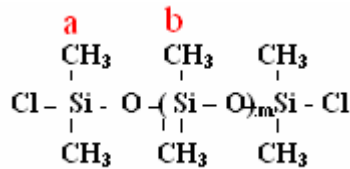


Şekil 6.4 PPG-b-PDMS-b-PPG kopolimerinin MALDI-TOF kütle spektrumu

6.2 NMR Analizi ve Sonuçları

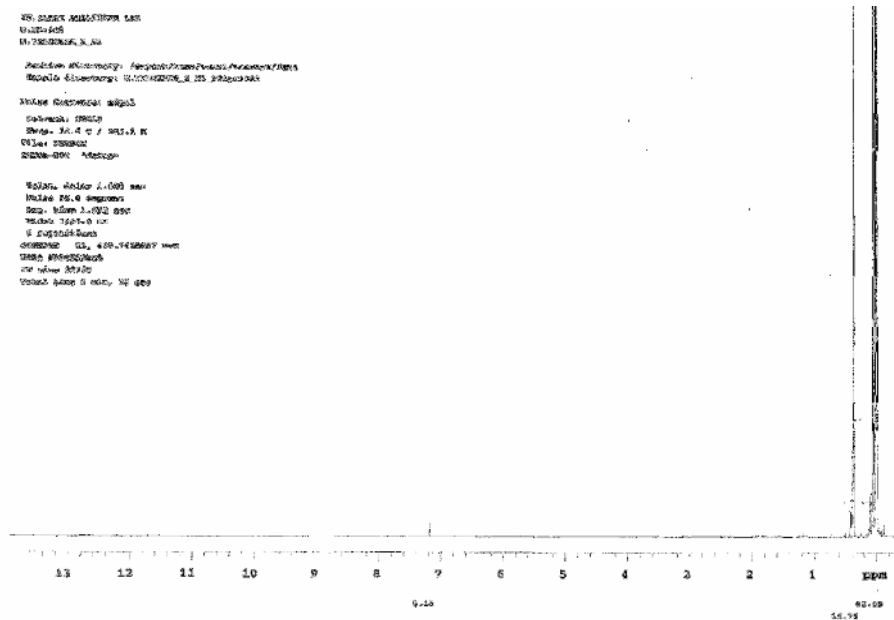
NMR spektroskopisi, moleküllerdeki atomların elektromanyetik ışımanın belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. NMR spektrumları, bazı atom çekirdekleri tarafından elektromanyetik ışımanın radyo dalgaları bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar.

Cl sonlu PDMS ile polieter polimerleri arasında polikondenzasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini ve iki polimerin Polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimeri oluşturmak üzere bağlandığını göstermek amacıyla Cl sonlu PDMS ve PPG-b-PDMS-b-PPG kopolimerinin dötero kloroform (CDCl_3) içinde ^1H NMR analizleri yapıldı.



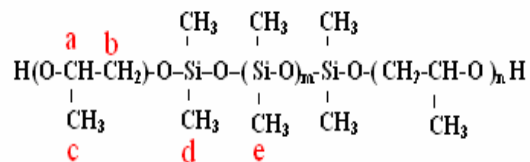
Şekil 6.5 Cl sonlu PDMS polimerinin yapısı

Şekil 6.5’de verilen Cl sonlu PDMS’nin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 6.6), iki farklı pik gözlenir. 0.0 ppm’de görülen pik tekrarlanan PDMS zincirindeki metil grubunun protonlarına (b) , 0.38 ppm’deki pik ise PDMS zincirinin ucundaki metil gruplarına (a) aittir.



Şekil 6.6 Cl sonlu PDMS polimerinin ^1H NMR spektrumu

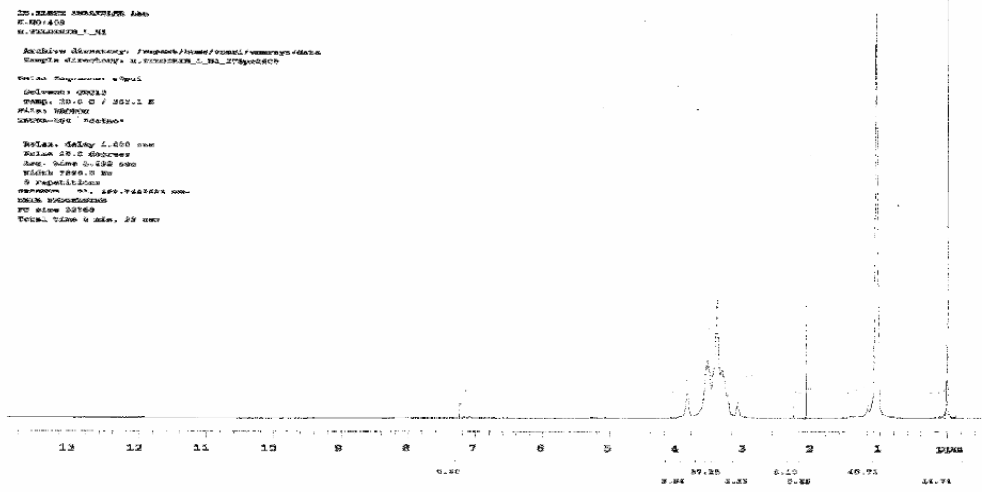
PPG-b-PDMS-b-PPG kopolimerinin ^1H NMR spektrumunda gözlenmesi gereken pikler, PDMS tekrarlanan birimindeki Si-CH_3 grubunun protonları (e), PDMS zincirinin uç grubundaki Si-CH_3 'e ait protonlar (d), polietiler grubuna ait olan $-\text{CH}$ (a), $-\text{CH}_2$ (b), $-\text{CH}_3$ (c) ve $-\text{OH}$ protonlarına ait piklerdir (Şekil 6.7).



Şekil 6.7 PPG-b-PDMS-b-PPG kopolimerinin yapısı

PPG-b-PDMS-b-PPG kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 0.0 ppm'de görülen pik, PDMS tekrarlanan birimindeki (e) protonlarına ve zincir sonundaki (d) protonlarına aittir. 1 ppm civarında gözlenen pik polieter grubunda bulunan $-\text{CH}_3$ (c) protonlarını, 3.2-3.5 ppm'de görülen pik polieter grubundaki $-\text{CH}_2$ (b) protonlarını, 3.5-3.7

ppm'deki pik ise $-CH$ (a) protonlarını göstermektedir. 3.9 ppm'de görülen düşük şiddetteki pik ise zincir uçlarında yer alan iki $-OH$ grubuna aittir (Şekil 6.8).

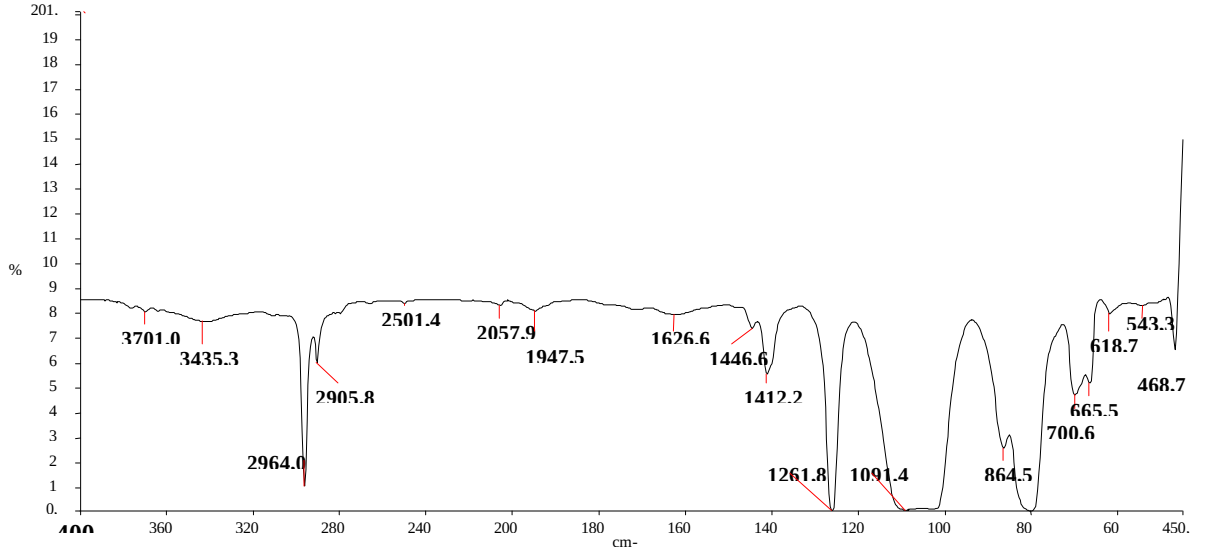


Şekil 6.8 PPG-b-PDMS-b-PPG kopolimerinin ^1H NMR spektrumu

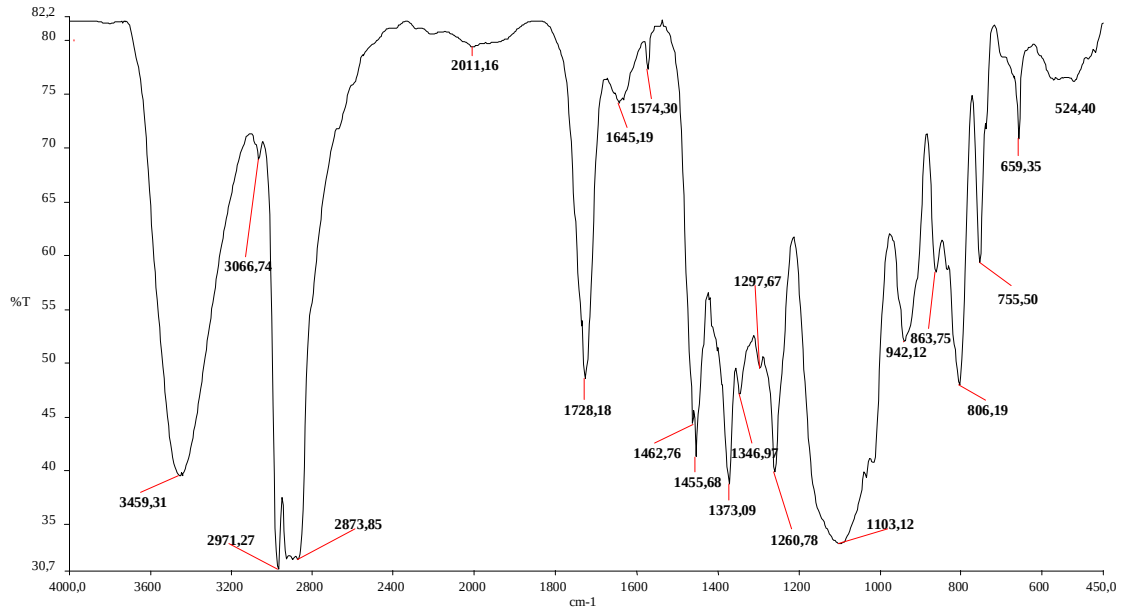
6.3 FTIR Analizi ve Sonuçları

Sentezlenen Polieter-b-PDMS-b-Polieter köpük kesicilerinin yapılarını ortaya koymak amacıyla $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ IR bölgesinde FTIR analizleri yapıldı. FTIR Spektrum Cihazı organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR spektrumu organik maddenin yapısı ile ilgili direkt bilgiler sağlar.

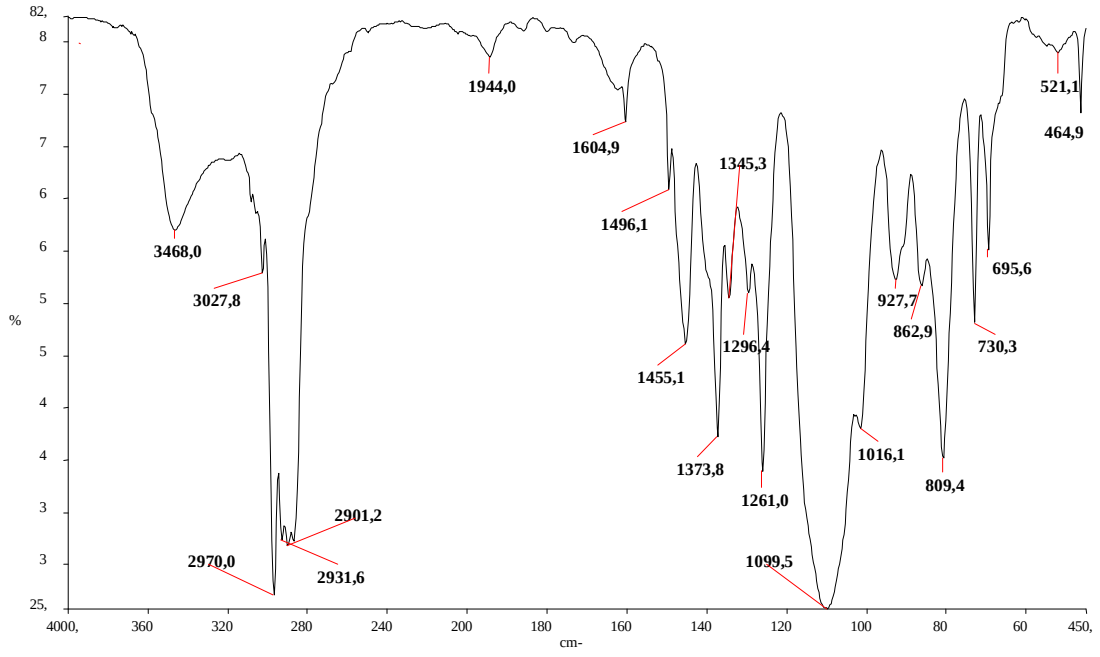
Blok kopolimerlerinin ve Cl sonlu PDMS polimerinin spektrumları şekil 6.9, 6.10, 6.11, 6.12'de verilmiştir.



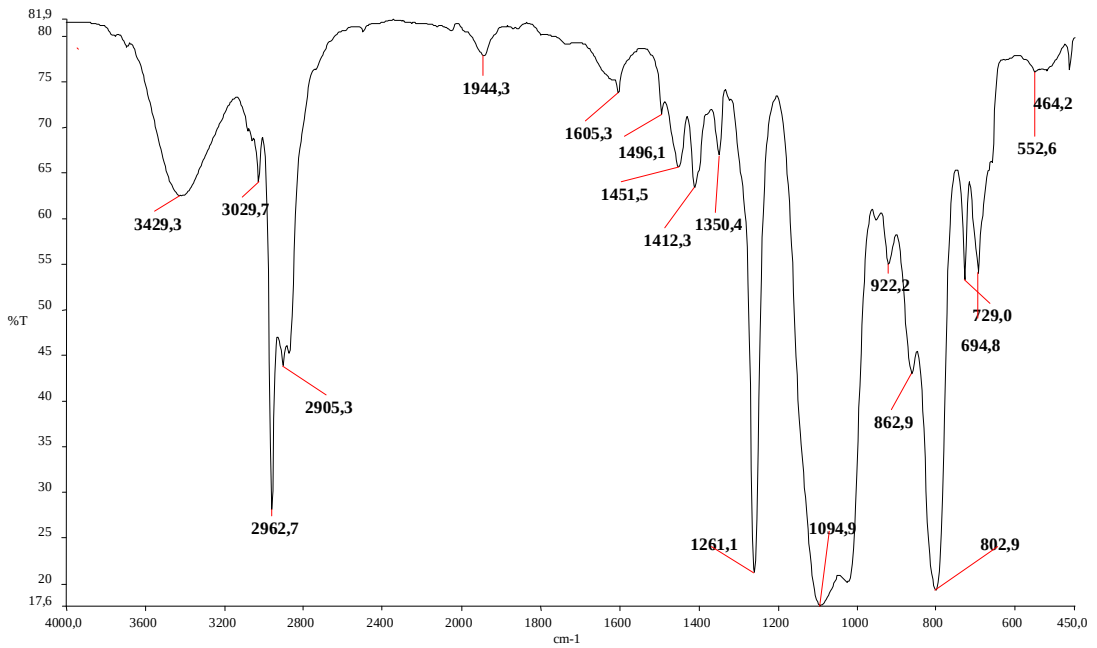
Şekil 6.9 Cl sonlu PDMS polimerinin FTIR spektrumu



Şekil 6.10 PPG 400-b-PDMS-b-PPG 400 kopolimerinin FTIR spektrumu



Şekil 6.11 PPG 1200-b-PDMS-b-PPG 1200 kopolimerinin FTIR spektrumu



Şekil 6.12 PEG 400-b-PDMS-b-PEG 400 kopolimerinin FTIR spektrumu

Sentezlenen köpük kesicilerin yapıları aydınlatılırken Şekil 6.10, 6.11, 6.12’de gösterilen kopolimerlerin yapıları ile şekil 6.9’daki Cl sonlu PDMS’nin yapısı karşılaştırıldı. Karşılaştırma yapılırken, Çizelge 6.1’deki bağlar ve dalga boyları göz önüne alındı.

Çizelge 6.1 Bağlar ve FTIR bölgeleri

BAĞ	DALGA BOYU
-OH	3600 -3400
-OCH₂-	2880 – 2835
-CH₃	2962(ş), 2870
CH₂OCH₂	1105
CH₃ - Si - O - CH₃	1260, 860(zayıf), 800
Si-CH₃	1275-1245, 865- 750
Si-O-Si	1130 -1000
Si-Cl	625 – 425
Si-O-C	1100 – 1075, 800

Polidimetilsiloksanın yapısının Si-O ve Si-CH₃ bağlarının bulunduğu tekrarlanan birim ve zincir uçlarında bulunan Si-Cl bağlarından oluştuğu görülür(Şekil 6.1). PPG ve PEG ise, C-C, C-H v C-O-C bağlarından ve uç gruplardaki O-H gruplarından oluşmaktadır. Bu iki başlangıç maddesinin reaksiyonunda; polieterin uç grubundaki -OH’nın H’ı ile PDMS’nin uç gruplarındaki Cl’u reaksiyon vererek ana yapıdan ayrılır ve iki polimer bağlanarak polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimeri oluşur. Oluşan yeni bağ ise Si-O-C bağıdır ve ayrıca bu polikondenzasyon reaksiyonu ile artık OH sonlu siloksan esaslı yeni bir blok kopolimer oluşmaktadır (Şekil 6.1).

Şekil 6.9 Cl sonlu PDMS’ye ait FTIR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda, 2964 ve 2905 cm⁻¹’deki bantlar PDMS’nin ana zincirindeki Si’a bağlı -CH₃ gruplarına ait olan C-H gerilmeleridir. 1261 cm⁻¹, 864-800 cm⁻¹’deki bantlar ise tekrarlanan birim olan dimetilsiloksana ait Si - CH₃ gruplarındaki Si - C gerilmelerine aittir. 1000 – 1100 cm⁻¹’de

gözlenen geniş bant Si-O-Si bağına, 700 ve 665 cm^{-1} 'deki ikili bant ise Si-O bağına aittir. Si-Cl bağına ait gerilme kendini 468 cm^{-1} bandında göstermektedir.

Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12 sırası ile PDMS ile PPG 400, PPG 1200 ve PEG 400'ün reaksiyonu sonucu elde edilen PPG 400-b-PDMS-b-PPG 400, PPG 1200-b-PDMS-b-PPG 1200, PEG 400-b-PDMS-b-PEG 400 kopolimerlerine ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. Bu üç spektrumda da reaksiyon sonucu oluşan yeni Si-O-C bağı görülmektedir. Si-O-C bağı, 1100-1000 cm^{-1} bölgesinde bir veya birden fazla banda sahiptir. Ancak örnek içerisinde bulunan Si-O-Si bağı da aynı bölgede bant verdiği için baskın gelip Si-O-C bağına maskeleyebilir. Bu durumda 1100-1000 cm^{-1} 'deki bandın şiddetindeki ve genişliğindeki değişim Si-O-C bağının oluşumuyla ortaya çıkmaktadır. Ayrıca Si'a bağlı Cl'un ayrılıp yerine Si-O-C bağının oluşması, tekrarlanan birimdeki Si-CH₃ gruplarındaki Si-C gerilmelerine ve Si-O bağına ait sırasıyla 864-800 cm^{-1} ve 700-665 cm^{-1} 'deki ikili bandların daralmasına ve keskinleşmesine sebep olarak bu bandın bir miktar kaymasına yol açar. Ayrıca PDMS'ye polieter yapısının bağlanmasıyla PPG için 1455 ve 1373 cm^{-1} ve PEG için 1451 ve 1350 cm^{-1} 'deki bandlar, C-H düzlem içi asimetric ve simetric eğilmelerine aittir.

Şekil 6.10'da PDMS'den Cl'un ayrılması ve OH uç gruplu polieterin bağlanmasıyla 468 cm^{-1} 'deki Si- Cl bağına ait bandın kaybolduğu ve 3459 cm^{-1} 'deki H bağı yeni O-H bandının oluştuğu görülmektedir.

Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de ise, şiddeti az da olsa 464 cm^{-1} 'de Si-Cl bağına ait band görülmektedir. Bunun yanı sıra, bu iki spektrumdaki 3400 cm^{-1} 'in üzerinde çıkan O-H gerilmesi bandının PPG 400 kullanılarak yapılan reaksiyonlardaki ürünün spektrumundaki kadar etkin şiddette olmadığı görülür. Bu da PPG 1200 ve PEG 400 ile gerçekleştirilen polimerizasyonlarda reaksiyonun tamamen gerçekleşmediği anlamına gelmektedir. Ayrıca PPG 1200 ile sentezlenen ürün için, ürünün OH uç grup yoğunluğu daha azdır.

Bu karakterizasyondan yola çıkarak, PPG 400 ve PPG 1200'den elde edilen kopolimerler kıyaslandığında PPG 1200'deki propoksi zincirinin daha uzun olması uç gruplardaki OH'ların PDMS'nin Cl'u ile buluşma olasılığının daha az olmasına sebep olur ve reaksiyon etkinliğini azaltır.

PPG 400 ve PEG 400 kıyaslandığında ise, PEG 400 yapısı PPG 400'e göre daha düşük alkil yoğunluğuna sahiptir ve bu yapıdaki OH'ların H verme isteği daha azdır. Bu sebepten, PPG 400'ün PDMS ile reaksiyon etkinliği PEG 400'ün reaksiyon etkinliğinden daha fazladır.

6.4 Yüzey Gerilimi Analizi ve Sonuçları

Polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimerlerinin su ile % 1'lik çözeltileri hazırlanarak Du Nouy tensiyometre ile yüzey gerilimi analizleri yapıldı. Analiz sonuçları Çizelge 6.2'de verildi.

Çizelge 6.2 Yüzey gerilimi sonuçları

	Yüzey Gerilimi (mN/m)
PPG 400-PDMS	27.498
PPG 1200- PDMS	24.652
PEG 400-PDMS	29.471

Yüzey gerilimi, yüzey aktif madde çözeltisinin en önemli yüzey özelliklerinden biridir. Yüzey aktivitesi, polieterin zincir uzunluğuna bağlı olarak değişir (Liu,2003). Zincir uzunluğundaki artış, yüzey aktivitesindeki düşüşle sonuçlanır. Polieter grubunun hidrofilik -OH grubu suya doğru yönelirken; hidrofobik zincir ise yüzeye doğru yönelip yüzeyin üzerinde toplanır. Sıvı yüzeyinin bu madde tarafından kaplanması yüzey gerilimini azaltır. Bu durumda hidrofobik karakter arttıkça çözünen maddenin yüzeyde toplanarak yüzeyi kaplaması artar ve bu etki yüzey gerilimini azaltır. Bundan dolayı, PPG 400'e göre daha uzun zincire sahip PPG 1200, yüzey gerilimini daha çok düşürür.

Aynı zincir uzunluklarına sahip PEG 400 ve PPG 400 hidrofilik karakterlerine bakılarak kıyaslandığında daha hidrofilik yapıdaki PEG 400, suda daha fazla çözündüğü için yüzey üzerinde daha az toplanır ve suyun yüzey gerilimini daha az düşürür. Diğer bir deyişle, bu iki maddenin zincir yapıları yüzey geriliminde etkilidir. Dallanmış metil grubu ve fazladan bir C'a sahip PPG 400'ün zincir yapısı, daha az C'a sahip düz zincirli PEG 400'e göre PPG 400'ü daha hidrofobik yaparak yüzey gerilimini daha fazla düşürür.

PDMS, 20.4 mN/m yüzey gerilim değerine sahiptir ve bu düşük yüzey gerilim değeri, ıslatıcılık kabiliyetlerini arttırmaktadır (Chojnowski,2003). Sentezlenen Polieter-b-PDMS-b-Polieter kopolimerleri polidimetilsiloksan grubu ile amfifilik yapı kazanmaktadırlar ve düşük yüzey gerilimine sahip Cl sonlu PDMS zincirine iki uçtan PEG veya PPG bağlanması Cl sonlu PDMS'nin yüzey gerilimi değerini değiştirerek suda çözünürlük özelliği sağlamaktadır. Ayrıca, sentezlenen polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimerlerinin, ilginç bir şekilde suyun yüzey gerilimini herhangi bir polimere bağlı olmayan PPG 400, PPG 1200 ve PEG 400'den daha fazla düşürdüğü belirlendi (Chojnowski,2003).

6.5 Köpük Etkinliği Analizi ve Sonuçları

Polikondenzasyon sonucu sentezlenen köpük kesicilerin köpük etkinlikleri, vinil asetat-köbütül akrilat lateksleri kullanılarak Ross Miles test metodu ile belirlendi. Bu işlem, PPG 400, PPG 1200 ve PEG 400'den elde edilen kopolimerler için tekrarlandı ve değerler Çizelge 6.3'de verildi.

Çizelge 6.3 Köpük yüksekliği sonuçları

	Başlangıç yüksekliği	20 sn. sonra yükseklik	3 dk. sonra yükseklik
Bütül Akrilat-Vinil Asetat Lateks	11.5	28	15
PPG 400-PDMS	11.5	16.5	12
PPG 1200- PDMS	11.5	18.5	12.5
PEG 400-PDMS	11.5	15.5	11.5

Kritik misel konsantrasyonu (CMC), köpük kesicilerin etkinliklerinin belirlenmesinde iyi bir ölçüdür. Yüksek CMC değerine sahip köpük kesiciler, köpük oluşumunu engelleme de daha etkilidirler. Hidrofobik grubun uzun olması gibi yapısal faktörler CMC'yi düşürür ve köpük kesicinin verimini azaltır (Milton,2004). PPG 400-b-PDMS-b-PPG 400 ile PEG 400-b-PDMS-b-PEG 400 kopolimerleri kıyaslandığında, PPG 400, daha hidrofobik karakterde olduğundan dolayı PEG 400'e göre köpük oluşumunu arttırır.

PPG 400-b-PDMS-b-PPG 400 ve PPG 1200-b-PDMS-b-PPG 1200 kopolimerleri kıyaslandıklarında ise, hidrokarbon zinciri daha uzun olan PPG 1200, CMC'yi daha çok düşürdüğünden dolayı köpük yüksekliğini arttırmıştır(Çizelge 6.3).

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

1. Cl sonlu PDMS ile –OH sonlu polieterlerin polikondenzasyon reaksiyonları sonucu polieter-b-PDMS-b-polieter kopolimerleri sentezlendi.
2. Farklı zincir yapısında ve farklı zincir uzunluğunda polieterler kullanıldığında en etkin polikondenzasyon reaksiyonun PPG 400 ile Cl sonlu PDMS arasında gerçekleştiği belirlendi.
3. PPG 400, PPG 1200 ve PEG 400 gibi farklı yapıdaki polieterler kullanılarak sentezlenen kopolimerlerden PPG 1200-b-PDMS-PPG 1200 kopolimerinin suyun yüzey gerilimini en çok düşürdüğü belirlendi.
4. Köpük kesici olarak sentezlenen bu üç farklı yüzey aktif maddeden PEG 400-b-PDMS-PEG 400 kopolimerinin en etkin köpük kesme özelliğine sahip olduğu saptandı.

KAYNAKLAR

- Antonsen, D.H., Springer D.B., (1969), Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 13, 753-765
- Baykut, S., Biran M., (1986), Yüzey Aktif Maddeler Fizikokimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul,
- Baysal, B., (1994), Yüzey Aktif Maddeler,
- Bikerman, J. J. , (1958), "Surface Chemistry", New York.
- Boileau, S., Boury B., Gonachaud F., (2008), Silicon Based Polymers, 18, 477,
- Caskey, J. A., W. B. Barlage, (1972), J. Colloid Interface Sci., 41, 52.
- Chojnowski, J., Cypryk M., Kurjata J., (2003), Prog. Polym. Sci., 28, 691-728,
- Chung, D.W., Kim T. G., (2007), Journal of Industrial Engineering and Chemistry 13, 4:571-577,
- Davies, J. T., E. K. Rideal, (1963), Interfacial Phenomena, 408, New York.
- Dreger, E. E., G. I. Keim, G. D. Miles, L. Shedlovsky, J. Ross, (1944), Ind. Eng. Chem., 36: 610.
- Erbil, H.Y., (2000) "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers", CRC Press, Boca Raton,.
- Ewers, W. E., K. L. Sutherland, (1952), Aust. J. Sci. Res., A5, 697.
- Gibbs, J.W., (1878), Trans. Conn. Acad. 3, 343,.
- Gray, F. W., J. F. Gerecht, I. J. Krems, (1955), J. Org. Chem., 20:511.
- Gray, F. W., I. J. Krems, J. F. Gerecht, (1965), J. Am. Oil Chem. Soc. 42:998.
- Griffin, W. C., (1949), J. Soc. Cosmet. Chem., 1, 311,
- Jutzi P., Schubert U., (2003), Silicon Chemistry, 34, 439-448,
- Liu, H.J., Lin L.H., Chen K. M., (2003), Journal of Applied Polymer Science 88, 1236-1241.
- Lunkenheimer, K. K. Malysa, (2003), J. Surfactants Detgts. 6, 69.
- Marangoni, G., (1872) Il Nuovo Cimento 2, 239.
- Mark, H. F., (2004), Enclopedia of Polymer Science and Technology, 11, 766,
- Mark, H. F., (2004), Enclopedia of Polymer Science and Technology, 7, 625-639,

- Milton, J. Rosen, (2004), *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons,
- Patist, A., V. Chhabra, R. Pagidipati, D. O. Shah, (1997), *Langmuir* 13, 432.
- Princen, H. M., E. D. Goddard, (1972), *J. Colloid Interface Sci.* 38, 523.
- Princen, H. M., J. Th. G. Overbeek, S. G. Mason, (1967), *J. Colloid Interface Sci.* 24, 125.
- Rosen, M. J., (1967), *J. Colloid Interface Sci.* 24, 279.
- Rosen, M. J., D. Friedman, M. Gross, (1964), *J. Phys. Chem.* 68, 3219.
- Rosen, M. J., J. Solash, (1969), *J. Am. Oil Chem. Soc.* 46, 399.
- Rosen, M. J., Z. H. Zhu, (1988), *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65, 663.
- Rosen, M. J., X. Y. Hua, and Z. H. Zhu, (1991), *Surfactants in Solution*, 2, 315.
- Ross, J., G. D. Miles, (1953), *Am. Soc. for Testing Materials, Method D1173-53*, Philadelphia.
- Rutnakornpituk, M., Ngamdee P., (2006), *Polymer* 47, 7909-7917,
- Stickler, M., Rhein T., (1993), *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 21, 473-486
- Tharwat, F. T., (2005), *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley.
- Zhang, Y.X., Li W. H., Dai J. B., (2008), *Chinese Chemical Letters* 19, 1209-1211.

ELEKTRONİK (İNTERNET) KAYNAKLARI

- [1] [http:// www. concise.britannica.com](http://www.concise.britannica.com)
- [2] [http:// www.en.wikipedia.org/wiki/Emulsionpolymerization](http://www.en.wikipedia.org/wiki/Emulsionpolymerization)
- [3] [http:// www.web.utk.edu](http://www.web.utk.edu)
- [4] [http:// www.resins.com/resins/eu](http://www.resins.com/resins/eu)
- [5] [http:// www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)
- [6] [http:// www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch06/fina](http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch06/fina)
- [7] [http:// www4.basf.com/businesses/chemicals](http://www4.basf.com/businesses/chemicals)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 06.05.1984

Doğum yeri İstanbul

Lise 1999-2002 Özel Marmara Lisesi

Lisans 2002-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Lisans Bölümü

Yüksek Lisans 2006-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

Çalıştığı kurumlar

2007-2008 Sarchem Deri Kimyasalları A.Ş.