

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**HİBRİT NANOPARTİKÜLLERİN
MİNİEMÜLSİYON POLİMERİZASYONU İLE
ÜRETİLMESİNİN İNCELENMESİ**

Özge ÖZCAN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şebnem TAVMAN

İkinci Danışman: Prof. Dr. –Ing. Heike P. SCHUCHMANN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 614.02.00



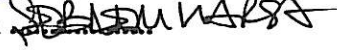
Sunuş Tarihi : 19.10.2011

Bornova-İZMİR

2011

Özge Özcan tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “HİBRİT NANOPARTİKÜLLERİN MİNİEMÜLSİYON POLİMERİZASYONU İLE ÜRETİLMESİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 19.10.2011 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

		<u>İmza</u>
Jüri Başkanı	: Prof. Dr. Şebnem TAVMAN 
Raportör Üye	: Doç. Dr. Filiz İÇİER 
Üye	: Prof. Dr. Şebnem TELLİOĞLU HARSA 

ÖZET**HİBRİT NANOPARTİKÜLLERİN MİNİEMÜLSİYON
POLİMERİZASYONU İLE ÜRETİLMESİNİN İNCELENMESİ**

ÖZCAN, Özge

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şebnem TAVMAN¹İkinci Danışmanı: Prof Dr. Heike P. SCHUCHMANN²

Ekim 2011, 91 Sayfa

Bu tez çalışmasında hibrit nanopartiküllerin miniemülsiyon polimerizasyonu ile üretimi incelenmiştir. İyonik olmayan emülgatör Lutensol AT 50 (BASF, SE Germany) kullanımında Metilmetakrilat miniemülsiyonlarının miniemülsiyon polimerizasyonu için kabul edilen emülgatör konsantrasyonu ve farklı oranlarda monomer faza eklenen hidrofobize edilmiş silisyum dioksit nanopartiküllerinin miniemülsiyon polimerizasyon rejimi incelenmiştir. Model sistem olarak ZnO ve FeO nanopartiküllerinin doğrudan monomer damlacıkları içerisine çöktürülmesi incelenmiştir. Bu incelemeler ayrıca gıda alanında farklı kimyasal ve yüzey özelliklerine sahip biyoaktif ve antimikrobiyal aktiviteye sahip komponentlerin ekapsülasyonunun iyileştirilmesini mümkün kılacaktır.

Saf monomer damlacıklarının miniemülsiyon polimerizasyon rejimi, Lutensol AT 50'nin kapladığı sadece belli bir yüzey alanında gözlenmiştir. Setiltrimetilamonyumklorit ile hidrofobize edilmiş silika nanopartiküllerinin enkapsülasyonu, sadece % 1 yükleme oranında, Metakrilik asit 3 trimetoksilan ile hidrofobize edilmiş silika nanopartikülleri ise % 10 ve % 20 oranlarında miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde başarılı bir şekilde polimer matriksine hapsedilmişlerdir. ZnO ve FeO nanopartiküllerinin doğrudan dispers faz içerisine çöktürülmesinin ileriki çalışmalarda geliştirilmesi gerekmektedir.

Anahtar Sözcükler: Miniemülsiyon; ultrason; emülsiyon stabilizasyonu; nanopartikül; emülgatörler; enkapsülasyon; emülsiyon polimerizasyonu.

¹ Gıda Mühendisliği, Ege Üniversitesi, İzmir

²Institute for Process Engineering in Life Sciences, Section I: Food Process Engineering, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe

ABSTRACT**INVESTIGATION ON THE PRODUCTION OF HYBRID
NANOPARTICLES VIA MINIEMULSION POLYMERISATION**

ÖZCAN, Özge

Msc in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Şebnem TAVMAN¹Co-Supervisor: Prof Dr. –Ing. Heike P. SCHUCHMANN²

October 2011, 91 Pages

In this thesis the production of hybrid nanoparticles via miniemulsion polymerization was investigated. The surfactant concentration applicable for the miniemulsion polymerization of Methylmethacrylate miniemulsion for the non-ionic surfactant Lutensol AT 50 (BASF SE, Germany) was investigated. The hydrophobized silicium dioxide nanoparticles at different concentrations were added to the monomer phase and the surfactant concentration in which a miniemulsion polymerization regime is valid was evaluated. Further on e new approach for the production of hybrid nanoparticles, the precipitation of the ZnO and FeO nanoparticles directly into monomer droplets was investigated. In the field of food, these investigations can enable to improve encapsulation of bioactive and antimicrobial compounds with different chemical and surface properties.

It was observed that the miniemulsion polymerization regime of pure monomer droplets is valid just at one specified surface area occupied by one Lutensol AT 50 molecule independently of droplet size. The encapsulation of SiO₂ nanoparticles hydrophobized with Cethyltrimethylammoniumchlorid in miniemulsion polymerization regime could only be achieved at 1 % loading rate. SiO₂ nanoparticles hydrophobized with Methacrylsäuretrimethoxysilane were successfully incorporated into the polymer matrices in miniemulsion polymerization regime at particle concentration up to 20 %. The precipitation of ZnO and FeO nanoparticles directly into dispersed phase has to be improved in further work.

Keywords: Miniemulsion; ultrasound; stabilization of emulsion; nanoparticle; surfactants; encapsulation; emulsion polymerization.

¹ Gıda Mühendisliği, Ege Üniversitesi, İzmir

²Institute for Process Engineering in Life Sciences, Section I: Food Process Engineering, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe

TEŞEKKÜR

İlk olarak bu tez çalışmamı Almanya Karlsruhe Üniversitesi'nde yapmamda büyük desteklerinden dolayı ve değerli görüşleri ile bana yol gösteren hocam Sayın Prof. Dr. Şebnem TAVMAN'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Karlsruhe Üniversitesi Gıda Mühendisliği enstitüsünde bu çalışma olanağını bana vererek değerli görüş ve desteğini esirgemediği için Sayın Prof. Dr. –Ing. Heike P. SCHUCHMANN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen, çalışma azmi ve morali aşıl原因an, bilgiye ulaşmamda her zaman bana bir kaynak, yol gösterici olan ve tartışma ortamı sağladıkları için Karlsruhe Üniversitesi Gıda Mühendisliği enstitüsündeki danışmanlarım Dipl. –Ing. Marion WINKELMANN'a ve Dipl. -Wi. –Ing. Lena HECHT'e çok teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca beni maddi manevi her şekilde destekleyen, motive eden aileme bana olan inançları ve güvenleri için yürekten teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	5
2.1 Emülsiyonlar.....	5
2.2 Emülsiyonların Stabilitesi.....	7
2.2.1 Koalesens.....	10
2.2.2 Ostwald Damlacık Büyümesi.....	12
2.2.3 Emülgatörler.....	13
2.2.4 Sauter Çapı.....	18
2.3 Emülsifikasyon.....	19
2.3.1 Yüksek Basınç Homojenizatörleri.....	20

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.2 Ultrason.....	22
2.4 Miniemülsiyonların Özellikleri.....	25
2.5 Miniemülsiyon Polimerizasyonu.....	26
2.5.1 Makro-, Mini- ve Mikroemülsiyon Polimerizasyonu Arasındaki Farklılıklar.....	27
2.5.2 Miniemülsiyonların Polimerizasyonu ile Nanopartiküllerin Enkapsülasyonu.....	29
2.5.3 Partikül Nükleasyon Mekanizmaları.....	32
2.5.3.1 Misel Nükleasyonu.....	32
2.5.3.2 Homojen Nükleasyon.....	33
2.5.3.3 Damlacık Nükleasyonu.....	34
2.6 Miniemülsiyonlar ile İlgili Gıda Alanında Yapılan Çalışmalar.....	35
2.7 Miniemülsiyon Polimerizasyon Tekniği ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	37
3. MATERYAL VE METOT.....	40
3.1 Miniemülsiyonların Hazırlanması.....	40
3.1.1 Saf Monomer Damlacıklı Miniemülsiyonun Hazırlanması.....	40
3.1.2 Farklı Yüzey Kaplamalı SiO ₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyonu.....	42

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.3 Metal Oksit Nanopartiküllerinin Çöktürülmesi.....	44
3.2 Ölçüm Metotları.....	47
3.2.1 Partikül Boyut Dağılımının Belirlenmesi.....	48
3.2.2 Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM).....	50
3.2.3 Ara Yüzey Geriliminin Ölçümü (PAT).....	50
3.2.4 Monomer Dönüşümünün Belirlenmesi.....	51
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	53
4.1 Lutensol AT 50'nin Kritik Misel Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	53
4.2 Partikül Yükleme Yapılmadan Polimerizasyon Sırasında Miniemülsiyonların Stabilizasyonu.....	54
4.3 Miniemülsiyon Polimerizasyon ile SiO ₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyonu.....	58
4.3.1 CTMA-Cl ile Hidrofobize Edilmiş SiO ₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyonu.....	59
4.3.2 Lutensol AT 50 Kullanarak MPS ile Hidrofobize edilmiş SiO ₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyonu.....	62
4.3.3 SDS Kullanarak MPS ile Hidrofobize edilmiş SiO ₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyonu.....	65

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.4 Metal Oksit Nanopartiküllerinin Monomer Damlacıkları İçerisine Çöktürülmesi.....	66
5. SONUÇLAR.....	71
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	83
EKLER	
Ek 1. Saf monomer damlacıklarının miniemülsiyon polimerizasyon rejimi incelemesinin sonuç değerleri	
Ek 2. CTMA-Cl ve MPS ile hidrofobize edilmiş monomer damlacıklarının Lutensol AT 50 ile miniemülsiyon polimerizasyon rejimi incelemesinin sonuç değerleri	
Ek 3. MPS ile hidrofobize edilmiş monomer damlacıklarının SDS ile miniemülsiyon polimerizasyon rejimi incelemesinin sonuç değerleri	
Ek 4. %20 iç faz oranında stabilize edilen örneğin polimerizasyondan önceki, metal sülfat çözeltisi katıldıktan sonraki ve polimerizasyondan sonraki boyut dağılımı	
Ek 5. Damlacık Profil Tensiyometresi	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Çekirdek-Kabuk Nanopartikülü.....	3
2.1 Klasik Emülsiyonların Şematik Gösterimi.....	5
2.2 Ara ve Son Ürün Emülsiyonlar.....	6
2.3 Emülsiyonların Stabilizesini Bozan Mekanizmalar.....	9
2.4 Koalesens Oluşumunun Şematik Olarak Gösterimi.....	11
2.5 Emülgatör Molekülü.....	13
2.6 Emülsiyonların Emülgatör Kullanımı ile Stabilizasyonu.....	14
2.7 Emülgatörlerin HLB Değerlerine göre Sınıflandırılması.....	15
2.8 Sınır Yüzey Geriliminin Emülgatör Miktarına göre Değişimi.....	18
2.9 Emülsiyon Hazırlama Aşamaları.....	20
2.10 Yüksek Basınç Homojenizatörünün Şematik olarak Gösterimi.....	21
2.11 Farklı Geometrilere Yüksek Basınç Homojenizatörleri.....	21
2.12 Lokal Basınca Bağlı Kaviteasyon Baloncuklarının Oluşumu.....	24
2.13 Emülsiyon (A) ve Miniemülsiyon (B) Polimerizasyonunun Karşılaştırılması.....	29
2.14 Polimerizasyon Mekanizması.....	31
2.15 Nükleasyon Mekanizmalarının Şematik olarak Gösterimi.....	32

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.16 Misel Nükleasyonunun Şematik olarak Gösterimi.....	33
2.17 Homojen Nükleasyonunun Şematik olarak Gösterimi.....	34
2.18 Damlacık Nükleasyonunun Şematik olarak Gösterimi.....	35
3.1 Miniemülsiyon Hazırlanmasının Şematik Gösterimi.....	41
3.2 SiO ₂ Partiküllerinin Hidrofobizasyonu.....	43
3.3 CTMA-Cl ile Hidrofobize edilmiş Silika Partikülü.....	44
3.4 MPS ile Hidrofobize edilmiş Silika Partikülü.....	44
3.5 Metal Oksit Çöktürme İşlemi.....	46
3.6 Nanotrac Çalışma Prensibi.....	48
3.7 Işığın Yoğunluğunda Zamana Bağlı Dalgalanmalar.....	49
3.8 Nanotrac ile Boyut Ölçümü.....	50
3.9 Profil Analiz Tensiyometresinin Çalışma Prensibi.....	51
4.1 Yüzey Geriliminin Lutensol At 50 Emülgatör Konsantrasyonuna bağlı Değişimi.....	54
4.2 Parçacık Boyutunun Polimerizasyon Öncesi ve Sonrası Emülgatör Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	55
4.3 Partikül Boyutundaki Değişimin Lutensol AT 50 Molekülünün Kapladığı Alanla İlişkisi.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.4 % 1 CTMA-Cl Yüklenmiş Emülsiyonun Partikül Boyutundaki Değişimle Emülgatör Konsantrasyonu Arasındaki İlişki.....	60
4.5 % 1 ve % 5 Oranlarında CTMA-Cl Yüklenmiş Emülsiyonların Partikül Boyutundaki Değişimin Lutensol AT 50 Molekülünün Kapladığı Alanla İlişkisi.....	61
4.6 % 10 ve % 20 MPS Yüklenmiş Emülsiyonun Partikül Boyutundaki Değişimle Emülgatör Konsantrasyonu Arasındaki İlişki.....	62
4.7 % 10, %20 ve % 30 oranlarında MPS yüklenmiş emülsiyonların partikül boyutundaki değişimin Lutensol AT 50 molekülünün kapladığı alanla ilişkisi.....	63
4.8 Lutensol AT 50 Kullanımında % 20 Oranında MPS-SiO ₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyon TEM Fotoğrafı.....	64
4.9 % 20 Oranında MPS Yüklenmiş Emülsiyonların Partikül Boyutundaki Değişimin SDS molekülünün kapladığı alanla ilişkisi.....	65
4.10 SDS Kullanımında %20 oranında enkapsüle edilen MPS-SiO ₂ nanopartiküllerinin TEM fotoğrafı.....	66
4.11 Tween 80-V59-Oleyilamin ve FeSO ₄ İçeren Örneğin TEM Fotoğrafı....	67
4.12 %10 Dispers fazda V601 Başlatıcı ile Çöktürme Örneklerinin TEM Fotoğrafları.....	69
4.13 % 10 Dispers Fazda AIBN Başlatıcı ile Çöktürme Örneklerinin TEM Fotoğrafları.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Metal Oksit Çöktürülmesi Deneylerinde kullanılan Emülgatörler.....	47
4.1 Monomerden Polimer-Dönüşümünün Polimerizsyon Başlatıcı ile Değişimi, $\Phi = \%10$	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
W	İş
A	Sınır yüzey alanı
γ	Sınır yüzey gerilimi
V_s	Dispers faz damlacıklarının hızı
a	Dispers faz damlacıklarının çapı
ρ_D	Dispers faz damlacıklarının yoğunluğu
ρ_s	Sürekli faz damlacıklarının yoğunluğu
η	Viskozite
g	Yer çekimi ivmesi
r	Damlacık yarıçapı
$P_{Laplace}$	Laplace Basıncı
x_0	Yer değişim genliği
f	Frekans
v_0	Partikülün maksimum hızı
t	Zaman
P_A	Basınç Genliği

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Φ	Dispers faz oranı
$M_{Emü}$	Emülgatör mol kütlesi
$x_{3,2}$	Sauter Çapı
ρ	Metilmetakrilatın yoğunluğu
$C_{Emü}$	Emülgatör konsantrasyonu
N_A	Avogadro sayısı
K	Düzeltilme faktörü
S_v	Dispers fazın hacimsel yüzey alanı
$q_2(x)$	Damlacık çapının yüzey alanı yoğunluk dağılımı
x	Damlacık çapı
d_{min}	Toplamdaki en küçük damlacık çapı
d_{max}	Toplamdaki en büyük damlacık çapı
D	Difüzyon hızı
k_B	Boltzmann Sabiti
T	Sıcaklık
D	Partikül çapı
ΔP	Ara yüzeydeki basınç farkı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklamalar</u>
R	Eğrilik yarıçapı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
BASF	Baden Aniline and Soda Factory
CA	Setil Alkol
CTMA-Cl	Setiltrimetilamonyumklorit
KMK	Kritik Misel Konsantrasyonu
MMA	Metilmetakrilat
MPS	Metakrilik asit 3 trimetoksilan
SDS	Sodyum dodesil sülfat
PS	Polistiren

1. GİRİŞ

Geleceğe yön verecek teknoloji olarak görülen nanoteknoloji, ülkeler için stratejik önem taşımaya başlamasıyla gelişmiş ülkeler öncelikli alanlarını belirleyip çalışma ve eğitim programlarını bu yönde geliştirmektedirler.

Nanoteknoloji, maddeleri atom veya molekül boyutunda (yaklaşık 1-100 nm boyutlarında) değiştirilmesi ve kontrolünün sağlanması sonucunda yeni yapı, cihaz ve sistemlerin dizaynı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulamaları olarak tanımlanan bir bilim dalıdır (Great Britain: Parliament: House of Lords, 2010). Malzemenin büyüklüğü nanometre ölçütlerine inince kuantum davranışlar, bilinen klasik davranışların yerini almakta, fiziksel özellikleri kesikli bir değişim göstermeye başlamaktadır. Kimyasal ve fiziksel özellikler, yapının büyüklüğüne ve atom yapısının ayrıntılarına, dışarıdan sisteme bağlanan yabancı bir atomun cinsine ve yerine bağlı olarak nano malzeme, çok farklı ve olağanüstü davranışlar sergilemektedir. Bu boyutlarda, yeni uygulamalar bu benzersiz fenomen ile mümkün olabilmektedir (Çıracı, 2006). Nano sözcüğü bir fiziksel büyüklüğün milyarda birine denk gelen bir boyut birimidir. Bir kağıdın yaklaşık 100.000 nanometre kalınlıkta olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılabilir (Great Britain: Parliament: House of Lords, 2010).

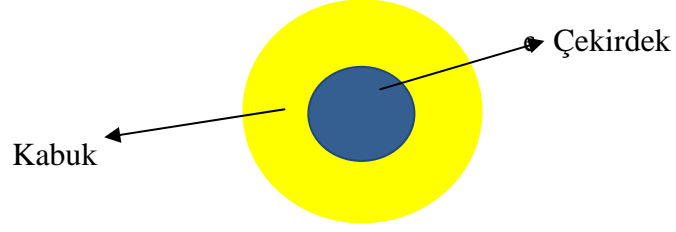
Nanoteknoloji, kozmetik, kimya, ilaç, boya ve kaplama, tekstil ve elektronik gibi çok farklı endüstri dallarında kullanılmaktadır. Aynı zamanda nanoteknoloji gıda endüstrisinde de üretimden, prosesten, paketlenmeden, transferden, depolamadan yenilikçi gıda ambalaj üretimi ve yeni tat ve tekstür geliştirilmesine kadar devrim niteliği taşıyacak uygulamalar vaat etmektedir (Chaudry et al., 2010).

Nano boyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Küçük partikül büyüklükleri ve ekstrem büyük yüzey alanına sahip olmaları sebebiyle nanopartiküller diğer makroskopik ürünlerden farklı özellikler sergilemektedirler. Nanopartikül sentezi, sergiledikleri

olağandışı özellikler sebebiyle yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler ile birlikte süper-iletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis aletleri gibi birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasının yolunu açmıştır (Gürmen ve Ebin, 2009).

Nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzlü gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen özelliklere sahip nanopartiküller üretilebilmektedir (Liveri, 2006). Ayrıca üstün özelliklere sahip nano boyuttaki partiküller endüstride kıvam artırıcı ajanlar, ısı transferi akışkanları, güneş kremleri, serbest akış ajanları, püskürtmeli kurutucuda kurutulmuş gıdalar, boyalar ve ilaçlar olarak kullanılmaktadır (Emin, 2007).

Nanopartiküllerin üretilmesinde genel olarak iki farklı yöntem vardır. Bunlar, büyük partiküllerin küçük boyutlara parçalanmasını içeren yukarıdan aşağıya “Top Down” metodu ve kimyasal reaksiyon veya nükleasyon prosesleriyle nanopartiküllerin oluşturulmasını içeren aşağıdan yukarıya “Bottom Up” metodudur (Winkelmann and Schuchmann, 2011). Bu metotlarda nanopartikül oluşumunun başlatılması ve kontrolü zordur. Her iki yaklaşımda da nanopartiküllerin aglomerasyonunun engellenmesi önemli rol oynamaktadır. Nanopartiküllerin aglomerasyonunun engellenmesi ve dış etkenlerden korunması için enkapsülasyon işlemi uygulanmaktadır (Gürmen ve Ebin, 2009). Nanopartikül kapsülasyonu, nanopartiküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini geliştirmede anahtar bir metottur (Hong et al., 2006). Enkapsüle edilmiş nanopartiküller, literatürde hibrit partiküller veyahut çekirdek-kabuk nanopartikülleri olarak da geçmektedirler. Gıda alanında biyoaktif ve antimikrobiyal aktiviteye sahip komponentlerin enkapsüle edilmesiyle fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilebilmektedir. Nanopartiküllerin polimer kabuk içerisine enkapsülasyonunda miniemülsiyon polimerizasyonu çok avantajlı bir prosestir (Hecht et al., 2011). Çekirdek-kabuk nanopartikülü şematik olarak şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Çekirdek-Kabuk Nanopartikülü

Miniemülsiyon polimerizasyonu, 50-500 nm büyüklüğünde stabil ve homojen damlacık üretilmesini mümkün kılmaktadır (Landfester, 2001). Miniemülsiyon polimerizasyonunda reaksiyon süresince damlacık büyümesi kontrol edilebilmekte ve damlacık karakteri değişmemektedir (Winkelmann and Schuchmann, 2011). Bu özellikler sadece ideal miniemülsiyon oluşturulduğunda yani sistem miniemülsiyon rejiminde olduğu zaman elde edilmektedir. Bu yüzden miniemülsiyon rejiminde çalışmak diğer emülsiyon çeşitlerine kıyasla büyük avantajlar sağlamaktadır.

Nanopartiküllerin polimer bir kabuk içerisine çöktürülmesinde veya kapsülasyonunda, çöktürülecek olan materyalin sürekli fazda çözünür olması kapsülasyonu engelleyici bir durumdur. Bu yüzden çöktürülecek nanopartiküllerin ek bir işleme tabi tutulması gerekmektedir. Örneğin hidrofilik nanopartikülün hidrofobik damlacıklar içerisine çöktürülebilmesi için bu nanopartikülün önce hidrofobize edilmesi gerekmektedir (Forcada and Ramos, 2010) ve sonrasında hidrofobize edilmiş nanopartiküllerin saflaştırılması gerekmektedir (Winkelmann and Schuchmann, 2011). Bu zahmetli ve maliyetli bir işlemdir. Bu sebeple, bu çalışmada model sistem olarak metal oksit nanopartiküllerinin hidrofobizasyonuna gerek duyulmadan direk olarak dispers faz içerisine miniemülsiyon polimerizasyon tekniği ile çöktürülmesi ve stabilizasyonu incelenmiştir. Metal oksit olarak çinko oksit (ZnO) ve demir oksit (FeO) nanopartikülleri kullanılmıştır. Nano boyutta ZnO güneş panelleri, gaz sensörleri, kimyasal absorbant, elektriksel ve optik cihazların üretiminde ve ultraviyole (UV) ışık absorbantı olarak kullanılmaktadır (Hong et al., 2006). UV absorblanması gıda ürünlerinin bozulmasını engellemede ve ürünün raf ömrünü uzatmada önemli

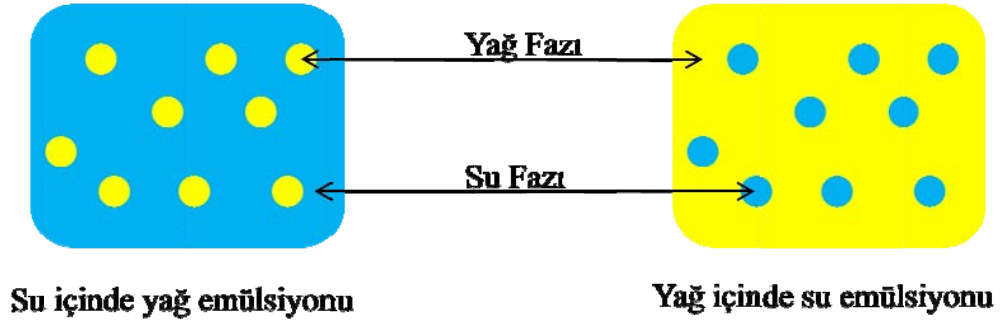
bir husustur. Kimyasal UV absorbantlarının ZnO nanopartikülleriyle yer değiştirmesi sonucu ürün stabilitesi ve UV koruması sağlanmaktadır. Uzman nanoteknoloji araştırmacıları ZnO nanopartiküllerinin mikroorganizmalar üzerine öldürücü etkisi olduğunu da rapor etmişlerdir (Patton, 2006).

Çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin üretiminde rastlanan bir diğer sorun ise çekirdek nanopartiküllerinin istenen düzeyde kaplanamaması veyahut kapsülasyonun homojen gerçekteşmemesi sonucu bazı polimer partiküllerinin içerisinin boş kalmasıdır. Bu sorunlar ideal miniemülsiyon koşullarında çalışıldığında ortadan kaldırılabilir. Miniemülsiyon rejim incelemesi literatürde çok sık kullanılan bir emülgatör olan SDS için Hecht ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılmıştır. Bu sebeple bu çalışmada, aynı rejim karakterinin iyonik olmayan bir emülgatör için saf ve yükleme yapılmış metilmetakrilat için geçerli olup olmadığını araştırmak amaçlanmıştır. Yükleme yapılmış monomerlerin miniemülsiyon polimerizasyon rejiminin incelenmesinde setiltrimetilamonyumklorit (CTMA-Cl) ve Metakrilik asit 3 trimetoksilan (MPS) ile hidrofobize edilmiş silika nanopartikülleri kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Emülsiyonlar

Emülsiyonlar, birbirleriyle karışmayan en az iki sıvıdan birinin diğeri içinde bir emülgatör yardımı ile damlacıklar halinde dağılması ile oluşan, homojen görünümlü heterojen dispers sistemlerdir (Gönül, 2000) (Şekil 2.1). Bu sistemler bir hidrofilik bir de lipofilik iki fazdan oluşmaktadır. Bu fazlar, iç ve dış faz olarak tanımlanmaktadır. Dış faz, aynı zamanda sürekli faz olarak da adlandırılabilir (Erdal). Sürekli fazlarına göre emülsiyonlar, klasik emülsiyon tipi olan su içinde yağ (Y/S), yağ içinde su (S/Y) ve çoklu emülsiyonlar olmak üzere 3 gruba ayrılırlar. Çok fazlı emülsiyonlar aynı anda her iki emülsiyon tipini bir arada bulunduran sistemlerdir ve su/yağ/su ve yağ/su/yağ olmak üzere iki tipi vardır (Gönül, 2000).



Şekil 2.1 Klasik emülsiyonların şematik gösterimi

Emülsiyonlar ara ya da son ürün olarak petrolden kozmetiğe eczacılıktan gıdaya çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Schuchmann, 2008) (Şekil 2.2).

Şekil 2.2 Ara ve son ürün Emülsiyonlar (Schuchmann,2008)

Arzu edilen kullanım ve uygulama özelliklerini elde etmek için, hemen hemen yukarıda verilen tüm ürün yelpazesinde emülsiyonların mikro yapısı hedeflendiği şekilde hazırlanmak zorundadır (Schuchmann, 2008).

Emülsiyonların hazırlanmasında iç fazı, sürekli faz içerisine disperse edebilmek için sınır yüzey alanı artırılmalıdır. Yüzey alanı yaratılabilmesi için:

$$W = A.\gamma \quad (1)$$

(W: İş, A: Sınır yüzey alanı ve γ : Sınır yüzey gerilimi)

Eşitlik 1'deki kadar iş yapılması gerekmektedir. Bu iş sisteme mekanik enerji verilerek gerçekleştirilir. Mekanik enerji, küçük miktarlarda ultrason, büyük miktarlarda yüksek basınç homojenizatörleri kullanılarak verilmektedir (Bkz 2.2.1 ve 2.2.2). Emülsiyeye olacak fazlar arasındaki sınır yüzey gerilimi ne kadar küçük olursa o kadar az iş yapılır (Landfester, 2001). Bu sebeple emülsiyon oluşturulurken yüzey gerilimini azaltıcı emülgatörler kullanılmaktadır.

Emülsiyon elde etmek amacıyla uygulanan mekanik işlem sonucunda damlacık boyutları küçülmekte ve iki faz arasındaki sınır yüzey alanı artmaktadır. Damlacık boyutu küçüldükçe damlacık içerisindeki Laplace basıncı artmakta ve damlacık dışındaki ozmotik basıncın üzerinde bir değere ulaşmaktadır. Sisteme boyut küçültme işlemi esnasında verilen enerji sistemde birikmektedir. Yani sistemin Gibbs serbest enerjisi artmaktadır. Bu enerji birikimi de emülsiyonu kararsız hale getirmektedir (Tesch, 2002).

Dispers faz içerisindeki damlacık boyutuna göre emülsiyonlar üçe ayrılmaktadır: Makroemülsiyonlar, Miniemülsiyonlar ve Mikroemülsiyonlar. 1-10 µm aralığında damlacık boyutuna sahip emülsiyonlar makroemülsiyonlar, 50-500 nm aralığında damlacık boyutuna sahip emülsiyonlar miniemülsiyonlar ve 5-50 nm aralığında damlacık boyutuna sahip emülsiyonlar mikroemülsiyonlar olarak adlandırılmaktadır (Schork et al., 2005). Bu emülsiyon çeşitleri damlacık boyutlarının farklı olmasının yanı sıra hazırlanma yöntemleri, nükleasyon mekanizmaları ve termodinamik stabilizasyon açısından da farklılıklar göstermektedirler (Bkz. Makro-, Mini- ve Mikroemülsiyon Polimerizasyonu Arasındaki Farklılıklar).

2.2 Emülsiyonların Stabilitesi

Emülsiyonlar termodinamik bakımdan kararsız sistemlerdir (Schuchman, 2004). Çünkü emülsiyonlar elde edilirken sınır yüzey alanını artırmak amacıyla sisteme mekanik enerji uygulanır. Bu işlem sonucunda sistemde serbest enerji birikimi meydana gelir. Termodinamik olarak sistemler, her zaman en az serbest enerji barındıran durumda bulunmak isterler (Tesch, 2002). Sistem daha kararlı hale geçme isteğinde olduğundan bu serbest enerji, damlacıkların büyümesine ve emülsiyonların stabilizasyonunun kırılmasına neden olmaktadır. Bu sebeple emülsiyonlar stabilize edilmelidir. Emülsiyon stabilitesini, dispers faz oranı, sürekli faz viskozitesi, damlacık boyutu, fazlar arası yoğunluk farkı, kullanılan emülgatör çeşidi ve miktarı etkilemektedir (Erdal; Landfester et al., 2003).

Emülsiyonların stabilizasyonu, 3 ana başlık altında incelenebilir. Emülsiyonların uzun süre stabil kalabilmelerini sağlamak için kimyasal,

mikrobiyolojik ve fiziksel olarak kararlı hale getirilmelidirler. Kimyasal stabilizasyon bir emülsiyonun kimyasal reaksiyonlara karşı gösterdiği kararlılıktır. Mikrobiyolojik stabilizasyon ise mikroorganizmalara karşı emülsiyonu kararlı hale getirmektir. Mikrobiyolojik stabilizasyon, ısı uygulamaları (pastörizasyon, sterilizasyon), pH değerinin düşürülmesi, su aktivitesinin azaltılması veya koruyucu madde katılması ile sağlanabilmektedir. Eğer bir emülsiyonun damlacık boyut dağılımı zaman ve yerden bağımsız ise o emülsiyon fiziksel olarak stabildir (Badolato et al.). Bu çalışmada önemli olan miniemülsiyonların fiziksel stabilizasyonunu sağlamaktır.

Stabilizasyonun kırılmasına neden olan fiziksel mekanizmalar; çökme, kremalaşma, flokülasyon, faz dönüşümü, koalesens ve Ostwald damlacık büyümesidir (Tadros, 2009) (Şekil 2.3). İki veya daha fazla damlacığın kaynaşması sonucu oluşan koalesens ve moleküler difüzyon sonucu, küçük damlacıkların büyük damlacıklara transferi sonucu meydana gelen Ostwald damlacık büyümesi, stabilizasyonu bozan en önemli mekanizmalardır. Ostwald damlacık büyümesi 2.2.1 başlığı altında, koalesens ise 2.2.2 başlığı altında ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Şekil 2.3 Emülsiyonların stabilizesini bozan mekanizmalar (Tadros, 2009)

Çökme (sedimentasyon), iç fazın yoğunluğunun sürekli fazdan büyük olduğu durumda iç faz damlacıklarının aşağıya doğru göç etmesi olarak tanımlanırken, kremalaşma bu durumun tersine dış fazın yoğunluğunun iç fazdan büyük olduğu durumda iç faz damlacıklarının yukarıya doğru göç etmesidir. Sonuç olarak, biri ilk emülsiyona göre daha kıvamlı, diğeri ise daha az kıvamlı iki ayrı emülsiyon meydana gelmektedir (Erdal). Sedimentasyon Stokes Kanunu ile açıklanmakta olup formülü eşitlik 2’de verilmiştir.

$$V_s = \frac{2a^2(\rho_D - \rho_S)g}{9\eta} \quad (2)$$

V_s : Dispers faz damlacıklarının hızı, a : Dispers faz damlacıklarının çapı, ρ_D : Dispers faz damlacıklarının yoğunluğu, ρ_S : Sürekli faz damlacıklarının yoğunluğu η : Viskozite ve g : Yer çekimi ivmesi.

Stokes kanunu yerçekimi kuvveti altında su içinde küçük partiküllerin yüzmesini ve ayrıca çökme mekanizmasını anlamakta kullanılmaktadır

(Wikipedia, 2011). Stokes Kanununa göre, bir emülsiyonun kararlılığı, sürekli fazın viskozitesi arttıkça ve iç faz damlacık boyutu ile iki faz arasındaki yoğunluk farkı azaldıkça artacaktır. Damlacıkların sedimentasyonu, kremalaşması damlacıklar yeterli düzeyde küçük olduğunda engellenmektedir (Schuchmann, 2004). Eğer partikül boyutu daha büyükse ve iki faz arasındaki yoğunluk farkı da önemli ölçüde büyükse yer çekimi kuvvetinin partiküller üzerindeki etkisi önem kazanır ve partiküllerin sedimentasyonuna sebep olur (Kissa, 1999).

Faz dönüşmesi, sürekli faz ile iç fazın yer değiştirmesidir. Dispers fazın oranındaki değişim faz dönüşümüne sebep olmaktadır (Tesch, 2002). Bu mekanizma, yeterli konsantrasyonda emülgatör kullanılması ile önlenilmekte ayrıca iç faz hacminin toplam emülsiyon hacminin %50'sinden fazla olmaması önerilmektedir.

Flokülasyon, emülsiyonda dağılmış halde bulunan damlacıkların bir araya gelmesi olarak ifade edilmektedir. Geri dönüşümlü ve çoğunlukla kabul edilebilir bir durumdur. Flokülasyon damlacıklar arasında var olan itme kuvvetleri ile engellenebilmektedir (Schuchmann, 2008).

2.2.1 Koalesens

Emülsiyon içerisindeki damlacıklar, konveksiyon, yer çekimi kuvveti ve diğer dış etkenlere altında rastlantısal yönlerden, rastlantısal şiddetlerde gelen birçok kuvvetin etkisi altında hareket etmektedir (Berres, 2010). Van-der-Waals kuvvetleri, elektrostatik, yapısal, sterik ve sürekli fazdaki hidrodinamik kuvvetler, damlacıklar arasındaki moleküller arası karşılıklı etkileşimler olarak tanımlanmaktadır. Bu etkileşimler, koalesensin meydana gelmesinde önemli faktörlerdir (Danner, 2001). Bu kuvvetler etkisinde iki ya da daha fazla damlacık birbirlerine giderek yaklaşır ve koalesens riski ortaya çıkar (Berres, 2010). Damlacıkların birbirine bu şekilde yaklaşması sonucu damlacıklar arasında çok ince bir yüzey alanı filmi kalır. Damlacıklar arasındaki farklı etkileşimler sonucunda aradaki bu film tabakası kaybolur.

Emülsiyon içerisindeki itme ve çekme kuvvetleri aynı oranda etkiliyse, damlacıklar sadece birbirine yapışmalar aradaki yüzey alanı filmi kaybolmaz. Bu durum sadece damlacıkların flokülasyonuna neden olmaktadır. Flokülasyon geri döndürülebilir bir süreçtir. Ancak damlacıklar üzerindeki çekme kuvveti daha baskınsa aradaki yüzey alanı filmi kararsız hale gelerek damlacıklar arasındaki sıvı kaybolur ve film drenajı oluşur. En sonunda aradaki yüzey filmi yırtılarak damlacıklar birleşir ve koalesens meydana gelir. Eğer ki itme kuvvetleri baskınsa, damlacıklar birbirini iterek geri sekerler ve birleşme yani koalesens meydana gelmez (Danner, 2001) (Bkz Şekil 2.4).

Şekil 2.4 Koalesens oluşumunun şematik olarak gösterimi (Danner, 2001)

Koalesens oluşumu yeterli miktarda emülgatör kullanımı ile engellenmektedir. Emülgatör sürekli faz içerisine eklenerek sürekli fazın yüzey gerilimini düşürmektedir (Schuchmann and Schuchmann, 2005). Emülsiyon içerisinde emülgatör kullanılması durumunda Gibbs-Marangoni etkisiyle iki damlacığın birleşmesi zordur (Danner, 2001). Gibbs-Marangoni etkisi, yüzey gerilimi farkından dolayı iki sıvı arasındaki ara-yüzeyde gerçekleşen kütle transferidir. Yüzey gerilimi daha fazla olan sıvı etrafındaki daha düşük yüzey gerilimine sahip sıvıyı kendine doğru daha güçlü çekmektedir. Bunun sonucunda yüzey gerilimi düşük olan sıvıda yüzelebilmektedir (Wikipedia, 2011).

2.2.2 Ostwald Damlacık Büyümesi

Ostwald damlacık büyümesi, emülsiyonda sürekli faz içerisinde dispers halde bulunan küçük damlacıkların zamanla daha büyük damlacıklara doğru difüze olması olarak tanımlanmaktadır. Bu difüzyon sonucunda daha büyük olan damlacıklar daha da büyürler. Bu mekanizmanın oluşmasına neden olan itici kuvvet, farklı boyuttaki damlacıkların sahip olduğu farklı büyüklükteki Laplace basıncıdır (Landfester). Laplace basıncı, kısaca damlacığın iç ve dış basıncı arasındaki fark olarak tanımlanabilir ve eşitlik 3 ile hesaplanabilmektedir (Wikipedia, 2011).

$$P_{\text{Laplace}} = \frac{2\gamma}{r} \quad (3)$$

Eşitlikte r damlacık yarıçapını, γ sınır yüzey gerilimini göstermektedir. Formülden de görüldüğü gibi damlacık yarıçapı küçüldükçe Laplace basıncı artmaktadır. Yüksek Laplace basıncıyla damlacıklardan monomer difüzyonu artar. Sürekli faz üzerinden küçük damlacıklar, daha büyük damlacıklara difüze olurlar. Ostwald damlacık büyümesi, çok küçük boyuttaki damlacıklarda ve iç fazın dış fazda çözünürlüğünün yüksek olduğu durumlarda önemli rol oynamaktadır (Badolato et al.,). Eğer küçük damlacıklar Ostwald mekanizmasına karşı stabilize edilmezlerse kaybolurlar ve ortalama damlacık boyutunda artmaya neden olmaktadır (Mishchuk et al., 1997).

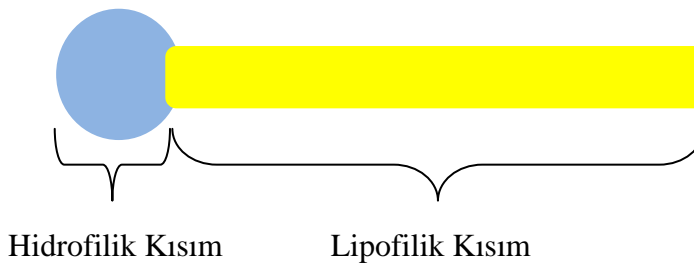
Ostwald damlacık büyümesi, yağ/su emülsiyonlarında hidrofobik ajan, su/yağ emülsiyonlarında lipofobik ajan kullanılması ile bastırılabilir. Bu ajanlar bir damlacıktan diğerine difüze olmazlar ve damlacık içerisinde hapsedilirler. Böylece damlacık içerisindeki ozmotik basınç artırılarak Laplace basıncına karşı koyulmaktadır (Landfester, 2001). Laplace basıncı ile ozmotik basınç arasındaki fark ne kadar küçük olursa, Ostwald damlacık büyümesi o kadar iyi bastırılabilir (Antonietti and Landfester, 2002).

Genellikle hegzadekan gibi uzun alkan zincirleri veya setil alkol gibi uzun alkol zincirleri kullanılmaktadır (Landfester et al, 2003). Davies and Smith çok küçük miktarlarda hegzadekan kullanımının, Ostwald damlacık büyümesi sonucu miniemülsiyonun kırılmasını engellediğini ortaya koymuşlardır (Davies and Smith, 1976).

2.2.3 Emülgatörler

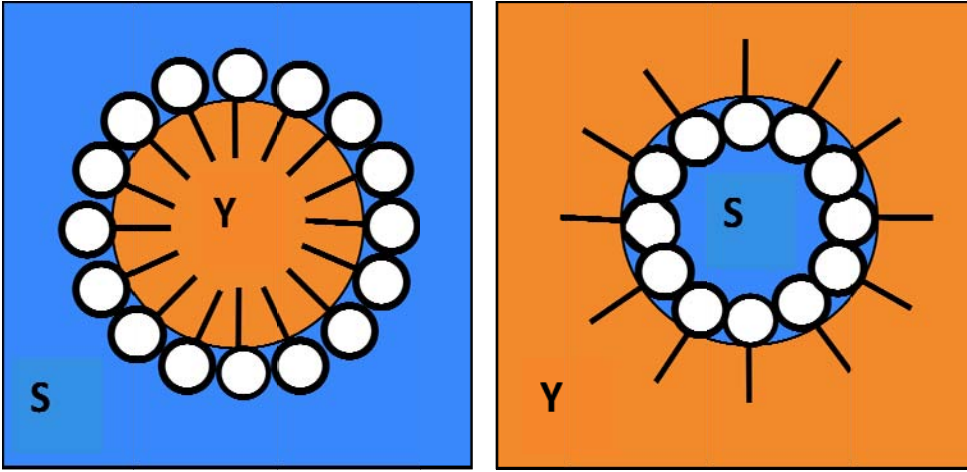
Stabil bir emülsiyon elde etmek için boyut küçültme işleminden sonra yeni oluşan sınır yüzeyler hemen stabilize edilmelidir (Tesch et al., 2002). Ayrıca yeni sınır yüzeyi yaratmak için uygulanan boyut küçültme işleminde sarf edilecek enerji, sınır yüzey geriliminin azaltılması ile düşürülebilmektedir. Stabilizasyon, emülgatör kullanımı ile sınır yüzey geriliminin azaltılması sonucunda sağlanabilmektedir.

Emülgatörler, yapılarında hem hidrofilik kısım hem de hidrofobik kısım bulunduran amfifilik maddelerdir (Şekil 2.5). Bu amfifilik yapı emülgatörlerin ara yüzeylerde adsorplanmalarını sağlamaktadır (Gönül; Danner, 2001). Yani bu maddeler hem yapılarındaki hidrofil grupları ile polar maddelere ilgi gösterirken hem de yapısındaki polar olmayan lipofil kısımla polar olmayan maddelere de ilgi göstermektedir (Schubert, 2005).



Şekil 2.5 Emülgatör molekülü

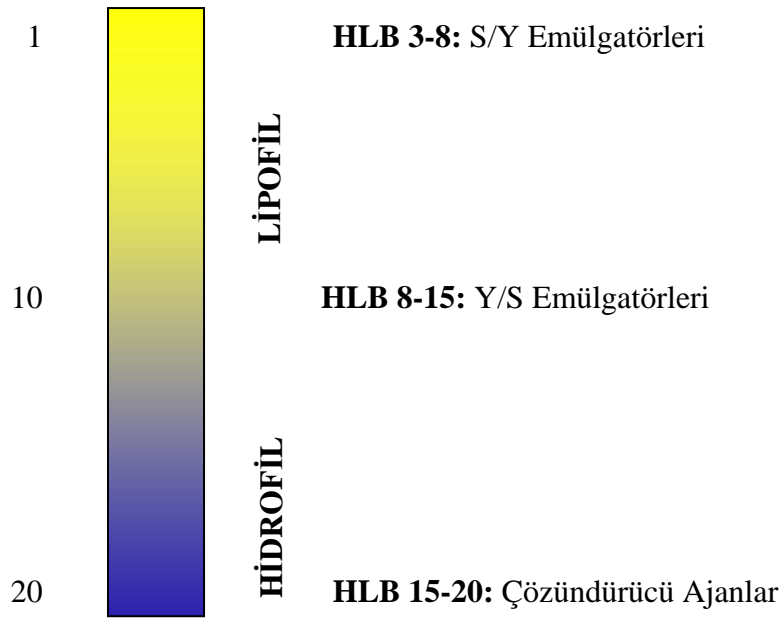
Bir yağ/su emülsiyonunda, emülgatör molekülünün hidrofilik kısmı su fazına, lipofilik kısmı ise yağ fazına yönelmektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Emülsiyonların emülgatör kullanımı ile stabilizasyonu (Schuchmann, 2008)

Emülgatörler hidrofil kısmının yüklü olup olmamasına göre iyonik ve iyonik olmayan emülgatörler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İyonik emülgatörler kendi içerisinde tekrar yük çeşidine göre üçe ayrılmaktadır. Bunlar; anyonik (hidrofil kısmında negatif yük bulduran), katyonik (hidrofil kısmında pozitif yük bulduran) ve amfoter (hidrofil kısmında her iki yükü de bulduran) emülgatörlerdir.

Emülgatör seçiminde, iyonik olmayan emülgatörler için Griffin tarafından geliştirilen Hidrofil Lipofil Balans (HLB) sistemi en yaygın kullanılan yöntemdir. Griffin, HLB değerini emülgatörün hidrofilik kısmının yüzde ağırlığının beşe bölünmesi ile elde edilen değer olarak ifade etmiştir. HLB değeri 1-20 arasındadır (bkz Şekil 2.7). Emülgatörün HLB değeri arttıkça hidrofilik özelliği artmaktadır. Su/yağ emülsiyonlarında HLB değeri 3-8, yağ/su emülsiyonlarında HLB değeri 8-15 arasında olan emülgatörlerin kullanımı önerilmektedir (Schuchmann, 2008).



Şekil 2.7 Emülgatörlerin HLB değerlerine göre sınıflandırılması (Schuchmann, 2008)

Emülgatörlerin miniemülsiyon polimerizasyonunda kullanılabilmesi için bazı gereksinimleri karşılamalıdır (El-Aasser and Miller, 1997; Becher, 1965).

Bunlar:

- ✓ Polar ve polar olmayan gruplara sahip spesifik bir yapıya sahip olmalıdırlar.
- ✓ İç faz damlacık yüzeyine rahatça adsorbe olmaları için dış fazda daha fazla çözünür olmalıdırlar
- ✓ Damlacık yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe olmalıdır ve iki damlacık çarpıştığında kolayca yerinde kopmamalıdır.
- ✓ Ara yüzey gerilimini azaltmalıdır.
- ✓ Emülsiyon damlacıklarına gerekli elektro-kinetik potansiyeli sağlamalıdırlar.
- ✓ Düşük konsantrasyonlarda çalışılabilir. Ucuz, güvenli ve toksik olmayan karaktere sahip olmalıdırlar. (Ozdeğer et al.,1997)

İyonik emülgatörler emülsiyonu elektrostatik olarak stabilize etmektedirler. Elektrostatik stabilizasyon iyonların birbirlerini itme prensibine dayanmaktadır. Bu itme kuvvetleri, birbirine yaklaşan partiküllerin Coulomb enerjisi sayesinde birbirlerine yapışmasını engeller (Kissa, 2001). İyonik olmayan emülgatörler, emülsiyonu sterik olarak stabilize etmektedirler (Landfester, 2001). İyonik olmayan emülgatörler, büyük molekül yapılı olduğundan emülsiyon damlacığını koalesense karşı bariyer oluşturarak korumaktadır (Müller, 2008). Farklı stabilizasyon mekanizmalarına sahip olduklarından dolayı, iyonik olmayan emülgatörlerin stabilizasyon etkinliği iyonik olanlara kıyasla daha düşüktür ve bu emülgatörlerin kullanılması sonucu daha büyük damlacıklar elde edilmektedir (Landfester).

Literatürde miniemülsiyon çalışmalarının çoğu, anyonik emülgatör olan sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılarak yapılmıştır. 1976 yılında miniemülsiyon hazırlanmasında katyonik emülgatör kullanmanın da mümkün olduğu gösterilmiştir. Bundan sonraki yıllarda da El-Aasser miniemülsiyonlarda katyonik emülgatör kullanmıştır (Chou et al., 1980a; 1980b). Bununla birlikte Landfester ve arkadaşları katyonik bir emülgatör olan cetyltrimethyl amonyum bromit (CTAB) ve setiltrimetil amonyum tartarat kullanarak styren miniemülsiyonları hazırlamışlardır (Schork et al., 1999). CTAB ve SDS kullanılarak hazırlanan miniemülsiyonların partikülleri birbirine çok benzerdir. Çünkü iyonik emülgatörlerin etki etme mekanizması aynıdır (Landfester, 2001). Wang ve Schork iyonik olmayan bir emülgatör olan polivinil alkolü kullanarak vinil asetatı polimerleştirmişlerdir (Wang and Schork, 1994). İyonik olmayan emülgatör kullanılarak da stabil ve homojen partiküller elde etmek mümkündür (Landfester et al., 1999). Ancak iyonik olmayan emülgatörlerin etkinliği iyonik olanlara kıyasla daha düşük olduğundan elde edilen partikül boyutu daha büyük olmaktadır (Landfester, 2001).

Emülgatörlerin çeşidinin emülsiyon stabilizasyonu üzerine etkisinin yanı sıra aynı zamanda emülgatör miktarının da emülsiyon stabilizasyonu üzerine büyük etkisi vardır. Emülsiyon içerisindeki emülgatör miktarı arttıkça damlacık boyutunda azalma olur. Ancak burada dikkat edilmesi gereken nokta, gereğinden az ya da fazla emülgatör kullanılması miniemülsiyon polimerizasyonunu olumsuz

yönde etkilemektedir. Çünkü emülgatör miktarı partikül nükleasyon mekanizmasını etkilemektedir. Miniemülsiyonların en büyük avantajı olan damlacık nükleasyonunun baskın nükleasyon mekanizması olması sağlanmalıdır. Bu yüzden gereğinden az emülgatör kullanımı koalesense, fazla emülgatör kullanımı nükleasyon mekanizmasının değişmesine sebep olmaktadır. Nükleasyon mekanizmaları, partikül nükleasyon mekanizmaları başlığı altında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Her emülgatör molekülü koalesens oluşumuna olanak vermeden adsorbe olacak belirli bir minimum alana ihtiyaç duymaktadır. Eğer emülgatör miktarı aşırı derecede artırılırsa emülgatör molekülleri bağlanacak serbest ara yüzey bulamazlar. Bu fazla emülgatörler bir araya gelerek misel yapılarını oluştururlar. Bu oluşum miniemülsiyon polimerizasyonunda istenmeyen bir durumdur. Çünkü damlacık oluşumu misel nükleasyon mekanizması ile meydana gelmektedir. Misel oluşmadan önce her bir emülgatör damlacık ara yüzeyinde bağlıdır. Misel oluşumundan önce emülsiyonda çok sayıda emülgatör molekülü damlacık yüzeyinde bulunduğu için emülgatörler damlacık yüzeyinde minimum yüzey alanı kaplamaktadır. Bu minimum alan A_{Min} olarak gösterilmektedir. Misellerin oluşmaya başladığı ilk konsantrasyon kritik misel konsantrasyonu (KMK) olarak adlandırılmaktadır. Misel oluşumunu engellemek amacıyla bu değer aşılmamalıdır (Şekil 2.8).

Emülgatör Konsantrasyonu

Şekil 2.8 Sınır yüzey geriliminin emülgatör miktarına göre değişimi (Bechthold, 2000)

Eğer emülgatör miktarı aşırı derecede azaltılırsa emülgatör molekülleri çok büyük ara yüzey alanını stabilize etmek zorunda kalırlar. Ama her emülgatör molekülü belli bir yüzey alanını stabilize edecek kapasitededirler. Koalesens oluşmadan önce bir emülgatör molekülünün stabilize edeceği alan, maksimum yüzey alanıdır (A_{Max}). Bir emülgatör molekülünün kapladığı alan aşağıdaki formülle (Eşitlik 4) hesaplanmıştır (Bechthold, 2011):

$$A = \frac{6\phi M_{Emü}}{x_{3,2} \rho_{DF} C_{Emü} N_A k} \quad (4)$$

ϕ ; Dispers faz oranı, $M_{Emü}$; Emülgatör mol kütlesi, $x_{3,2}$; Sauter Çapı, ρ ; Metilmetakrilatın yoğunluğu, $C_{Emü}$; Emülgatör konsantrasyonu, N_A ; Avogadro sayısı ve k ; düzeltme faktörü.

2.2.4 Sauter Çapı

Sauter çapı bu çalışmada emülsiyonların değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Bu parametre $x_{3,2}$ olarak gösterilmektedir. Sauter çapı, emülsiyon

içerisindeki damlacıkların yüzey alanı dağılımının ortalama değeridir. Yani gerçek emülsiyondaki bütün damlacıkların yüzey alanının, bütün damlacıkların aynı çapa (Sauter çapı) sahip olduğu ideal bir emülsiyondaki yüzey alanına eşit olmasıdır. Sauter çapının hesaplanma formülü eşitlik 5'te verilmiştir.

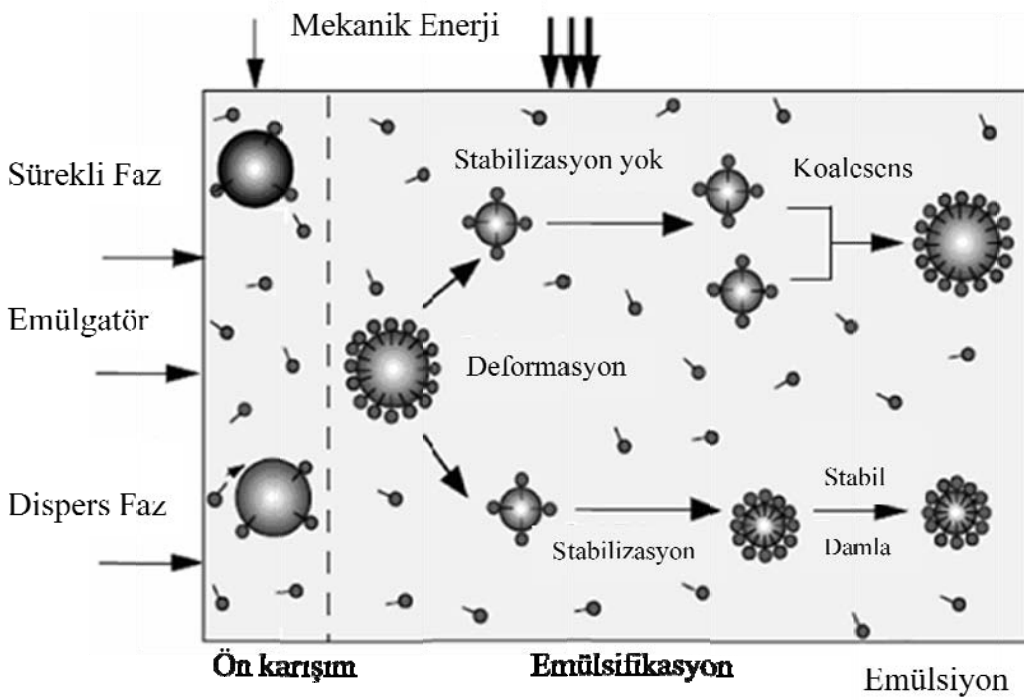
$$X_{3,2} = \frac{6}{S_v} = \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} x \cdot q_2(x) dx \quad (5)$$

S_v : Dispers fazın hacimsel yüzey alanı, $q_2(x)$: damlacık çapının yüzey alanı yoğunluk dağılımı, x : damlacık çapı, d_{\min} : toplamdaki en küçük damlacık çapı ve d_{\max} : toplamdaki en büyük damlacık çapı (Danner, 2001).

2.3 Emülsifikasyon

Emülsifikasyon, diğer bir deyişle homojenizasyon ya da boyut küçültme işlemi, miniemülsiyon oluşturulmasında çok önemli bir işlemdir. Emülsiyon hazırlanması 3 aşamadan oluşmaktadır (Şekil 2.9):

- i. Birbirleriyle karışmayan sıvıların bir araya getirilmesi ve büyük damlacıklı ön karışım hazırlanması
- ii. Mekanik enerji uygulanması ile damlacık boyutunun küçültülmesi (emülsifikasyon)
- iii. Stabilizasyon

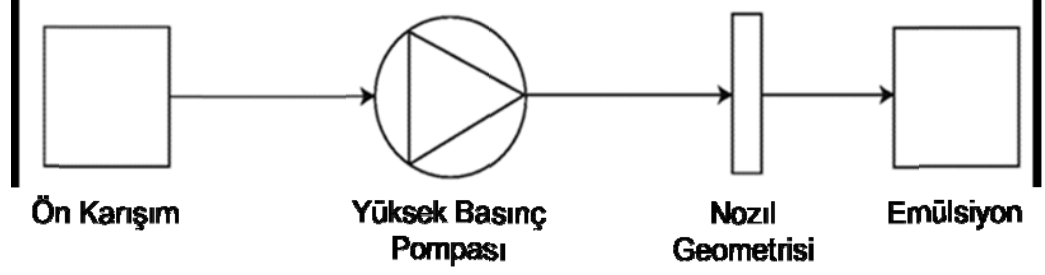


Şekil 2.9 Emülsiyon hazırlama aşamaları (Tesch, 2002)

Emülsiyon hazırlanmasında ilk önce emülgatörün bulunduğu sürekli faz ile dispers faz basit bir karıştırma işlemi ile karıştırılır. Ancak bu karıştırma işlemi küçük, homojen ve stabil damlacık elde etmek için yeterli değildir. Bu damlacıkları stabilize edebilmek için sisteme mekanik enerji verilmelidir. Bunun için ticari olarak birçok makine mevcuttur (Landfester, 2001). Damlacıkların deformasyonunda ultrason, miniemülsifikasyon cihazları, rotor-stator makineleri, membran emülsifikasyonu ve yüksek basınç homojenizatörleri kullanılmaktadır (Antonietti and Landfester, 2002). Bunlardan yaygın olarak kullanılan makineler, ultrason ve yüksek basınç homojenizatörleridir.

2.3.1 Yüksek Basınç Homojenizatörleri

Yüksek basınç homojenizatörleri kimya ve ilaç endüstrisinde olduğu kadar gıda endüstrisinde de çok yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Karsten, 2011). Bu cihazlar özellikle çok yüksek enerji girdisi gerektiğinde kullanılmaktadırlar (Schuchmann and Danner, 2004). Yüksek basınç homojenizatörleri temel olarak bir yüksek basınç pompası ve homojenizasyon nozülünden oluşmaktadır (Aguilar et al., 2004) (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Yüksek basınç homojenizatörünün şematik olarak gösterimi (Aguilar et al., 2004)

Emülsifiye edilecek karışım bu cihazlar sayesinde 1000 barlık basınçla nozül geometrisinden pompalanabilmektedir.

Damlacıkların parçalanması işlemi enerji girdisinin yanı sıra kullanılan nozül geometrisi de büyük öneme sahiptir. Nozül geometrileri, radyal difüzörleri, ters akım disperse edici ve atomizörler olarak ayrılmaktadır (Tesch, 2002) (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Farklı geometride yüksek basınç homojenizatörleri (Tesch, 2002)

Bu geometriler arasında en basit olanı atomizördür. Atomizör kullanılması durumunda, nozıldan önce damlacıklar laminar uzama akımında deforme olurlar. Ancak teoride bu kuvvetler damlacıkları parçalamada yeterli olmazlar. Nozıldan sonra tüpte serbest akış oluşmaktadır. Damlacıkların önemli bir kısmı laminar akıştan türbülans akışına geçişin gerçekleştiği bu akış bölgesinde parçalanmaktadır (Feudig, 2004).

2.3.2 Ultrason

Ultrason, 20 kHz ile 100kHz arasında frekansa sahip ses dalgalarıdır. İnsanların duyma eşikleri ise 20 Hz ile 20 kHz aralığında yer almaktadır. 20 kHz ile 100 kHz aralığında frekansa sahip ses dalgalarının ultrason olarak tanımlanması, insan kulağının duyabileceği frekansın üzerinde olmasından kaynaklanmaktadır (Mason and Lorimer, 2002).

Ultrason çok değişik alanlarda kullanılmakla birlikte, emülsiyon ve süspansiyon hazırlanmasında da uygun bir yöntemdir (Übele, 2010). Küçük miktarlarda miniemülsiyon hazırlanmasında ultrason, son derece etkin bir cihazdır (Schork et al., 2005).

Ultrason, basınç dalgalarının elastik özelliklere sahip fiziksel bir ortamdan yayılması sonucu oluşur (Emin, 2007). Ultrason dalgaları, mekanik, termik, elektrodinamik, manyetostriktiv veya piezoelektriksel olarak üretilebilmektedirler. Özellikle sadece son iki yöntemde elektriksel dalgaların mekanik dalgalara dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Übele, 2010). Ses dalgalarının yayılmasıyla enerji transfer edilmektedir. Enerji potansiyel ve kinetik enerjiye dönüşmektedir. Mekanik enerji ses dalgalarına dönüşerek enerji, ultrason sondasından ortama transfer edilir. Ortamdaki moleküller bu enerji sayesinde titreşerek enerjiyi diğer moleküllere aktarırlar. Ultrason etkisiyle, tek bir hava molekülünün kendi orijinal pozisyonundan yaptığı yer değişimi eşitlik 6'da verilmiştir (Emin, 2007).

$$x = x_0 \sin 2\pi ft \quad (6)$$

x_0 : yer değişim genliği, f : frekanstır.

Yukarıdaki denklemin türevinin alınmasıyla partikül hızının hesaplandığı formül elde edilmektedir (Mason and Lorimer, 2002) (Eşitlik 7).

$$v = dx / dt = v_0 \cos 2\pi ft \quad (7)$$

v_0 : partikülün maksimum hızı, t : zamandır.

Yer değişiminde olduğu gibi herhangi bir zamandaki basınç (P_a), zaman ve frekansa bağlıdır.

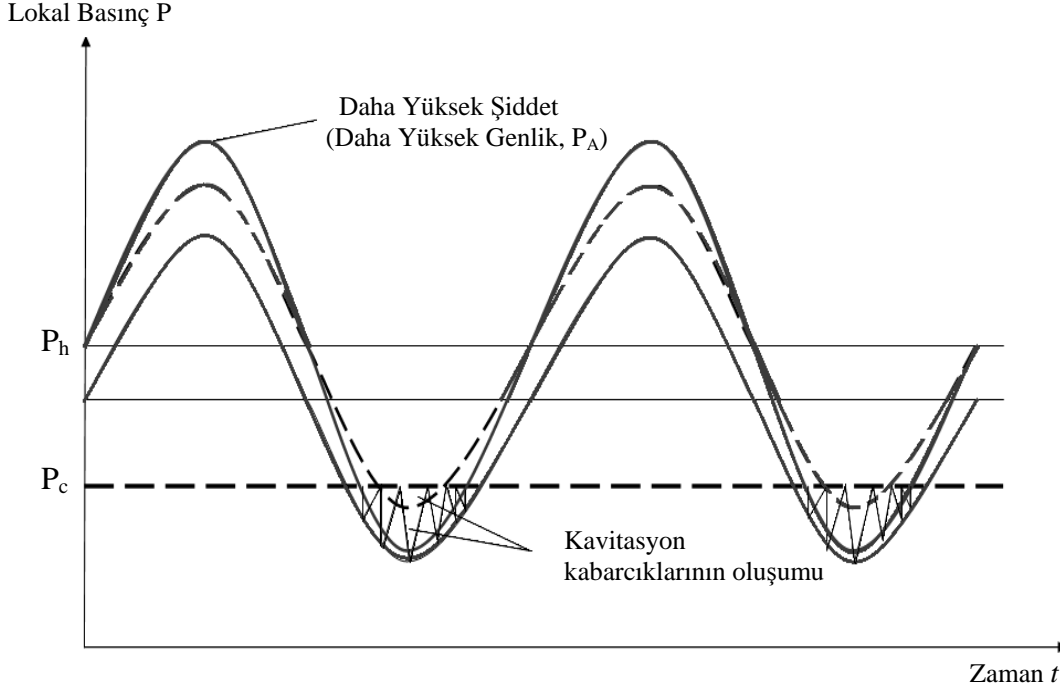
$$P_a = P_A \sin 2\pi ft \quad (8)$$

Formülde basınç genliği P_A olarak gösterilmiştir (Mason and Lorimer, 2002).

Ultrason ile boyut küçültme işleminde şiddet önemli bir parametredir ve aynı zamanda gücün transferidir. Şiddet, üretilen ses dalgasının enerjisini ifade etmekte kullanılmaktadır (Emin, 2007). Ultrason uygulamalarında şiddeti artırmak, genliği artırarak sağlanabilir. Şiddetteki artış, basınç genliğini artırmak (P_A) anlamına gelmektedir ve ultrason etkinliğini artırmaktadır (Patist and Bates, 2008). Örneğin yüksek frekanslarda gerçekteşmesi zor olan baloncuk patlaması, basınç genliğini artırarak mümkün olabilmektedir. Ayrıca daha şiddetli kabarcık patlaması sebebiyle sıcaklık ve basınç daha yüksek değerlere ulaşmaktadır (Behrend and Schubert, 2000).

Eğer bir emülsiyon ultrason yöntemi kullanılarak hazırlanmak isteniyorsa, ultrason sondası ön karışım içerisine çok daldırmadan sokulmalıdır. Bu sondadan karışıma istenen dalga boyunda ve şiddette ultrason dalgaları gönderilir. Bu dalgalar karışımdaki moleküllerin konumlarında titreşimler yapmalarına neden olmaktadır. Basıncın pozitif olduğu sıkışma evresinde, moleküller arasındaki ortalama uzaklık azalır. Buna karşın seyrelme evresinde, moleküller arası ortalama uzaklık artar ve basınç negatif değerlere düşer. Basınç kritik değerin (P_c) altına düştüğü zaman (seyrelme evresi $P_c = P_h - P_a$; P_h : Hidrostatik basınç), moleküller arası ortalama uzaklık molekülleri bir arada tutmak için gerekli olan kritik değerin üstüne çıkar ve sıvı kırılarak boşluk veya başka bir deyişle kavitasyon oluşur (Mason and Lorimer, 2002) (Şekil 2.12). Kavitasyon bir kez oluştuktan sonra, kavitasyon kabarcıkları basınç maksimum negatif değerine ulaşınca kadar büyür. Basınç tekrar yükselerek pozitif değerlere ulaştığında bu kavitasyon kabarcıkları çökmeye zorlanır. Bu kabarcıkların tamamen veya kısmen çökmesi sonucu çok yüksek bir enerji açığa çıkarak şok dalgaları ve mikro-jetler oluşur (Neduzhii, 1962; Lauterborn and Ohl, 1997; Bondy and Söllner, 1935). Diğer bir deyişle kavitasyon, basınç dalgalanmaları sonucu sıvıdaki gaz baloncuklarının oluşması ve patlamasıdır (Schubert, 2005). Emülsiyon içerisinde

bulunan büyük damlacıklar da, bu kavitasyon baloncuklarının oluşması ve patlaması sonucu oluşan şok dalgaları ve mikro-jetler ile parçalanmaktadırlar. Kavitasyonun emülsifikasyonda önemli bir role sahip olduğu literatürde kanıtlanmıştır (Riedel, 1973; Kurzhals, 1977; Karbstein, 1994; Behrend, 2002).



Şekil 2.12 Lokal basınca bağlı kavitasyon baloncuklarının oluşumu (Behrend and Schubert, 2001)

Ultrason ile boyut küçültme işlemi uygulanan frekanstan, sıvının viskozitesinden, ses şiddetinden ve ortam basıncından etkilenmektedir.

Ultrason uygulaması geniş bir frekans aralığına sahip olması sebebiyle iki gruba ayrılabilir. İlk grup düşük genliğe (yüksek frekans) sahip ses dalgalarıdır. 2-10 MHz aralığında olan bu düşük genlikli ses dalgaları, medikal görüntüleme, kimyasal analizlerde ve akışkanın hareketine sebep olması nedeniyle akustik karıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Diğer grup ise yüksek genliğe sahip (düşük frekans) ses dalgalarıdır. Power ultrasound olarak da bilinen bu ses dalgaları 20-100 kHz frekans aralığındadır. Bu yüksek genlikli ses dalgaları, temizleme ve sonokimyada kullanılmaktadır (Mason and Lorimer, 2002).

Yüksek frekansa sahip ultrason uygulamalarında oluşan kavitasyon ve şiddet azalmakta ve kavitasyon balonu oluşması zorlaşmaktadır. Frekansın artırılması ile maksimum sıvı basıncında azalma olmaktadır. Bunun sonucunda da oluşan kabarcıkların büyümesi ve etkin bir tahribat oluşturması için gereken sıkışma evresi azalmaktadır. Sonuç olarak yüksek frekans düşük genlikte elde edilen kavitasyon etkinliği daha düşük olmaktadır (Mason and Lorimer, 2002).

Viskozitesi ve yüzey gerilimi yüksek sıvılarda etkin bir kavitasyon sağlanabilmesi için daha şiddetli ultrason uygulaması gerekmektedir. Çünkü viskozite arttıkça sıvı içersindeki etken doğal kohesif kuvvetler de artmaktadır. Sıcaklığın artırılması ile viskozite ve yüzey gerilim azalır böylece kavitasyon daha düşük şiddetlerde sağlanabilir (Mason and Lorimer, 2002). Ancak sıcaklık artışı istenmeyen durumlarda bu durum söz konusu değildir.

Daha öncede belirtildiği gibi ultrason uygulanan ortamın basıncı, kavitasyon eşiğini ve çökme şiddetini etkilemektedir. Kavitasyon kabarcıklarının oluşumunda dış ortam basıncının düşük olması istenmektedir. Çünkü dışarıdan ortama basınç uygulaması, negatif basınçla ulaşılan kavitasyon eşiğini artırmaktadır. Aynı etkinlikte kavitasyon elde edilebilmesi için ultrason şiddetinin artırılması gerekmektedir (Patit and Bates, 2008). Bu şekilde daha yüksek negatif P_a ($P_h - P_a$) elde edilmektedir.

2.4 Miniemülsiyonların Özellikleri

Miniemülsiyonlar; yağ, su, emülgatör ve bir hidrofobtan oluşan güçlü bir kesme işlemi sonucu 50-500 nanometre büyüklüğünde stabil ve homojen damlacık üretilmesini mümkün kılan ideal sistemlerdir (Landfester, 2001). Bu boyutta üretilen damlacıklar partikül büyümesinin ve partikül nükleasyonun kontrol edilmesini sağlamaktadır. Çekirdek-kabuk nanopartikül üretiminde ya da inorganik nanopartikülleri polimer içerisine çöktürülmesinde miniemülsiyon polimerizasyonu çok elverişli bir tekniktir (Hecht et al., 2011). Çok düşük miktarda emülgatör kullanımı ile polimerizasyon öncesi ve sonrasında kararlı emülsiyon üretilmektedir.

Miniemülsiyonların stabilizasyonu sadece emülgatör kullanımı ile değil aynı zamanda etkin bir emülgatör/hidrofob (ya da hidrofil) kullanımı ile sağlanmaktadır (Landfester et al, 2003). Suda hiç çözünmeyen bu maddeler emülsiyonun difüzyonsal stabilitesini artırmak diğer bir deyişle emülsiyon polimerizasyonunda görülen monomer difüzyonunu engellemek için miniemülsiyonda kullanılırlar. Genellikle hegzadekan gibi uzun alkan zincirleri veya setil alkol gibi uzun alkol zincirleri kullanılmaktadır (Chamberlain et al, 1982; Choi et al., 1985). Hidrofobların zincir uzunluğunun artması ve sürekli fazda çözünürlüğünün azalması miniemülsiyonun stabilitesini artırmaktadır (Ugelstad et al., 1980; Landfester, 2001). Kullanılan bu yardımcı emülgatörler sürekli faza difüze olmadıkları için dispers faz damlacığının ozmotik basıncını artırarak Ostwald damlacık büyümesini etkin bir şekilde engellemektedirler. Örneğin hegzadekan kullanımı monomer fazının serbest enerjisini azaltır ve bu da monomer damlacıkları içerisinde monomer konsantrasyonunu artırmaktadır (Landfester, 2001).

Miniemülsiyonların bir diğer önemli özelliği de, polimerizasyon sonrasında partikül yapısının ve boyutunun polimerizasyon öncesi damlacık ile aynı olmasıdır. Damlacık kimliğinin değişmemesi nükleasyon mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde üç farklı mekanizma olduğu tartışılmaktadır. Bunlar; damlacık nükleasyonu, homojen nükleasyon ve misel nükleasyonu. Miniemülsiyonlarda ideal koşullarda damlacık nükleasyonu hâkimdir. Bu nükleasyonda her damlacık bağımsız bir reaktör olarak çalışmakta ve damlacık boyutunda reaksiyon süresince herhangi bir değişiklik olmamaktadır (Landfester et al., 2004; Jacobi, 1952). Nükleasyon mekanizmaları partikül nükleasyonu başlığı altında ayrıntılı incelenmiştir.

2.5 Miniemülsiyon Polimerizasyonu

“Damlacıklar yeteri kadar küçük üretildiği takdirde içerisinde partikül nükleasyonu gerçekleştirilebilir mi?” sorusu üzerine miniemülsiyon polimerizasyonu çalışmaları başlamıştır (Mittal, 2010). Miniemülsiyon polimerizasyonu ilk olarak Ugelstad ve ark. tarafından 1973 yılında gerçekleştirilmiştir. Ugelstad bu çalışmasında soydum dodesil sülfat (SDS) ve

yardımcı stabilizör olarak cetil alkolü (CA) kullanarak stireni polimerleştirmiştir. Damlacıklar 1 mikronun altında üretilmiş ve ayrıca başlangıç ve son partikül boyut dağılımının benzer olduğu bildirilmiştir (Van et al., 2005). Bu aşamadan sonra miniemülsiyon polimerizasyonu üzerine olan çalışmalar giderek hızlanmış ve son yıllarda birçok yeni uygulama alanları keşfedilmiştir. Bunlar:

- Sürekli polimerizasyon reaktörleri,
- Dispers ortamında kontrollü radikal polimerizasyonu,
- Katalitik polimerizasyon,
- İnorganik katıların enkapsülasyonu,
- Hidrofobik monomer kullanımı,
- Hibrit polimer partikülleri,
- Sulu olmayan ortamda miniemülsiyon polimerizasyonu,
- Anyonik polimerizasyon,
- Çekirdek-Kabuk nano-partikül üretimi,
- Düşük molekül ağırlıklı polimerlerin dispers ortamında üretimi,
- Özel morfolojiye sahip polimerler.

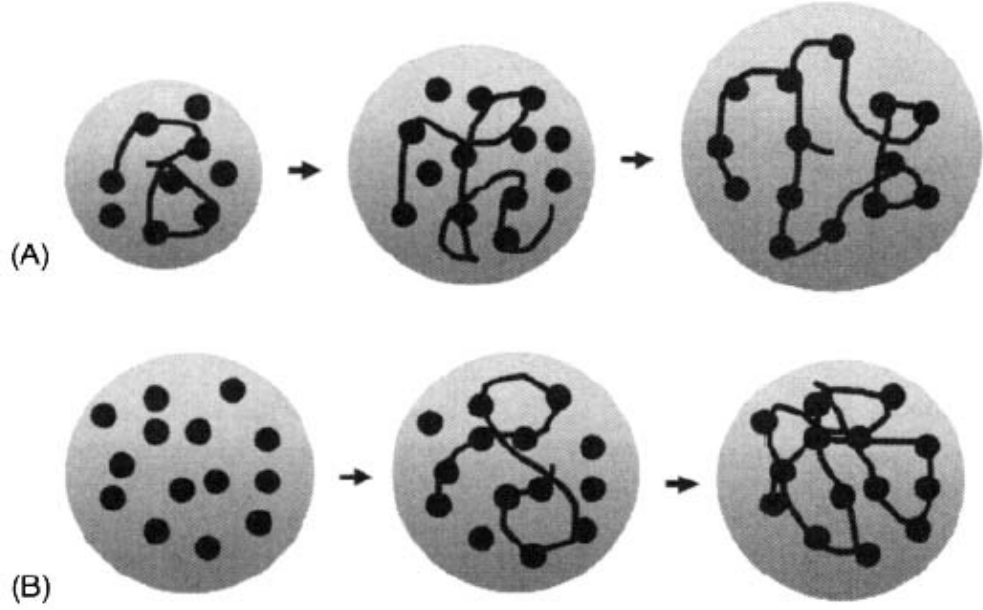
Bu işlemler, miniemülsiyon polimerizasyonunda gerçekleşen nükleasyon mekanizması avantajıyla gerçekleştirilmektedirler (Asua, 2002).

2.5.1 Makroemülsiyon, Miniemülsiyon ve Mikroemülsiyon Polimerizasyonu Arasındaki Farklılıklar

Makroemülsiyon, miniemülsiyon ve mikroemülsiyon, damlacık boyutu, hazırlanma yöntemleri, nükleasyon mekanizmaları ve termodinamik stabilizasyon açısından farklılıklar göstermektedirler. Miniemülsiyon polimerizasyonu makroemülsiyon ve mikroemülsiyon polimerizasyonuna kıyasla birçok avantaja sahiptir.

Makroemülsiyon (emülsiyon) polimerizasyonunda iç faz, karıştırma işlemi ile yani mekanik enerji girdisi olmaksızın sürekli faz içerisine disperse edilmektedir (Schork, 2005). Bunun sonucunda ortaya damlacık boyutu 1-10 μ m olan kaba bir dispersiyon çıkmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda partiküller, monomer damlacıklarından polimer partiküllerine monomerin transferi sonucunda gerçekleşen homojen nükleasyon ile üretilmektedirler (Landfester, 2001). Bu sebeple, partiküller ile damlacık karakteri birbirleriyle kesinlikle örtüşmemektedir. Bu açıdan makroemülsiyon, miniemülsiyondan önemli ölçüde ayrılmaktadır. Makroemülsiyonlar stabil değildirler ve kısa sürede kırılırlar (Bechthold, 2000).

Miniemülsiyonlar 2.3.7 başlığı altında ayrıntılı olarak incelenmiştir. Miniemülsiyon polimerizasyonu diğer emülsiyon çeşitlerine göre iki önemli farklılığa sahiptir. Bunlardan biri miniemülsiyon polimerizasyonunda dispers faz içerisine hidrofob veya lipofob ajanı eklenmesi diğer farklılık ise yoğun bir şekilde mekanik enerji uygulaması olmasıdır (Bechthold, 2000). Bu iki faktör de, miniemülsiyonun 50-500 nm aralığında oluşturulmalarını sağlamaktadır. Miniemülsiyon polimerizasyonu makroemülsiyon polimerizasyonuna kıyasla çok büyük avantajlara sahiptir (Mittal, 2010). Makroemülsiyon polimerizasyonda ihtiyaç duyulan monomer difüzyonuna, miniemülsiyon polimerizasyonunda ihtiyaç duyulmamaktadır. Çünkü miniemülsiyon polimerizasyonunda reaksiyon, damlacık içerisinde gerçekleşmektedir yani miniemülsiyon polimerizasyonunda damlacık nükleasyonu baskındır (Landfester et al., 2003) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Emülsiyon (A) ve miniemülsiyon (B) polimerizasyonunun karşılaştırılması (Mittal, 2010)

Mikroemülsiyonlar, termodinamik olarak stabil ve arayüzey gerilimleri hemen hemen 0 değerine yakın olan sistemlerdir. Bunun tersine miniemülsiyonlar sadece kritik olarak stabildirler. Mikroemülsiyonlarda yüksek miktarlarda emülgatör kullanılması sonucu partiküllerin yüzeyi tamamen emülgatörlerle kaplanır ve böylece ara yüzey gerilimi minimum olur. Mikroemülsiyon polimerizasyonunda, reaksiyon termodinamik olarak stabil bir halden başlar. Polimerizasyon her mikro damlacığında aynı anda başlatılmadığından polimer zincirleri sadece bazı damlacıklarda oluşmaktadır (Landfester,2001).

2.5.2 Miniemülsiyon Polimerizasyon ile Nanopartiküllerin

Enkapsülasyonu

Çekirdek-kabuk nano-partikülleri üretmek için diğer bir deyişle inorganik nano-partiküllerin enkapsülasyonu için miniemülsiyon başarılı bir tekniktir (Forcada and Ramos, 2008). İnorganik nanopartiküllerin enkapsülasyonunda, inorganik/polimer arayüzü ve polimer/su ara yüzü dikkatlice düzenlenmelidir. Bu arayüzlerin düzenlenmesinde genel olarak iki emülgatör sistemi kullanılmaktadır. Literatürde hidrofilik karaktere sahip inorganik nano-partiküllerin enkapsülasyonu

için en kullanışlı yöntem miniemülsiyon polimerizasyonudur. Bu yöntem 4 basamaktan oluşmaktadır (Forcada and Ramos, 2008):

1. Hidrofilik inorganik nano-partiküllerin hidrofobizasyonu
2. Hidrofobize edilmiş inorganik nano-partiküllerin monomer faz içerisine dispersiyonu
3. Lipofilik dispersiyonun miniemülsifikasyonu
4. Damlacıkların polimerizasyonu

Basamak 1: Hidrofilik inorganik nano-partiküllerin enkapsüle edilebilmesi için, ilk önce bu partiküller hidrofobize edilmelidirler. Bu nano-partiküllerin yüzeyi HLB değeri düşük emülgatörlerle, bağlama ajanlarıyla veya yüzey değiştiricilerle hidrofobize edilebilmektedir. Bağlama ajanlarıyla veya yüzey değiştiricilerin çeşidi kapsüle edilecek inorganik nano-partiküllerin çeşidine bağlıdır. Örneğin: stearik asitin hidrofobize edici ajan olarak kullanılmasıyla kalsiyum karbonat (CaCO_3) başarılı bir şekilde polimer içerisine kapsüle edilmiştir. Erdem et al. OLOA 370 kullanarak TiO_2 'nin stiren ve siklohegzan içerisine kapsülasyonunu başarmışlardır (Erdem et al., 2000). Çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri sırasıyla 3-(trimethoxysilyl)propylmetacrylate (TPM) ve 3-aminopropyltriethoxysilan kaplanarak styrene ve n-butylakrilat içerisine diperse edilmişlerdir (Forcada and Ramos, 2008).

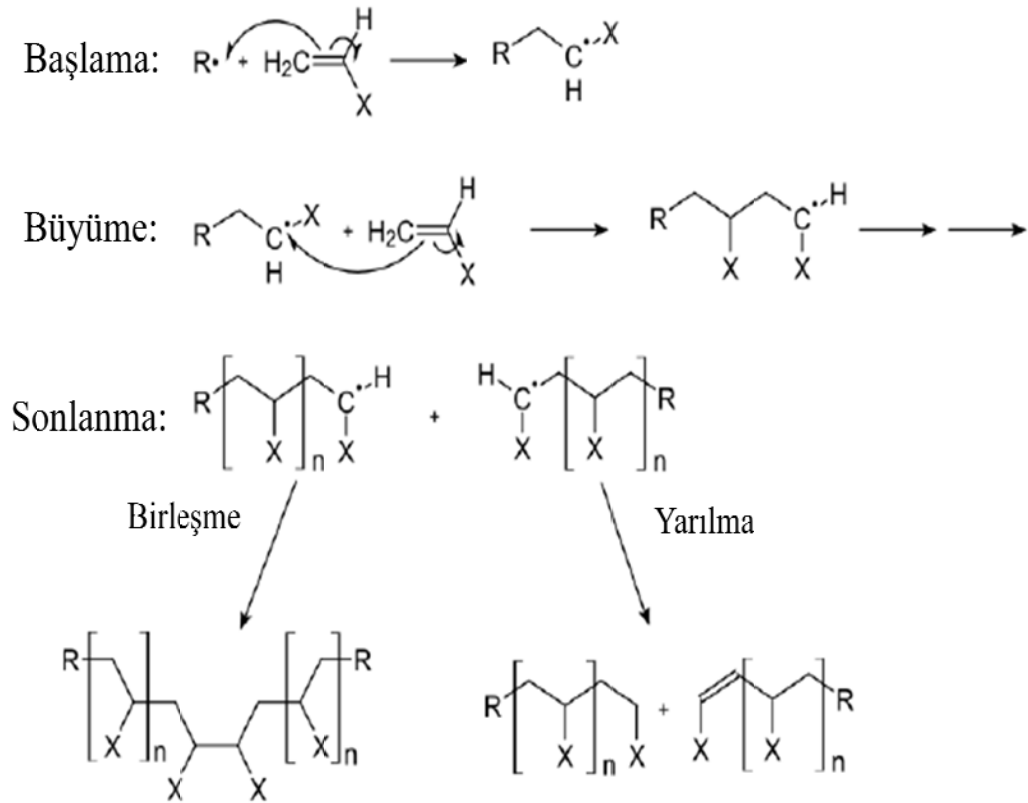
Bu aşama tamamlandı hidrofobize edilmiş inorganik nano-partiküller elde edildikten sonraki basamaklar genel miniemülsiyon hazırlanma metoduyla aynıdır.

Basamak 2: Hidrofobize edilmiş fonksiyonel nano-partiküller monomer içerisine disperse edilir.

Basamak 3: Dispers faz yüksek HLB değerine sahip emülgatör bulunan sürekli fazla bir süre karıştırılır. Ancak karıştırma işlemi emülsiyon oluşturmak

için yeterli olmadığından sisteme mekanik enerji verilir. (bkz Emülsifikasyon). Buradaki amaç 500 nm'den küçük damlacık boyutu elde etmektir.

Basamak 4: MMA'nın PMMA'ya dönüşümü radikal polimerizasyon ile gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon polimerizasyon başlatıcının sıcaklık gibi belli koşullar sağlandığında serbest radikal oluşturması ile başlamaktadır. Bu serbest radikaller monomerin çift bağına bağlanırlar ve monomerin kendisi de radikal oluşturur. Bu radikalın de diğer monomere saldırması sonucu polimerizasyon zincir reaksiyonu başlar. Bu zincir reaksiyonu, iki radikalın karşılaşması sonucu veya oransız karşılaşması durumunda sonlanmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir (Morrison and Boyd, 1986) (Şekil 2.14).



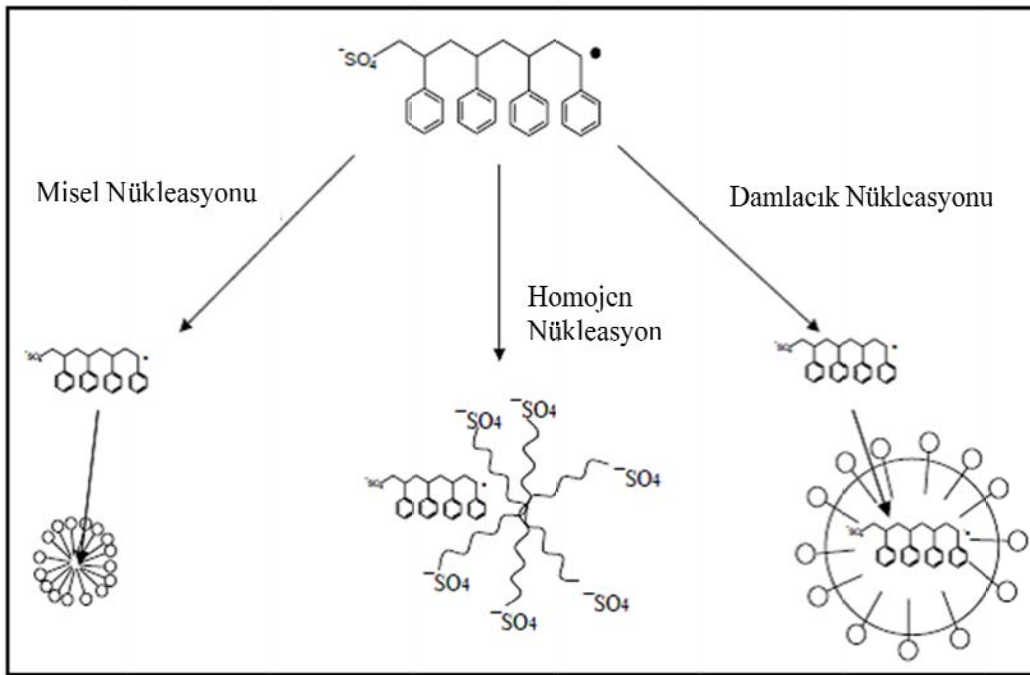
Şekil 2.14 Polimerizasyon reaksiyonu (Mattern, 2010)

Miniemülsiyon polimerizasyonunda en önemli zorluk misel ve homojen nükleasyonu engellemektir. Bunun sonucunda saf polimer partikülleri oluşur ve bunlarda enkapsülasyon miktarında azalmaya neden olmaktadır (Forcada and Ramos, 2008).

2.5.3 Partikül Nükleasyon Mekanizmaları

Emülsiyon polimerizasyonu ile miniemülsiyon polimerizasyonu arasında birçok benzerlikler olmasına rağmen farklılıklar da vardır (Landfester et al., 2003). İki mekanizma arasındaki en önemli farklardan biri de partikül oluşum mekanizmasıdır.

Nükleasyon mekanizması prensip olarak literatürde üçe ayrılmaktadır. Bunlar; damlacık nükleasyonu, homojen nükleasyon ve misel nükleasyondur (Landfester , 2001) (Şekil 2.15). Bu üç reaksiyon da her sistemde kendiliğinden gerçekleşmektedir. Ama bununla birlikte verilen sistem için diğerlerine kıyasla, bir mekanizma ağır basmaktadır. Bu da yazarların çalışmalarında sadece bir mekanizmayı göz önünde bulundurmalarına sebep olmuştur (Schork et al., 1999).



Şekil 2.15 Nükleasyon mekanizmalarının şematik gösterimi (Übele, 2010)

2.5.3.1 Misel Nükleasyonu

Misel nükleasyonunda, monomer damlacıkları monomer deposu olarak görev yapmaktadır. Yani burada monomer, mevcut damlacıktan misellere doğru difüze olmaktadır. Bu difüzyon sonucu monomer almış miseller oluşmaktadır

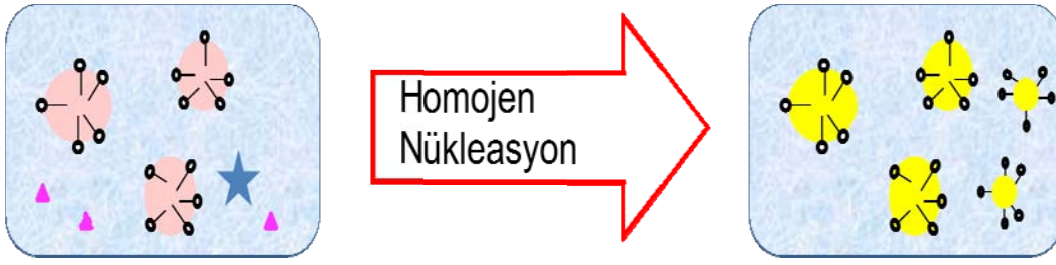
(Landfester, 2001). Radikal, monomer almış misel içerisine girdiğinde polimerizasyon reaksiyonu gerçekleşmekte ve yeni bir partikül oluşmaktadır. Misel nükleasyonu ancak kritik misel konsantrasyonunun (KMK) üzerinde gerçekleşmektedir. Bu nükleasyon sonucunda geniş partikül boyut dağılımı elde edilmektedir. Miniemülsiyonlarda KMK'nın altında çalışıldığında bu nükleasyon mekanizmasına rastlanmaz (Bechthold, 2000). Misel nükleasyonu şematik olarak Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16 Misel nükleasyonunun şematik olarak gösterimi

2.5.3.2 Homojen Nükleasyon

Homojen nükleasyon, emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonlarında kayda değer bir öneme sahiptir. Ama bu nükleasyon miniemülsiyonlarda da gerçekleşebilmektedir (Landfester, 2001). Homojen nükleasyonda sürekli fazdaki suda çözünür oligomerlerden küçük kümeler oluşmaktadır. Bu kümeler belli bir büyüklükten sonra termodinamik olarak stabil hale gelmekte ve nükleasyon tohumları olarak davranmaktadırlar. Yeteri kadar büyüyemeyip stabil kalamayan kümeler tekrar sürekli fazda çözünür (Bechthold, 2000). Bu mekanizmada monomerler, reaksiyon yerine difüzyon ile gelmektedir. Bu sebeple bu nükleasyon mekanizmasında monomer difüzyonu önemli bir yere sahiptir. Genellikle bu mekanizma toplam polimerizasyon başlatıcı konsantrasyonuna karşı hassastır ve kullanılan monomerin suda çözünürlüğüne bağlıdır (Landfester, 2001). Homojen nükleasyon Şekil 2.17'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.17 Homojen nükleasyonun şematik olarak gösterimi

2.5.3.3 Damlacık Nükleasyonu

Damlacık nükleasyonunu diğer nükleasyon mekanizmalarından ayıran en önemli özellik tohum oluşumunun damlacık içinde gerçekleşmesidir. Damlacık içerisine serbest bir radikal girer ve polimerizasyon damlacık içerisinde gerçekleşir. Bu mekanizmayla partiküller, %100 monomerden oluşmaktadır (Schork et al., 2005). Bu mekanizma, miniemülsiyon polimerizasyonunda tercih edilmekte ve en baskın nükleasyon mekanizmasıdır. İdeal koşullar altında diğer partikül nükleasyonlarının oluşumlarını tetikleyen monomer difüzyonu bu nükleasyon mekanizmasında gerçekleşmez (Landfester et al., 1999). İdeal bir miniemülsiyon polimerizasyonu elde etmek için partiküllerin damlacık nükleasyon mekanizması ile üretilmeleri tercih edilmektedir (Landfester, 2001). Bu mekanizma sırasında damlacık kimliğinde ve sayısında herhangi bir değişiklik meydana gelmez. Damlacık özellikleri polimerizasyon sonrasında polimer partikülüne aynı şekilde taşınır. Polimer partikülünün monomer damlacığının bire bir kopyası olması miniemülsiyon damlacıklarının bağımsız nano reaktörler gibi davranması ile gerçekleşmektedir. (Winkelmann and Schuchmann, 2010; Landfester et al., 1999). Damlacık nükleasyonu şematik olarak Şekil 2.18'de gösterilmiştir.



Şekil 2.18 Damlacık nükleasyonunun şematik olarak gösterilmesi

2.6 Miniemülsiyonlar ile İlgili Gıda Alanında Yapılan Çalışmalar

Ribeiro ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, suda çözünmeyen β -Karotenin biyoyararlılığının artırılması amaçlanmıştır. Solvent değiştirme metodu ile β -Karoten yüklü polilaktik asit ve poli glikolik asit polimer taşıyıcılar içeren nano(mini)dispersiyonlar üretilmiştir. Bu tarz formülasyonlarda polimerlerin, nano-dispers fazın kimyasal stabilizasyonunu mümkün kıldığı ve koruyucu kolloid fonksiyonu gösterdiği varsayılmaktadır.

Jafari ve ark. (2007), yüksek enerji uygulaması olan emülsifikasyon tekniklerinin (mikroemülsifikasyon ve ultrason) kullanılması sonucunda mikron altı emülsiyonlar hazırlanması ile balık yağının enkapsülasyon etkinliğini incelemişlerdir. Balık yağı “çekirdek” modifiye edilmiş nişasta veya peynir suyu proteini “kabuk” olarak kullanılmıştır. Balık yağının maksimum enkapsülasyonu mikroemülsifikasyon yöntemi ile nişasta kullanımında elde edilmiştir.

Hamouda ve Baker (2000), antimikrobiyal işlevlerini tespit etmek için iki farklı yüzey aktif madde preparatını incelemişlerdir. Soya fasülyesi yağı içeren 8N8 S/Y nanoemülsiyonu ile W60C lipozomunun Gram (+) bakterilere ve enterik olmayan bakterilere karşı öldürücü etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Donsi ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, farklı esansiyel yağ komponentlerinin antimikrobiyal aktivitesi üzerine nanoemülsiyon transfer sistemlerinin etkisi incelenmiştir. Carvacrol, limonen, sinnalaldehit komponentleri, ayçiçek yağı nanoemülsiyon damlacıkları içerisine farklı emülgatörler kullanılarak enkapsüle edilmişlerdir ve antimikrobiyal aktiviteleri üç

farklı m.o'ya karşı incelenmiştir. Şeker esteri ve Tween 20 ile gliserol monooleatın kombinasyonunun kullanıldığı durumdaki nanoemülsiyonlar, içeriklerin su faza daha çok geçmelerinden dolayı bakteriyosidal etki gösterdikleri belirlenmiştir. Lesitin ve bezelye proteini kullanılan nanoemülsiyonlar, yağ komponentlerinin su faza daha az geçmeleri sonucunda daha uzun süre antimikrobiyal etki göstermektedirler.

Donsi ve ark. 2011 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada, D-limonenin ve terpenlerin nanoemülsiyon transfer sistemleri ile antimikrobiyal aktivitelerinin artırıldığını göstermişlerdir. Ayrıca meyve sularına bakteriyostatik ve bakteriyosidal olarak eklendiklerinde son üründe çok az oranda duyuşal özelliklerin değişmesine neden olmuşlardır.

Wang ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, doğal bir polifenolik fitokimyasal olan Kurkuminin su içinde yağ nanoemülsiyonunun içine enkapsüle edilmesiyle anti enflamasyon özelliğinin zenginleştirilmesi incelenmiştir. %1 Kurkumin enkapsüle edilmiş nanoemülsiyonların anti enflamasyon özelliği artmıştır.

Munoz ve arkadaşları ultra yüksek basınç homojenizatörü ile hazırlanmış miniemülsiyonların karakteristiklerini incelemiştir (2008). Farklı konsantrasyonlarda yer fıstığı yağı içeren Y/S kaba emülsiyonları yüksek basınç homojenizatörü ile işlenmişlerdir. Basınç arttıkça yağ damlacıkları giderek küçülmüştür. Nanoemülsiyonlar 300 nm'nin altında elde edilmiş ve 9 gün 5 C'de depolamadan sonra koalesense ve kremalaşmaya karşı mükemmel stabilizasyon gösterdikleri belirlenmiştir. 13 gün -25 C'de depolanan ve ardından çözündürülen nanoemülsiyonların yağ içeriklerine göre damlacık boyutunda artış gözlenmiştir.

Relkin ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, süt yağı örneğinin kısmen α -Tokoferol ile değiştirilmesinin, su içinde yağ nano(mini)emülsiyonları içinde protein ile stabilize edilmiş yağ damlacıklarının α -Tokoferol stabilizasyonuna dayanarak yapısal davranışı üzerine etkilere incelenmiştir. Sodyum kazeinat ile stabilize edilmiş nanoemülsiyonların hazırlanmasında, stearin bakımından zengin süt fraksiyonu yalnız ve α -Tokoferol ile kombine

edilmiş şekilde kullanılmıştır. boyut dağılımı, koalesnse karşı fiziksel stabilizasyon, ısı indüklenmiş yapısal davranış ve oksidasyon süresince α -Tokoferol'ü koruma yetenekleri için iki emülsiyonda da yağ damlacıkları, karakterize edilmiştir. İki farklı iç faz içeren karışımlar, emülsiyon ve bulk olarak ısı işlemine maruz bırakılıyorlar. Karışım ve emülsiyon 3 saat süreyle 60 C'de daha sonra 8 hafta oda sıcaklığında bekletilmişlerdir. α -Tokoferol eklenmesinin, yağ damlacıklarının boyutunda artışa neden olduğu belirlenmiştir. Nanoemülsiyon içerisinde bulunan α -Tokoferol'ün bulk halinde bulunana kıyasla daha az bozulmaya uğradığı gözlenmiştir.

2.7 Miniemülsiyon Polimerizasyon Tekniği ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Erdem ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada, TiO_2 nanopartiküllerinin polistiren içerisine enkapsülasyonunu incelemişlerdir. İlk önce hidrofilik TiO_2 nanopartikülleri stabilizör olarak OLOA370 (poli(buten saksinimid)) kullanılması ile hidrofobize edilerek monomer içerisine disperse edilirler. TiO_2 dispersiyonları 3 dakika boyunca %90 genlikte ultrason uygulaması ile hazırlanmışlardır. Daha sonra yardımcı stabilizör olarak hegzadekan ve polistiren içeren monomer fazı emülgatör olarak lauril sülfatın kullanıldığı sürekli faz içerisine disperse edilmektedir. Maksimum enkapsülasyon etkinliği (%83), %1 oranında OLOA 370 kullanılan hidrofilik TiO_2 partikülleri ile başarılmıştır. Ancak TiO_2 nanopartiküllerinin tamamının enkapsülasyonu sağlanamamıştır. %100 enkapsülasyon sağlanamamasının nedenleri olarak, polistiren partiküllerinin TiO_2 'den mahrum kalmasına neden olan homojen nükleasyonu, dispersiyon işleminden sonra bazı büyük TiO_2 toprakları kalması ve %100'den daha az nükleasyon gerçekleşmesi gösterilebileceği belirtilmiştir.

Schreiber ve ark. (2009), ticari olarak mevcut hidrofobik metal komplekslerinin (platinyum (II) asetilasetonat, indiyum (III) asetilasetonat, çinko (II) tetrametilheptadionat, çinkofitalosiyenin ve kromiyum (III) benzoilasetonat) miniemülsiyon polimerizasyon tekniği ile stiren polimer partikülleri içerisine alınmasını partikül stabilizasyonuna etkisini ve boyut dağılımını incelemişlerdir. Ultrason yöntemi ile 100-260 nm aralığında polimer partikülleri elde edilerek farklı yükleme kapasitelerinde enkapsülasyon başarılmıştır.

Tiarks ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, farklı yapı ve kompozisyonlarda polimer/silika nanokompozitleri elde edilmiştir. Setiltrimetilamonyumklorit (CTMA-Cl) katyonik emülgatörünün silika polimer partikül birleşmesini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Ancak çok yüksek miktarda CTMA-Cl kullanıldığında yeni bir hibrit morfolojisi (ahududu benzeri) ortaya çıkmaktadır. Partikül boyutu ve silika yüklenmesindeki homojensizlik sebebiyle silika nanopartiküllerinin koloidal stabilizasyonunun iyileştirilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Jahanzad ve ark. tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada, ticari olarak polistirenli polyester hibrit partiküllerinin miniemülsiyon polimerizasyonu ile üretimi açıklanmıştır. %20 dispers faz oranına sahip Miniemülsiyonlarda polistiren polyester oranları eşit olarak kullanılıp emülsifikasyon 5 dakika süresince ultrason ile gerçekleştirilmiştir. Partikül boyutuna ve monomer dönüşümüne etki eden farklı parametreler belirlenmiştir. Dispers faz içerisindeki monomer içeriğinin artırılması ile ultrasondan sonra elde edilen damlacık boyutunda azalma, polimerleşme oranında ise artış gözlenmiştir. Polimerleşme oranının olduğu kadar polimer partikül boyutu da dispers fazın hacim fraksiyonu ile artmaktadır.

Qiu ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada, PS/Fe₃O₄ manyetik nanokompozitinin özelliklerinin, morfolojisinin ve yapısının karakterizasyonuna odaklanılmıştır ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin polimerizasyon kinetiği üzerine etkileri ve ultrason uygulaması ile hazırlanan PS ve PS/ Fe₃O₄ nanokompozitlerinin özellikleri incelenmiştir. Fe₃O₄ nanopartikül miktarındaki artış, Fe₃O₄ nanopartiküllerinin radikal sayısını ve kavitasyon kabarcıklarını artırmasına bağlı olarak polimerleşme hızının da artmasına neden olmuştur. Ultrason ile başlatılmış miniemülsiyon polimerizasyon kinetiği, konvensiyonel miniemülsiyon polimerizasyonu ile benzer olduğu tespit edilmiştir. Manyetik PS/ Fe₃O₄ emülsiyonları iki farklı tipte partiküller içermektedir. Bunlar: Fe₃O₄ nanopartiküllü polimer partikülleri ve enkapsüle edilmemiş Fe₃O₄ nanopartikülleri. Fe₃O₄ nanopartikülleri polistirenin molekül ağırlığını azaltmaktadır ve partikül boyut dağılımı ile molekül ağırlığını genişletmektedir. PS/ Fe₃O₄ nanopartikülleri içeren polimer partiküllerinin ısıl stabilitesi artırılmış ve manyetik özellik gösterdikleri belirlenmiştir.

Zhang ve ark. (2005) 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat (TPM) ile hidrofobize edilmiş silika nanopartiküllerinin miniemülsiyon polimerizasyonu ile enkapsülasyonu üzerine çalışmışlardır. Nanokompozit partiküllerin boyut ve morfolojilerinin silika partikül boyutunun ve emülgatör konsantrasyonunun değiştirilmesiyle ayarlanabildiği bulunmuştur.

Xu ve ark 2003 yılında yaptıkları çalışmada, küçük molekül yapısına sahip emülgatör Span 80 kullanımı ile manyetik poliakrilamit partiküllerinin sentezlenmesinde tek basamaklı ters miniemülsiyon polimerizasyon tekniği benimsenmiştir. Bu manyetik polimerik partiküller mıknatıs olarak davranmaktadırlar. Süperparamanyetik olan bu polimer partikülleri 100 nm boyutunda elde edilmişlerdir. Manyetik demir oksit hazırlanmasında polimetakrilik asit eklenmesi ile hidrofilik manyetik nanopartikülleri mükemmel stabilitede üretilmişlerdir. Ters sistemde, hidrofilik monomer manyetik sıvıda çözüldürülmüş ve ters miniemülsiyon polimerizasyon tekniği başarıyla kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar göstermiştir ki, manyetik polimer partikülleri sentezlemede ters miniemülsiyon polimerizasyonu etkili bir yöntemdir. Üretilen manyetik polimer partiküllerinin küresel olduğu ve reaksiyon parametrelerine bağlı olarak boyutunun 60-160 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Nanoboyutta demir oksit partikülleri poliakrilamit partikülleri içerisine iyi bir şekilde enkapsüle edilebilmektedir. Bu çapraz bağlı manyetik poliakrilamit partikülleri, su içerisinde kolayca disperse olabilmekte ve biyolojik uygulama adayı olarak önerilebilmektedir.

Hecht ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, miniemülsiyon polimerizasyon rejiminin hangi yüzey aktif madde konsantrasyonunda terk edildiğini ve emülsiyon polimerizasyonunun başladığı incelenmiştir. Emülgatör tarafından kaplanan minimum alan $A_{Yüzey,Min}$ ve maksimum alan $A_{Yüzey,Max}$ olarak tanımlanmıştır. Farklı emülgatör konsantrasyonlarında hazırlanan MMA emülsiyonlarında emülgatörün kapladığı alan hesaplanmıştır. Bu yüzey alanlarının bilinmesi ile hedeflenen partikül boyutu için gerekli emülgatör konsantrasyonu hesaplanabilmekte ve miniemülsifikasyon tekniği ile polimer partikülleri başarılı bir şekilde üretilmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Miniemülsiyonların Hazırlanması

Bu çalışmada saf, SiO₂ yüklü monomer damlacıklarının iyonik olmayan emülgatör Lutensol AT 50 ile stabilizasyonu ve metal oksit nanopartiküllerinin monomer içerisine çöktürülmesi ve stabilizasyonu incelenmiştir. İncelmelerde kullanılan reçeteler önceki araştırmalarda optimize edilmiştir. Bunları incelemek amacıyla farklı materyaller ve farklı işlemler uygulanmıştır. Aşağıda hepsi ayrı başlıklar altında verilerek açıklanmıştır.

3.1.1 Saf Monomer Damlacıklı Miniemülsiyonun Hazırlanması

Saf monomer damlacıklarının polimerizasyon öncesinde ve sonrasında stabilizasyonunu ve miniemülsiyon rejimini incelemek amacıyla miniemülsiyon aşağıdaki gibi hazırlanmıştır:

Sürekli Faz (80%):

% 97-100 Distile edilmiş su

% 0-3 Lutensol AT 50, Carl Roth GmbH, Saflık \geq 95 %

Dispers Faz (20%):

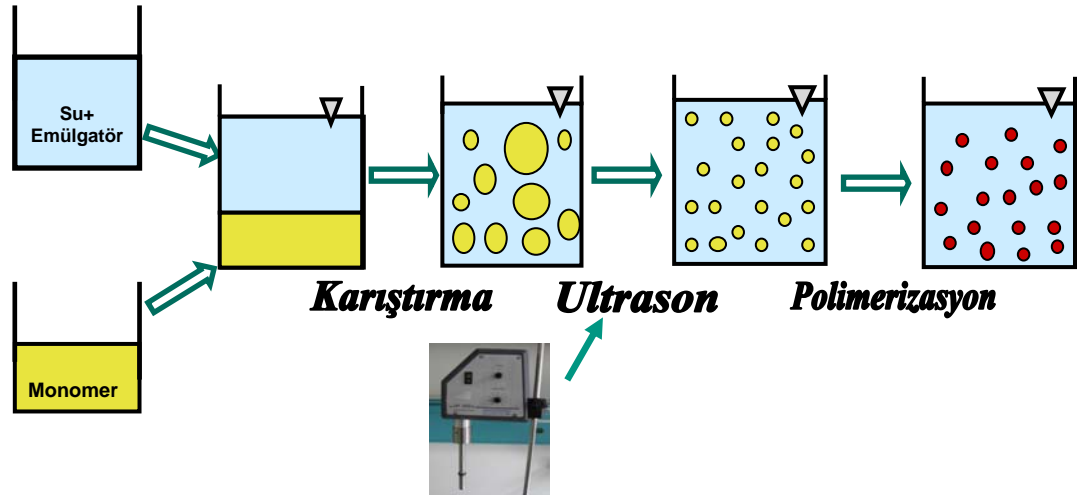
% 93,75 Metilmetakrilat (MMA), Merck, Saflık \geq 99 %

% 3,91 Hegzadekan, Sigma-Aldrich, Saflık \geq 99 %

% 2,34 Polimerizasyon başlatıcı V59 (2,2'-Azobis(2-Methylbutyronitril)), Wako-Chemicals GmbH

Dispers faz ve sürekli faz ayrı olarak hazırlanmıştır. Dispers faz hazırlanırken önce polimerizasyon başlatıcı konulmaktadır. Miniemülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı suda ya da yağda çözünür olabilir. Yağda çözünen

başlatıcı kullanılması durumunda boyut küçültme işleminden önce, başlatıcı monomer fazında çözünür ve böylece polimerleşme reaksiyonu damlacıkların içerisinde başlar ve su fazında ikincil nükleasyon oluşumu engellenmiş olur (Landfester, 2001). Bu çalışmada yağda çözünen başlatıcı kullanılmıştır. Başlatıcı MMA içinde çözünmektedir. Son olarak da dispers faz içerisine Ostwald büyümesini engellemek amacıyla Hexadekan eklenmiştir. Sürekli faz, su ve emülsifiye edici maddeden oluşmaktadır. Bu tipte yani su içinde yağ emülsiyonlarının stabilize edilmelerinde HLB değeri 18 olan Lutensol AT 50 ek bir işlem uygulanmaksızın temin edildiği biçimde kullanılmıştır. Sürekli fazda emülsifiye edici madde, su içinde tamamen çözüne kadar oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Emülgatör tamamen çözüldükten sonra dispers faz, emülgatör su karışımı üzerine eklenmiş ve 10 dakika boyunca 300 devir/dak'da karıştırılmıştır. Fazların karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra karışım, özel ultrason kabına alınmıştır. Boyut küçültme işlemi sırasında polimerizasyonun başlamasını engellemek amacıyla ultrason kabı buz dolu büyükçe kabın içine oturtulur. Karışıma %100 genlik ve 0,9 devirde 2 dakika boyunca ultrasonifikasyon işlemi uygulanır. Emülsiyon, sürekli karıştırılmak suretiyle 4 saat boyunca 72°C su banyosunda polimerizasyona bırakılır. Denemeler ek 1'de verilmiştir. Miniemülsiyonun hazırlanması aşağıda şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Miniemülsiyon hazırlanmasının şematik gösterimi

3.1.2 Farklı Yüzey Kaplamalı SiO₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyonu

Farklı yüzey kaplamalı SiO₂ nanopartiküllerinin enkapsülasyonunu incelemek amacıyla miniemülsiyon aşağıdaki gibi hazırlanmıştır:

Sürekli Faz (80%):

% 98,5-100 Distile edilmiş su

% 0-1,5 Lutensol AT 50, Carl Roth GmbH, Saflık \geq %95

Dispers Faz (20%):

% 93,75 Metilmetakrilat (MMA), Merck, Saflık \geq 99 %

% 3,91 Hegzadekan, Sigma-Aldrich, Saflık \geq 99 %

% 2,34 Polimerizasyon başlatıcı V59 (2,2'-Azobis(2 Methylbutyronitril)), Wako-Chemicals GmbH

+ %1-30 SiO₂ nanopartikülleri

Bu çalışmada SiO₂ nanopartiküllerinin iki farklı materyalle (setiltrimetilamonyumklorit (CTMA-Cl) ve Metakrilik asit 3 trimetoksilan (MPS)) hidrofobize edilmiş çeşitleri kullanılmıştır. Bu maddeler topak olmasını engellemek amacıyla %1, %5, %10, %20 ve %30 oranlarında MMA içerisine eklenmiş ve üç gün boyunca manyetik karıştırıcı ile 600 rpm'de karıştırılmıştır. Üç gün sonunda disperse silika partikülü içeren monomerden %93,75 oranında tartılarak dispers faz içine eklenmiştir. Denemeler ek 2 ve ek 3'te verilmiştir. Kalan işlemler 3.1.1 başlığı altında anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

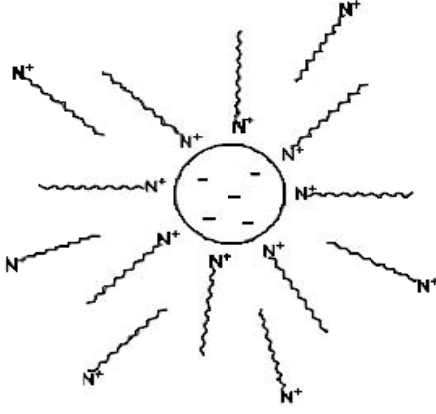
SiO₂ nanopartiküllerinin farklı maddelerle hidrofobizasyonu

Silisyumdioksit nanopartiküllerinin MMA içerisine çöktürülmesi için, Grace Davison firmasının Ludox TMA (%34'lük Silika dispersiyonu) çözeltisi kullanılmıştır. Hidrofobizasyon işlemi iyon değiş-tokuşu, kationik surfaktan ile adsorpsiyon işlemi veya silanların partikül yüzey alanındaki kimyasal reaksiyonları ile gerçekleştirilebilmektedir (Übele, 2010). Kullanılacak olan surfaktan yani silan, demineralize edilmiş suda çözündürülür ve Ludox TMA çözeltisi üzerine ilave edilir. Elde edilen karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılır. Karıştırma sonucunda silika partikülleri filtreden geçirilir. Filtreden geçirilen silika partikülleri 1:1 etanol/su karışımı ile yıkanır ve akabinde dondurularak kurutulur (bkz. Şekil 3.2). Bu çalışmada kullanılan silika partiküllerinin hidrofobizasyon işlemi Mainz şehrinde yapılmıştır.



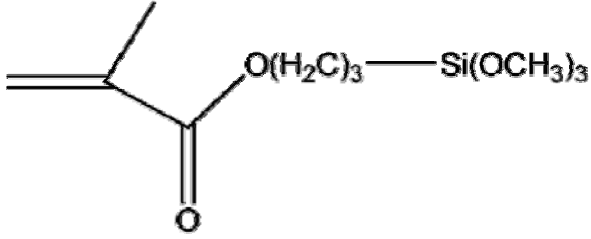
Şekil 3.2 SiO₂ partiküllerinin hidrofobizasyonu (Übele, 2010)

CTMA-Cl surfaktanı ile hidrofobizasyon işleminde söz konusu surfaktan silika partikülünün yüzeyinde tutulur ve burada sınır yüzey filmi oluşturur. Surfaktanın hidrofobik kısmı dışarıya doğru gösterilmiştir. Bu surfaktan adsorpsiyon ile SiO₂ yüzeyine tutturulduğu için daha gevşek bağlıdır.



Şekil 3.3 CTMA-Cl ile hidrofobize edilmiş silika partikülü (Übele, 2010)

MPS yapısında çift bağ bulunduran özel bir moleküldür. MPS kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ ile silika partiküllerine bağlanmıştır. MPS'in kimyasal formülü Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 MPS ile hidrofobize edilmiş silika partikülü (Übele, 2010)

3.1.3 Metal oksit Nanopartiküllerinin Çöktürülmesi

Metal oksit nanopartiküllerinin direk olarak monomer damlacıklarının içerisine çöktürülmesini incelemek amacıyla miniemülsiyon aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

Dispers Faz (10%) : %93,75 Metilmetakrilat (MMA)

%3,91 Hegzaadekan

%2,34 Polimerizasyon başlatıcı

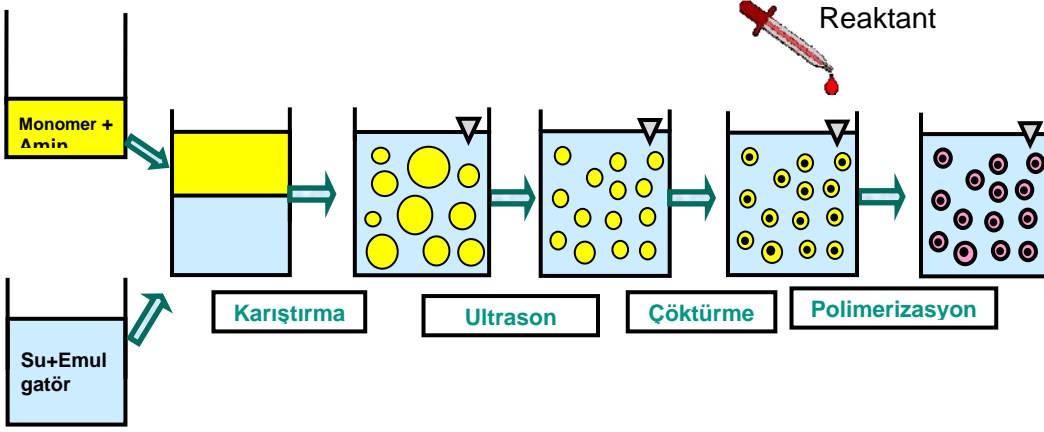
+ 0,1 Molar Oktülamin ↔ Oleyilamin

Sürekli Faz (% 90) : %97-99 Distile Su

% 1-3 Surfaktan

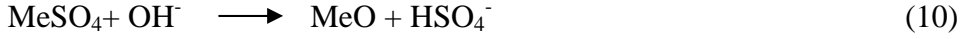
+ 0,1 mol/l Metal sülfat çözeltisi

Metal oksit nanopartiküllerinin çöktürülmesi deneylerinde, dispers faz içerisinde diğer miniemülsiyon hazırlanmasından farklı olarak yağda çözünür amin kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında amin olarak oktülamin ve oleyilamin denenmiştir. Oleyilamin Fluka Analitik, Sigma-Aldrich Kimya (Amerika Birleşik Devletleri) tarafından gönderilmiştir. Oktülamin Merck Schuchardt (Almanya) tarafından temin edilmiştir. Dispers faz ve sürekli faz yukarıda belirtilen yüzde miktarlarında toplam ağırlık 30 g olacak şekilde tartılmış ve 10 dakika boyunca 300 rpm'de manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi miniemülsiyon elde edilmesinde yeterli kesme kuvveti sağlamadığı için karışım ultrason kabı içerisinde alınarak 10 dakika boyunca ultrason ile boyut küçültme işlemi uygulanmıştır. Boyut küçültme esnasında kullanılan ultrason kabı buz dolu büyükçe bir kabın içerisinde oturtulmaktadır. Bunun sebebi, ultrason işlemi esnasında sıcaklığın yükselmesini önleyerek polimerizasyonun boyut küçültme işlemi bitmeden başlamasını engellemektir. Ultrason işleminden sonra, miniemülsiyona karıştırma altında 10 g başına 2 ml olmak üzere, pipet yardımıyla 6 ml metal sülfat çözeltisi damla damla miniemülsiyon üzerine eklenmiştir. Metal sülfat çözeltisi olarak 0,1 molar çinko sülfat ve demir (II) sülfat heptahidrat çözeltileri hazırlanmıştır. Merck KGaA, Darmstadt, Almanya firmasının çinko sülfat çözeltisi kullanılmıştır. Daha sonra miniemülsiyon, cam balon içerisinde alınarak 72 °C'deki sıcak su banyosunda karıştırılmak suretiyle 4 saat bekletilmektedir. Çöktürme işlemi şematik olarak Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Metal oksit çöktürme işlemi

Metal sülfat çözeltisinin doğrudan eklenmesi sonucunda metal oksit nano partikülünü monomer içerisine çöktürmek için OH^- iyon kaynağı olarak 0,1 molar yağda çözünür amin kullanılmıştır. Kullanılan amin su bulunan ortamda ayrılmakta ve bir amin kalıntısı ile OH^- iyonu oluşturur. Bu hidroksit iyonları su fazda çözünen metal sülfat ile reaksiyona girerek metal oksit oluşturmaktadır. Söz konusu reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Winkelmann and Schuchmann, 2011).



Çöktürme deneyleri esnasında stabilizasyonu iyileştirmek ve polimerizasyon oranını artırmak için üç farklı yağda çözünen (V59, V601 ve AIBN) termik başlatıcılar denenmiştir. Son olarak da dispers faz içerisine Ostwald büyümesini engellemek amacıyla Hegzadekan eklenmiştir. Sürekli faz, su ve emülsifiye edici maddeden oluşmaktadır. Su içinde yağ emülsiyonlarının stabilize edilmelerinde hidrofilik lipofilik balans değeri yüksek olan emülsifiye edici maddeler kullanılmıştır. Emülgatörler temin edildiği şekilde herhangi ek bir işlem uygulanmadan kullanılmışlardır. Sürekli faz hazırlanmasında emülsifiye edici madde, su içinde tamamen çözüne kadar oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çalışmada kullanılan emülgatör isimleri, çeşidi ve HLB değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Metal oksit çöktürülmesi deneylerinde kullanılan emülgatörler

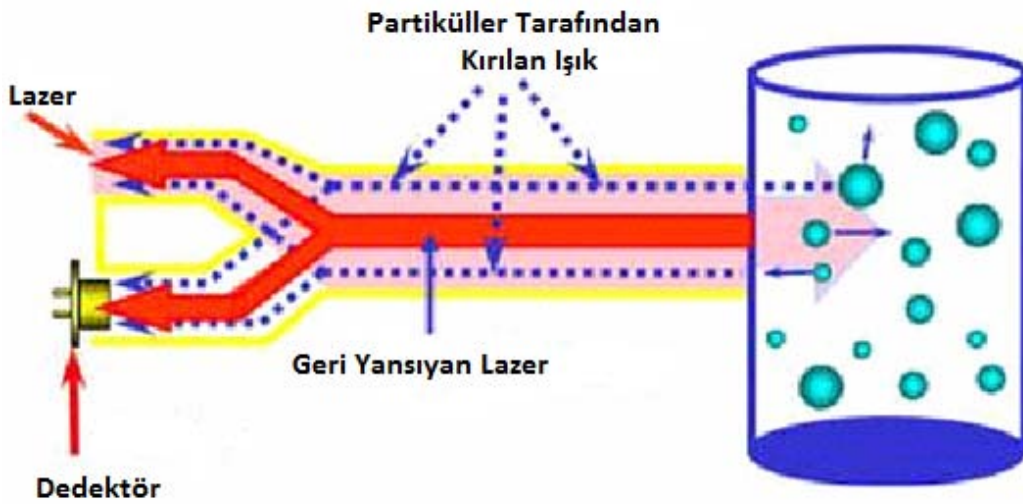
Emülgatör	Tür	HLB Değeri
SDS	Anyonik	40
Tween 20	İyonik olmayan	16,7
Tween 80	İyonik olmayan	15
Tween 85	İyonik olmayan	11
Leo 10	İyonik olmayan	13,5
Leo 20	İyonik olmayan	16,5
Sy Glyster ML 750	İyonik olmayan	15
Marlipal O 13/50	İyonik olmayan	10,5
Molkenprotein	Amfifilik	-
Gallensäure	Amfifilik	-
Lutensol AT 50	İyonik olmayan	18
Pluriol E 4000	İyonik olmayan	-
Emulgin B1	İyonik olmayan	12
Emulan ELH 60	İyonik olmayan	16
Emulphor NPS 25	İyonik olmayan	-
Emulan AT 9	İyonik olmayan	13
Emulan AF	İyonik olmayan	11

3.2 Ölçüm Metotları

Bu çalışmada saf, çöktürme yapılan ve iki farklı materyalle hidrofobize edilmiş silika partikülü yüklenmiş monomer damlacıklarının polimerizasyon öncesi ve sonrasında boyut ölçümü Nanotracs NPA250 (Microtrac, Montgomeryville, PA, USA) ile 3 defa 60 saniye süreyle gerçekleştirilmiştir. Çöktürme işleminin arzu edildiği şekilde monomer içerisine hapsedilip edilmediğini öğrenmek için stabilize edilmiş miniemülsiyon örnekleri transmisyon elektron mikroskobu ile fotoğraflanmıştır. Lutensol AT 50'nin kritik misel konsantrasyonu profil analiz tensiyometresi (Sinterface, PAT-1, Germany) ile belirlenmiştir. Monomer dönüşümü de gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

3.2.1 Partikül Boyut Dağılımının Belirlenmesi

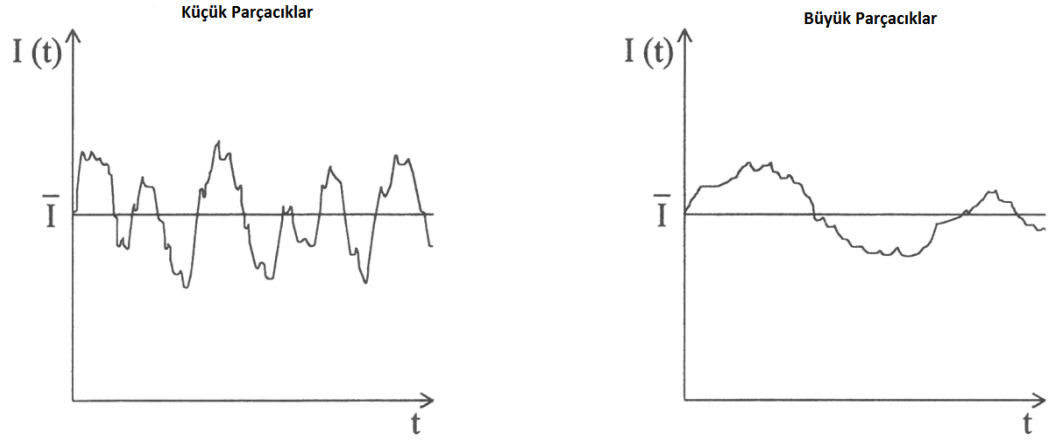
Bu tez çalışmasında partikül boyut dağılımı ölçümleri Nanotracs NPA250 (Microtrac, Montgomeryville, PA, USA) ile yapılmıştır. Bu cihaz 0,8- 6500 nm aralığında partikül büyüklüklerini ölçebilmektedir. Nanotracs'ın boyut ölçme işlemi, Brown hareketi yapan partiküllerin ışığı kırması sonucu ışık yoğunluğunda gerçekleşen difüzyon hızı ile orantılı dalgalanma frekanslarının cihaz tarafından ölçülerek Stokes-Einstein eşitliği üzerinden partikül çapının belirlenmesi prensibine dayanmaktadır. Cihazın içinde bulunan lazer, monokromatik ve aynı frekansta bir ışık yaymaktadır (Berne and Pecora, 1976). Bu ışık demeti, bir sonda yardımı ile ölçülecek örneğin içerisine gönderilir (Şekil 3.6). Bunun için sonda, örnek içerisine hafifçe dokundurulmaktadır.



Şekil 3.6 Nanotracs çalışma prensibi

Brown moleküler hareket prensibine göre, küçük bir parçacık rastlantısal yönlerden, rastlantısal şiddetlerde gelen birçok kuvvetin etkisi altında hareket etmektedir (Wikipedia, 2011). Örnek içerisine gönderilen ışık, Brown'ın moleküler hareket prensibine göre hareket eden partiküller tarafından kırılarak geri yansır. Işığın partiküller tarafından kırılması esnasında ışığın yoğunluğunda zamana bağlı dalgalanmalar olmaktadır. Bu dalgalanmalar cihazdaki ışık detektörü tarafından ölçülmektedir (Berne and Pecora, 1976). Partiküller süspansiyon içerisinde belli bir difüzyon hızı ile hareket etmektedir. Bu difüzyon hızı, moleküler Brown hareketine bağlı olmasının yanı sıra aynı zamanda sürekli

fazın viskozitesine, sıcaklığına, partikül büyüklüğüne de bağlı ve difüzyon katsayısı ile orantılıdır. Yani eğer çözelti içerisindeki partiküller, bu prensiple hareket etmez, çözeltilde konveksiyon, çökeltme veya kremalaşma söz konusu ise ölçüm gerçekleştirilemez (Müller and Schuhmann, 1996). Brown hareketi ile hareket eden bir partikül ne kadar büyükse difüzyon katsayısı o kadar küçüktür. Yani bu partikül daha yavaş hareket etmekte ve daha küçük frekans detektör tarafından algılanmaktadır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Işık yoğunluğunda zamana bağlı dalgalanmalar (Müller and Schuhmann, 1996)

Sürekli fazın sıcaklığı ve viskozitesi biliniyorsa, korelasyon fonksiyonu üzerinden ışık yoğunluk dağılımından partikülün difüzyon hızı tespit edilir (Müller and Schuhmann, 1996). Difüzyon sayısının hesaplanması ile Stokes-Einstein eşitliği üzerinden partikülün çapı belirlenir (Atkins and Paula, 2006) (Eşitlik 9):

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d} \quad (11)$$

Eşitlikte; D: Difüzyon hızı, k_B : Boltzmann Sabiti, T: Sıcaklık, η : Viskozite ve d: Partikül çapı olarak gösterilmiştir.

Bu çalışmada boyut ölçümü, polimerizasyon öncesi 3 kez 60 saniye süresince ve polimerizasyon sonrası 1 kez 60 saniye süresince gerçekleştirilmiştir. Ölçüm örnekten gereken miktarda pipetle saf su dolu olan 10 mililitrelik beher içerisine damlatılır. Daha sonra temiz bir pipet kullanılarak örnek, pipete çekilip

bırakılması suretiyle örnek homojen hale getirilir. Bu işlem sırasında sonda üzerinde hava kabarcığı kalmamasına dikkat edilmelidir. Şekil 3.8’de Nanotracs ile boyut ölçüm işlemi görülmektedir.



Şekil 3.8 Nanotracs ile Boyut Ölçümü

3.2.2 Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) mikro yapılı materyallerin karakterizasyonunda önemli bir cihazdır (Fultz et al., 2008). Bu mikroskop elektron ışınlarıyla materyallerin görüntülenmesini sağlamaktadır. Stabilize edilen çöktürme örneklerinin mikroskopik fotoğrafları transmisyon elektron mikroskobuyla gerçekleştirilmiştir.

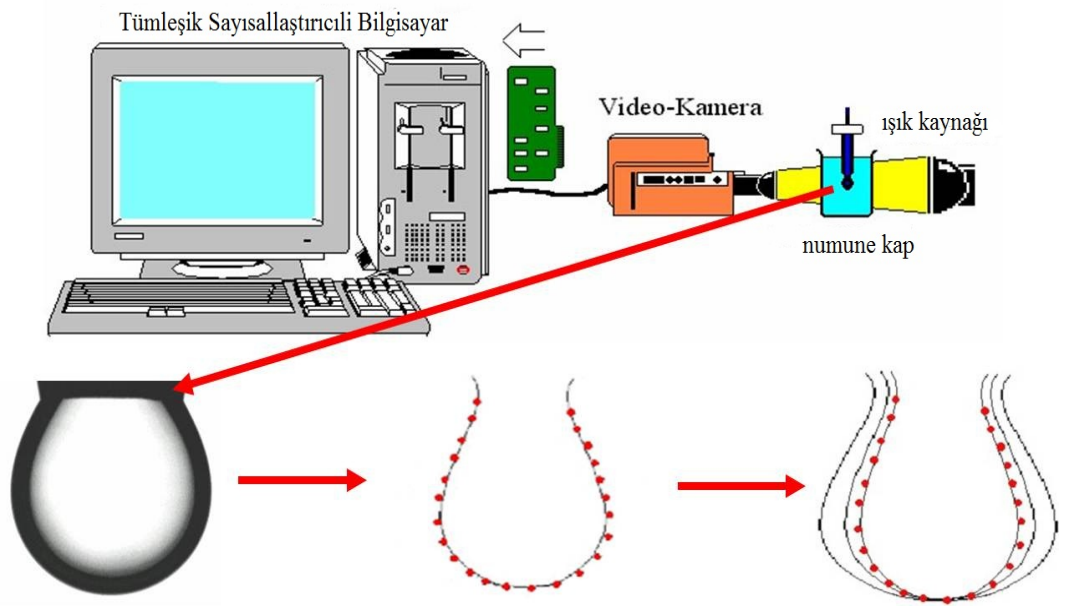
3.2.3 Ara Yüzey Geriliminin Ölçümü (PAT)

Ara yüzey gerilimi, emülgatörler için önemli bir özellik olan kritik misel konsantrasyonunu (bkz. 2.2.3 Emülgatörler) belirlemek için ölçülmüştür. Ara yüzey gerilimi, birbiriyle temas haline bulunan iki faz arasındaki kuvvetler olarak tanımlanabilmektedir. Lutensol AT 50’nin kritik misel konsantrasyonunu belirlemek için bu çalışmada profil analiz tensiyometresi (PAT-1 Sinterface Germany) kullanılmıştır. PAT, damlacık şekil analizi prensibine dayanarak ara yüzey gerilimini ölçmektedir. Damlacık şekil analizi sınır yüzeylerinin incelenmesi amacıyla geliştirilmiştir (Cheng et al., 1990). PAT, kapılar üzerinde oluşturulan damlacığın ölçüm süresince istenen aralıklarla (1 veya 3 saniyede bir)

video kamera ile fotoğraflayarak damlacık şekline göre Gauss-Laplace denklemi (Eşitlik 8) üzerinden ara yüzey gerilimi belirlemektedir (Loglio et al., 2001) (Şekil 3.9).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (12)$$

ΔP : Ara yüzeydeki basınç farkı, γ : Ara yüzey gerilimi, R: eğrilik yarıçapıdır. Ara yüzey gerilimi arttıkça, damlacıkta büzüşme meydana gelir diğer bir deyişle eğrilik yarıçapı azalır.



Şekil 3.9 Profil analiz tensiyometresinin çalışma prensibi (Miller)

Bu çalışmada, Lutensol AT 50'nin (%2,46E-5, %2,46E-4, % 7,38E-4, %0,00246, % 0,0246 ve %0,246) farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin gerilimi ölçülmüştür. Konsantrasyon arttıkça yüzey gerilimi düşmektedir.

3.2.4 Monomer Dönüşümünün Belirlenmesi

Monomer dönüşümü, kullanılan monomer miktarının reaksiyon süresince ne kadarının polimerleştiğinin bilinmesidir. Bu çalışmada monomer dönüşümü gravimetrik olarak belirlenmiştir. Metilmetakrilat monomer halinde uçucudur

ancak polimerleştğinde kimyasal yapısı değişir. Polimetilmetakrilat (PMMA) metilmetakrilatın polimerleşmiş halidir. PMMA cam yerine kullanılabilen ısı dayanımı yüksek bir polimerdir. Polimerleşmiş örnekten, ağırlığı bilinen yüzey alanı geniş bir kaba belli miktarda konulur. Kap içerisindeki örnekteki su tamamen buharlaşmaya kadar çeker ocak altında bekletilir. İyice kuruduğu gözlemlenen örnek, bir de 105 °C' deki fırında 1 saat bekletilerek sabit tartıma getirilir ve ağırlığı belirlenir. Kurutma öncesi ve sonrasında meydana gelen örnek ağırlığındaki değişim, örnekteki su hariç bütün materyallerin polimere bağlandığı bilindiğinden kuru baz üzerinden maksimum polimer miktarına bölünür. Bulunan değer 100 ile çarpılarak kullanılan monomerin % kaçının polimere dönüştüğü belirlenir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sonuçlar dört ana başlık altında incelenmiştir.

I. Lutensol At 50'nin kritik misel konsantrasyonunun belirlenmesi

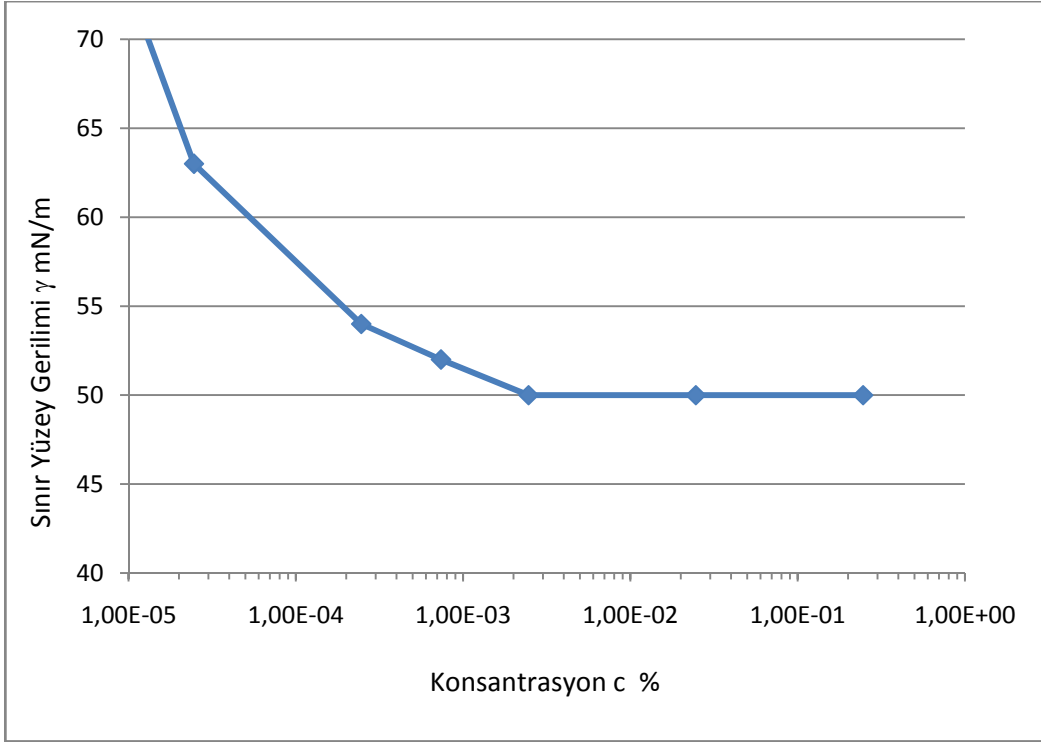
II. Partikül yüklemesi yapılmadan polimerizasyon sırasında miniemülsiyonların stabilizasyonu

III. Miniemülsiyon polimerizasyon ile SiO₂ nanopartiküllerinin enkapsülasyonu

IV. Metal oksit nanopartiküllerinin monomer damlacıkları içerisine çöktürülmesi

4.1 Lutensol AT 50'nin Kritik Misel Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Bu çalışmada, Lutensol AT 50'nin kritik misel konsantrasyonunu belirlemek amacıyla altı farklı konsantrasyonda (%2,46E-5, %2,46E-4, % 7,38E-4, %0,00246,% 0,0246 ve %0,246) su Lutensol At 50 karışımının yüzey gerilimi damlacık analiz tensiyometresi ile analiz edilmiştir. Kritik misel konsantrasyonu ve üzerindeki konsantrasyonlarda emülgatör molekülleri misel yapılarını oluşturmaktadırlar. Bir kere misel yapıları oluştuktan sonra damlacık nükleasyonuna olanak vermeyen emülsiyon polimerizasyon rejim riski ortaya çıkmaktadır. Farklı emülgatör konsantrasyonlarının yüzey gerilimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Yüzey Geriliminin Lutensol At 50 Emülgatör konsantrasyonuna bağlı değişimi

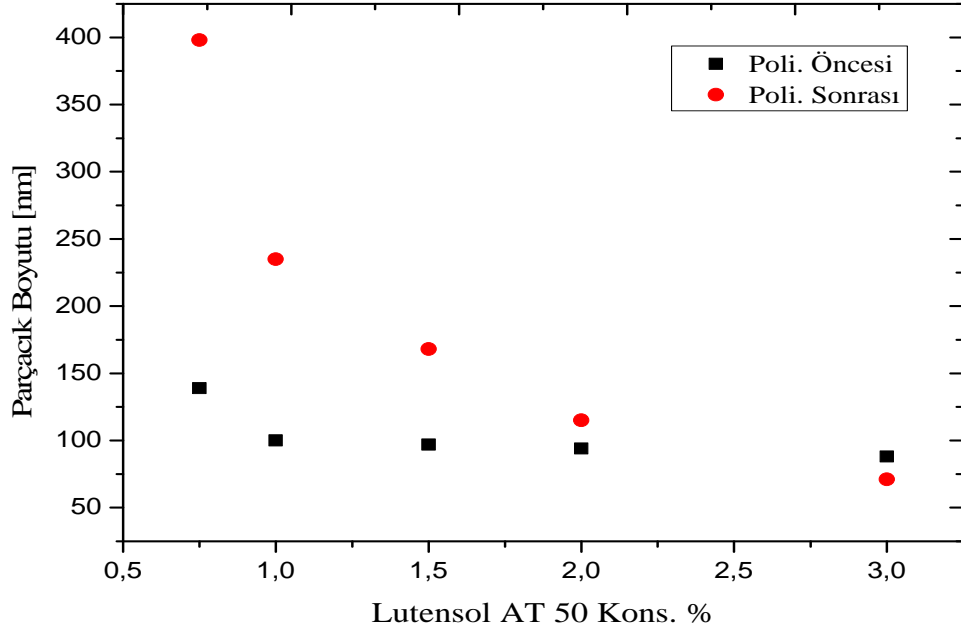
Emülgatör konsantrasyonun c artmasıyla yüzey gerilimi γ düşmektedir. Çünkü emülgatör konsantrasyonun artmasıyla daha fazla emülgatör molekülü su-hava yüzeyine bağlanmaktadır. Ancak % 0,002 konsantrasyonunun üzerinde yüzey gerilimi daha fazla düşürülemediği. Bu konsantrasyon Lutensol AT 50'nin kritik misel konsantrasyonudur.

4.2 Partikül Yükleme Yapılmadan Polimerizasyon Sırasında Miniemülsiyonların Stabilizasyonu

Miniemülsiyon kullanımının en büyük özelliği, 500 nanometreden küçük, homojen, stabil damlacık elde edilmesinin yanı sıra damlacık boyutunun ve sayısının polimerizasyon reaksiyonu süresince aynı kalmasıdır. Bu özelliği mümkün kılan ise damlacığın oluşma mekanizmasının damlacık mekanizması olmasıdır. Damlacık nükleasyon mekanizmasında; boyut küçültme işlemi ile elde edilen 500 nanometreden küçük boyuttaki damlacıklar, emülgatör tarafından stabilize edilmekte ve damlacık içerisine radikal girmesiyle polimerizasyon işlemi damlacık içerisinde gerçekleşmektedir. Reaksiyon yerinden dolayı damlacık boyutunda ve sayısında herhangi bir değişim olmamaktadır.

Partikül boyut dağılımı polimerizasyondan önce ve sonra, farklı Lutensol AT 50 konsantrasyonlarında hazırlanan miniemülsiyonlar için Nanotrac yardımıyla ölçülmüştür. Damlacık/partikül boyutunda değişimin olmadığı konsantrasyon çok avantajlıdır. Çünkü bu konsantrasyonda ne koalesens (düşük surfaktan konsantrasyonunda yetersiz stabilizasyon) ne de emülsiyon polimerizasyonu (aşırı miktarda emülgatör konsantrasyonunda misel veya homojen nükleasyonuna neden olan) gerçekleşmektedir. Bu çalışmada bu “stabil” konsantrasyonlar miniemülsiyon polimerizasyon rejimi olarak adlandırılacaktır.

Miniemülsiyon stabilitesi, dispers faz oranından, partikül büyüklüğünden, kullanılan emülgatör çeşidi ve miktarından etkilenmektedir. Dispers faz oranının % 20 olduğu saf monomer damlacıklarının, iyonik olmayan emülgatör Lutensol AT 50 konsantrasyonunun, sürekli fazın ağırlığı üzerinden $c = \% 0,1$ ile % 3 arasında değiştirilmesi ile miniemülsiyon polimerizasyon rejimi gözlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda Lutensol AT 50 içeren örneklerin damlacık ve partikül boyutları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Parçacık boyutunun polimerizasyondan öncesi ve sonrası emülgatör konsantrasyonuna bağlı değişimi

Çalışmada incelenen emülgatör konsantrasyonlarından, % 0,75 oranından daha az emülgatör kullanılması durumunda miniemülsiyon tam anlamıyla

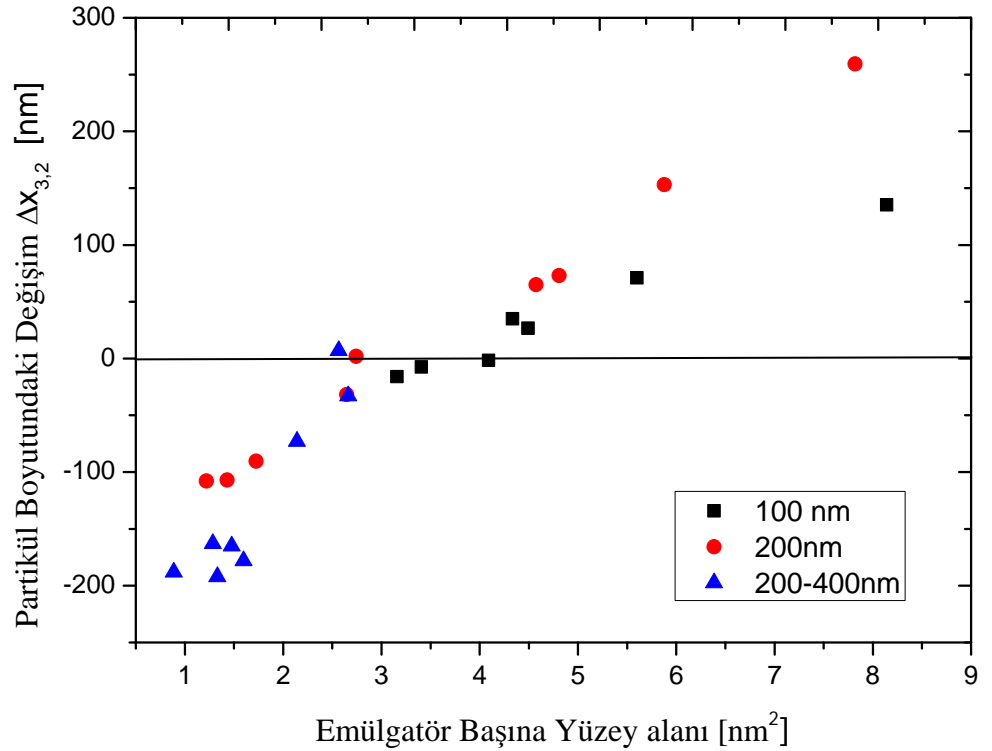
homojen olarak elde edilememiş içerisinde topak oluşumu gözlenmiştir. %0,2; % 0,3; % 0,4 ve % 0,5 konsantrasyonlarında damlacık boyutu, polimerizasyon öncesinde istenilen damlacık boyut aralığında elde edilmesine rağmen polimerizasyon sırasında damlacıkların büyümesi ve küçük topak oluşumu engellenememiştir. Buna sebep olarak damlacık yüzey alanının yeteri miktarda emülgatör molekülü ile kaplanamadığı gösterilmektedir. % 0,75 emülgatör konsantrasyonunun üzerinde miniemülsiyonlar homojendir. Bu konsantrasyon anyonik bir emülgatör olan SDS için gerekli olan miktardan çok yüksektir. SDS kullanarak homojen emülsiyon % 0,016 konsantrasyonunda elde edilebilmiştir (Hecht et al.,2011). Bu şaşırtıcı bir durum değildir çünkü bir emülgatörün etkinliği polar kısmındaki yüküne, boyutuna ve molekül yapısına güçlü bir şekilde bağlıdır. İyonik olmayan emülgatörler, iyonik olan emülgatörlere kıyasla daha az etkinliğe sahiptirler. Çünkü iyonik olmayan emülgatörlerin ağırlık fraksiyonu çok daha yüksektir (Landfester, 2001). Bu sebeple emülgatörün damlacık yüzeyine olan difüzyon süresi uzamakta ve damlacıklar bu süre içerisinde büyümeye devam etmektedirler. Ayrıca iyonik emülgatör emülsiyonları taşıdıkları yük sebebiyle emülsiyonları elektrostatik olarak stabilize etmektedirler.

Şekil 4.2'den görüldüğü gibi, emülgatör konsantrasyonunun artmasıyla yüzey gerilimi azalmış ve daha küçük damlacıklar elde edilmiştir. 0,75 %, 1 %, 1,5 % and 2 % emülgatör konsantrasyonlarında örnekler tamamen homojendir. Ancak polimerizasyondan sonra partikül boyutundaki artış önlenememiştir. % 3 emülgatör konsantrasyonunda polimerizasyon sonrasında partikül boyutunda azalma gözlenmiştir. Bu durum, damlacık yüzey alanının yeteri miktarda emülgatörle kaplandıktan sonra kalan emülgatör moleküllerinin misel yapılarını oluşturması ile açıklanmaktadır ve partikül nükleasyonu bu misel yapıları içerisinde gerçekleşmektedir.

Her emülgatör molekülü damlacık üzerinde belli bir yüzey alanına ihtiyaç duymaktadır. Emülgatör molekülleri koalesense neden olmayacak şekilde belli bir minimum alan ve emülsiyon polimerizasyonuna geçmeden belli bir maksimum alan kaplama kapasitesine sahiptirler. Bu sebeple miniemülsiyon polimerizasyon rejimini değerlendirmek için gerekli karşılaştırma büyüklüğü olarak bir emülgatör molekülünün partikül üzerinde kapladığı yüzey alanı değeri $A_{Yüzey}$ kullanılmıştır.

Genel olarak emülsiyon içerisinde daha yüksek miktarda emülgatör bulunduğu zaman daha düşük yüzey gerilimi ve daha küçük polimer partikülleri elde edilmektedir (Landfester et al., 1999). Emülgatör olarak SDS kullanımında, daha büyük damlacıklar sadece stabilizasyon için daha az emülgatör molekülüne ihtiyaç duyulmaz ayrıca emülsiyon polimerizasyon prosesinden dolayı daha fazla emülgatör eklenmesi istenmeyen bir durumdur. Daha büyük damlacıklarda emülgatör molekülünün polimer partikülü üzerinde kapladığı alan da artmaktadır.

İyonik olmayan bir emülgatör çeşidi olan Lutensol AT 50 kullanıldığında miniemülsiyon rejimini incelemek amacıyla bir Lutensol AT 50 molekülünün damlacık üzerinde kapladığı yüzey alanı ile partikül boyutunun bire bir damlacık boyutuyla aynı olduğu durum arasındaki ilişkiyi gösteren grafik çizilmiştir. Polimerizasyon sırasında Sauter ortalama çapındaki değişim polimerizasyon çeşidini göstermektedir. Sauter ortalama çapındaki değişim Lutensol AT 50 molekülünün damlacık üzerinde kapladığı yüzey alanı değerine karşı çizilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Partikül boyutundaki değişimin Lutensol AT 50 molekülünün kapladığı alanla ilişkisi

Y ekseninde görülen partikül boyutundaki değişim, partikül boyutunun damlacık boyutundan olan farkını ifade etmektedir. Partikül boyutundaki değişim Şekil 4.3'ten de görüldüğü gibi emülgatör yüzey alanı arttıkça partikül boyutundaki değişim de artmaktadır. Grafikte dikkat çeken en önemli nokta maksimum ($A_{Yüzey,Max}$) ve minimum emülgatör molekülünün kapladığı alanın ($A_{Yüzey,Min}$) birbirine eşit olmasıdır. Bu da miniemülsiyon polimerizasyon rejiminin, her damlacık boyutu için aynı olduğunu ve yaklaşık olarak 4 nm^2 ideal yüzey alanında $A_{Yüzey,ideal}$ geçerli olduğu belirlenmiştir. Burada miniemülsiyon polimerizasyon rejimi damlacık boyutuna bağımlılık göstermemektedir. Literatürde Hecht ve ark. (2011), anyonik emülgatör SDS'in miniemülsiyon polimerizasyon rejimi üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada, anyonik karakterdeki SDS emülgatör molekülünün kapladığı maksimum ve minimum yüzey alanlarının birbirinden farklı değerlere sahip oldukları bulunmuştur. Miniemülsiyon rejimi SDS kullanıldığı zaman damlacık boyutuna bağımlıdır ve farklı yüzey alanlarında da miniemülsiyon rejimi gözlenmektedir. Bu iki emülgatör molekülünün miniemülsiyon polimerizasyon rejimi arasındaki farklılık bazı varsayımlarla açıklanabilmektedir. SDS ile yapılan denemelerde SDS her zaman kritik misel konsantrasyonunun altında emülsiyonlara eklenmiştir. Partikül boyutundaki değişimlerin de homojen nükleasyon mekanizmasından dolayı gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Ancak Lutensol AT 50 kullanımında, kritik misel konsantrasyonu (% 0,002) çok düşük olarak belirlenmiştir. Lutensol AT 50 kullanarak hazırlanan miniemülsiyonların stabilizasyonunu sağlayabilmek amacıyla emülgatör, emülsiyonlara kritik misel konsantrasyonunun (% 0,002) üzerinde eklenmiştir. Bu sebeple Lutensol AT 50 emülgatörünün kullanılması durumunda, polimer partikül boyutu değişiminin misel nükleasyonu gerçekleşmesi sebebiyle meydana geldiği tahmin edilmektedir. Ancak homojen nükleasyonun neden gerçekleşmediği ile ilgili bir açıklama bulunamamıştır.

4.3 Miniemülsiyon Polimerizasyon ile SiO₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyonu

Hibrit nanopartiküllerin üretilmesinde, nanopartiküllerin polimer matrisi içerisine homojen bir şekilde enkapsüle edilmesi çok önemlidir. Bu çalışmada miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde çalışılması ile içi dolu olmayan polimer

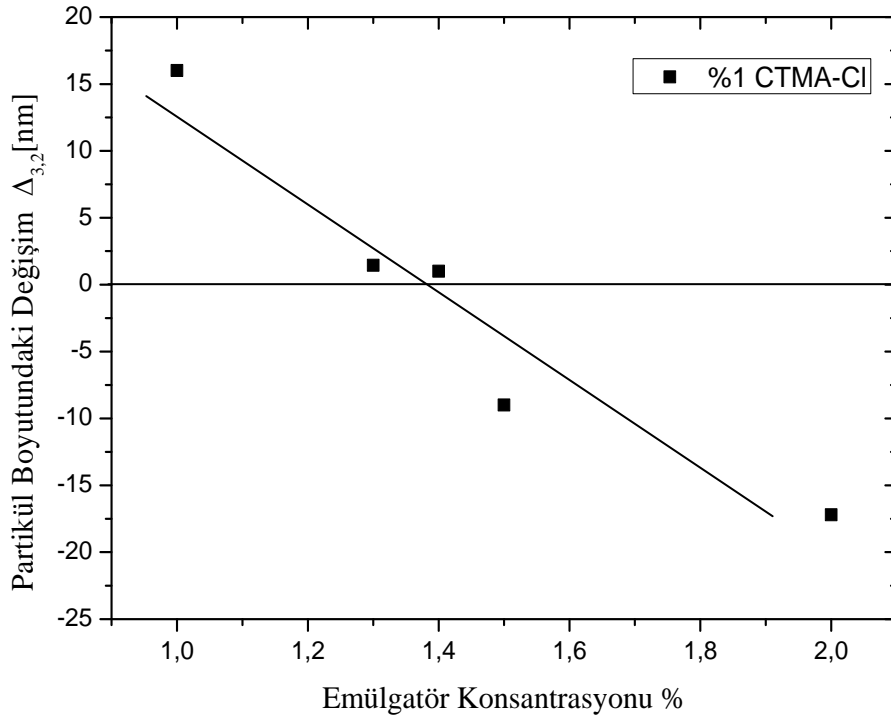
partiküllerinin oluşumu engellenecek ve hibrit nanopartikülleri homojen bir şekilde elde edilebilecektir. Homojen hibrit nanopartikülleri üretebilmek için miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde çalışılmalı ve bunun için enkapsüle edilecek nanopartiküllerin ve emülgatörün konsantrasyonu ayarlanmalıdır.

Hidrofobizasyon ajanı olarak MPS (metakrilasidi trimetoksilan) ve CTMA-Cl (Setiltrimetilamonyumklorid) kullanılmıştır. MPS ile hidrofobize edilmiş SiO₂ nanopartiküllerinin enkapsülasyonunda Lutensol AT 50 ve SDS emülgatörleri kullanılmıştır. CTMA-Cl ile hidrofobize edilmiş SiO₂ nanopartiküllerinin kapsülasyonunda ise sadece Lutensol AT 50 emülgatörü kullanılmıştır. Anyonik bir emülgatör olan SDS kullanılmamasının sebebi CTMA-Cl ajanının katyonik olmasıdır. Tüm yükleme oranları monomer ağırlığı üzerinden hesaplanmıştır.

4.3.1 CTMA-Cl ile Hidrofobize Edilmiş SiO₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyonu

%1 ve % 5 oranında CTMA-Cl ile hidrofobize edilmiş SiO₂ nanopartiküllerinin enkapsülasyonunda miniemülsiyon polimerizasyon rejiminin belirlenmesi için Lutensol AT 50 sırasıyla % 1-2 ve % 0,1-1,5 arasında farklı konsantrasyonlarda kullanılmıştır.

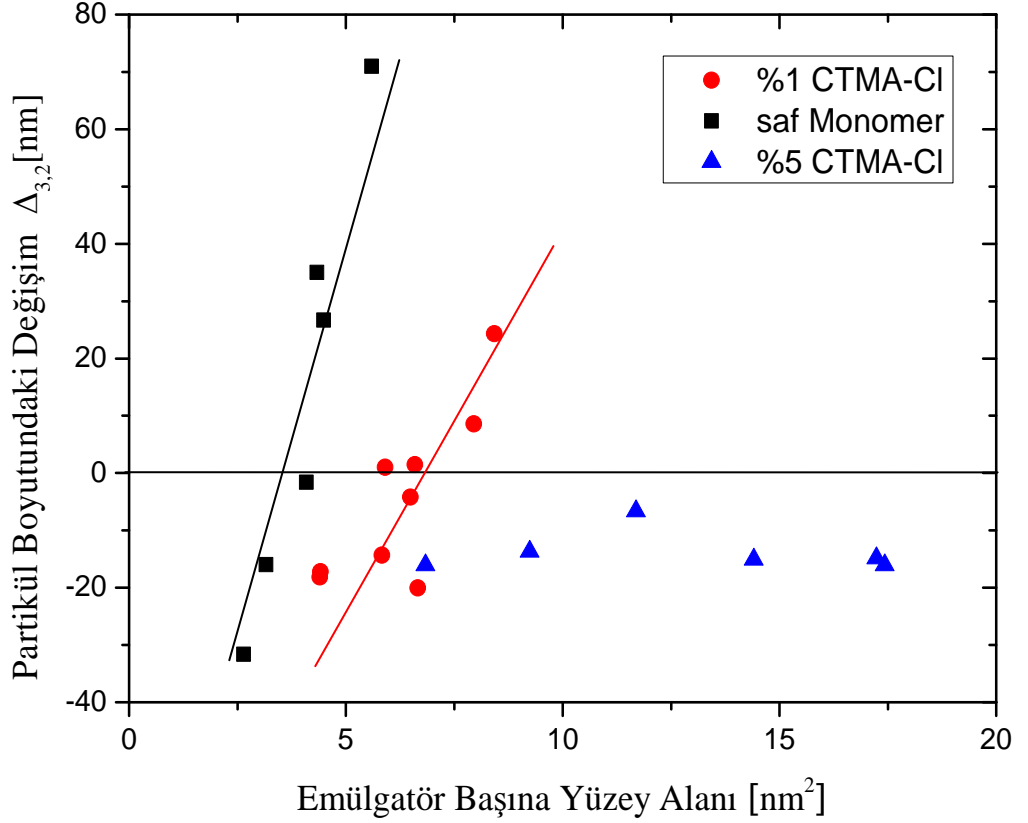
Şekil 4.4'te % 1 CTMA-Cl yüklenmiş emülsiyonun emülgatör konsantrasyonu ile partikül boyut değişimi arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 4.4 %1 CTMA-Cl yüklenmiş emülsiyonun partikül boyutundaki değişimle emülgatör konsantrasyonu arasındaki ilişki

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi emülgatör konsantrasyonu arttıkça partikül boyutundaki değişim azalmıştır. Yaklaşık olarak % 1,4 Lutensol AT 50 konsantrasyonunda miniemülsiyon polimerizasyon rejimi geçerli olmaktadır.

CTMA-Cl ile hidrofobize edilmiş SiO_2 nanopartiküllerinin % 1 ve % 5 yükleme oranlarında miniemülsiyon polimerizasyon rejimi şekil 4.5'de incelenmiştir.



Şekil 4.5 % 1 ve % 5 oranlarında CTMA-Cl yüklenmiş emülsiyonların partikül boyutundaki değişimin Lutensol AT 50 molekülünün kapladığı alanla ilişkisi

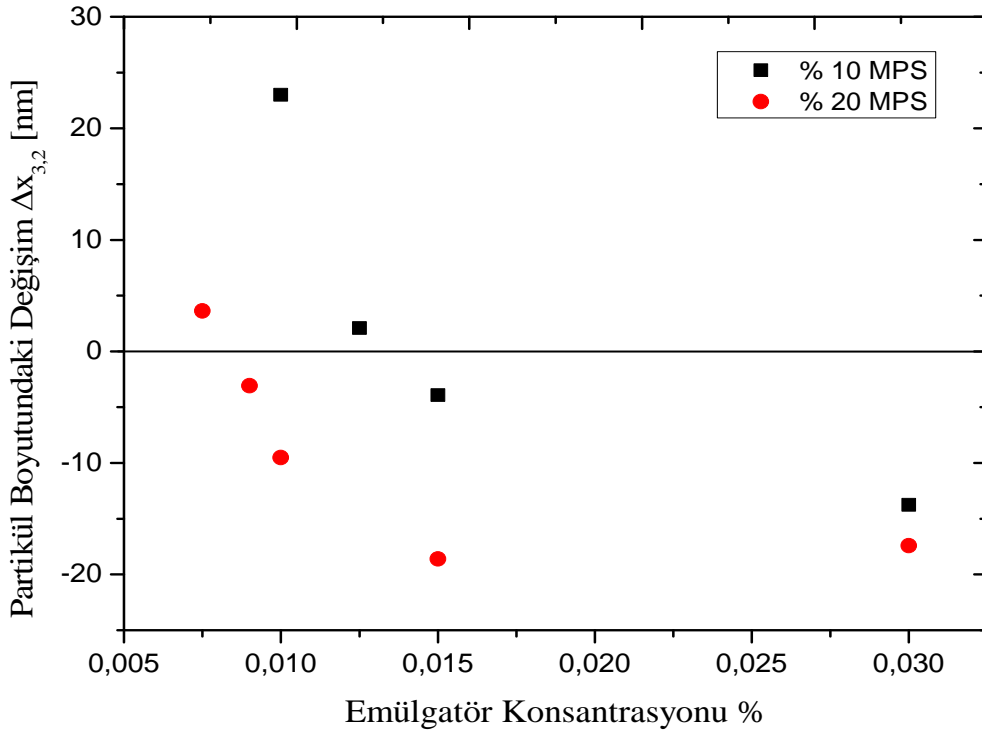
Şekil 4.5’de, $A_{Yüzey,ideal}$ ’in partikül yükleme oranı ile değişimi gösterilmiştir. Polimerizasyondan önceki damlacık boyutu grafikteki bütün emülsiyonlar için hemen hemen sabit ve 85-100 nm aralığındadır. Saf monomer damlacıklarına kıyasla %1 CTMA-Cl ile hidrofobize edilmiş nanopartiküllerin enkapsülasyonu daha büyük yüzey alanında gerçekleştirilmiştir. Bu da daha az emülgatör kullanılması ile “stabil” emülsiyon elde edildiği anlamına gelmektedir. Miniemülsiyonun polimerizasyon rejiminin emülgatör molekülü başına yaklaşık olarak $A_{Yüzey,ideal} = 7 \text{ nm}^2$ ’de geçerli olduğu belirlenmiştir.

%5 oranında CTMA-Cl-SiO₂ nanopartiküllerinin enkapsülasyonunda “stabil” emülsiyonlar üretilenmemiştir. Çünkü emülgatör konsantrasyonu daha büyük $A_{Yüzey,ideal}$ elde edilmesi için daha fazla azaltılamamıştır. $A_{Yüzey,ideal}$ ’deki artış, SiO₂ nanopartiküllerinin damlacık yüzeyine yerleşmesi ile Lutensol At 50’ nin damlacık yüzeyinde kopması ile açıklanabilmektedir. Diğer bir açıklama

olarak, emülsifikasyon işlemi sırasında CTMA-Cl ajanlarının silika yüzeyinden koparak sürekli fazda çözünmesi yapılabilmektedir. Bu olay CTMA-Cl hidrofobizasyon ajanlarının SiO₂ nanopartikülleri üzerine sadece adsorbe edilmeleri ve SiO₂ nanopartiküllerine zayıf bağlarla bağlı olması durumunda gerçekleşmektedir. Burada CTMA-Cl emülgatör olarak davranmaktadır. Emülsiyondaki emülgatör miktarının artması ile misel yapıları oluşmakta ve polimer partikül boyutunda azalmaya neden olmaktadır.

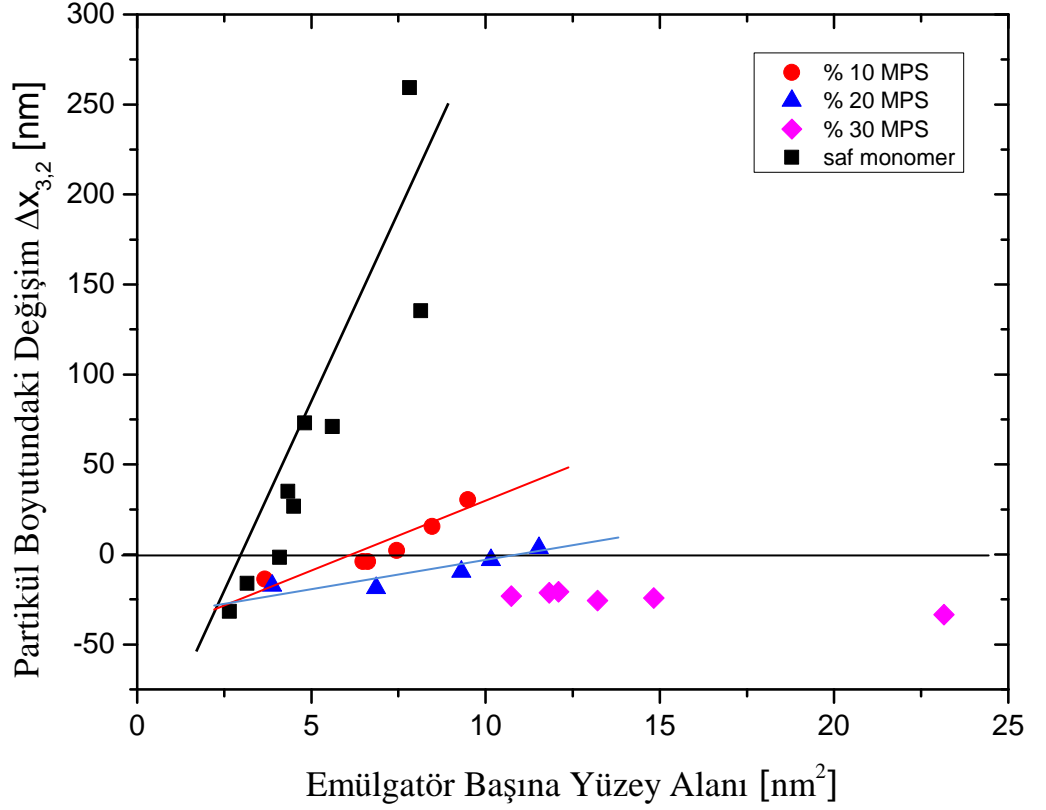
4.3.2 Lutensol AT 50 kullanarak MPS ile Hidrofobize edilmiş SiO₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyonu

MPS ile hidrofobize edilmiş silika nanopartiküllerinin miniemülsiyon polimerizasyon rejimine enkapsülasyonunu belirlemek amacıyla Lutensol AT 50 farklı miktarlarda kullanılmıştır. Sauter çapının emülgatör konsantrasyonu ile ve $A_{Yüzey}$ ile değişimi Şekil 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.6 %10 ve % 20 MPS yüklenmiş emülsiyonun partikül boyutundaki değişimle emülgatör kons. arasındaki ilişki

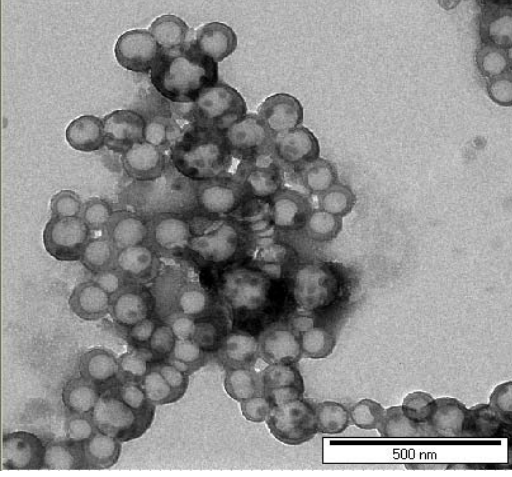
Emülgatör konsantrasyonu arttıkça partikül boyutundaki değişim azalmakta ve x ekseninde sıfır değerinde kesişim yapmaktadır. Bu kesişim noktalarındaki özel emülsiyonlar ideal emülgatör konsantrasyonuna sahiptirler. Dispers faza bağlı sonuçları ayrı değerlendirebilmek için sonuçlar $A_{Yüzey}$ 'e bağlı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.7 % 10, %20 ve % 30 oranlarında MPS yüklenmiş emülsiyonların partikül boyutundaki değişimin Lutensol AT 50 molekülünün kapladığı alanla ilişkisi

Şekil 4.7’de gösterilen tüm örneklerin damlacık boyutları 84-150 nm aralığındadır. Şekilden görüldüğü gibi % 20 yükleme oranına kadar “stabil” miniemülsiyonlar elde edilebilmiştir. Yükleme oranının artırılmasıyla, miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde emülgatör molekülü başına yüzey alanı artmıştır. Miniemülsiyon polimerizasyon rejiminin, % 10 ve % 20 yükleme oranlarında sırasıyla Lutensol AT 50 emülgatörü başına 7 nm² ve 11 nm² yüzey alanında gerçekleştiği bulunmuştur. Yükleme oranıyla $A_{Yüzey,ideal}$ ’deki artış Lutensol AT 50’nin damlacık yüzeyinden kopmasıyla açıklanmaktadır. Emülgatör molekülünün kopmasının nedeni olarak silika partiküllerin arayüzeyde yerleşmiş

olması veya hidrofobizasyon ajanlarının partikül yüzeyinden ayrılarak monomer su arayüzeyinde emülgatör olarak davranması gösterilebilmektedir. % 20 oranında MPS-SiO₂ nanopartiküllerinin miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde gerçekleştirilen enkapsülasyonunun TEM fotoğrafı Şekil 4.8’de verilmiştir.



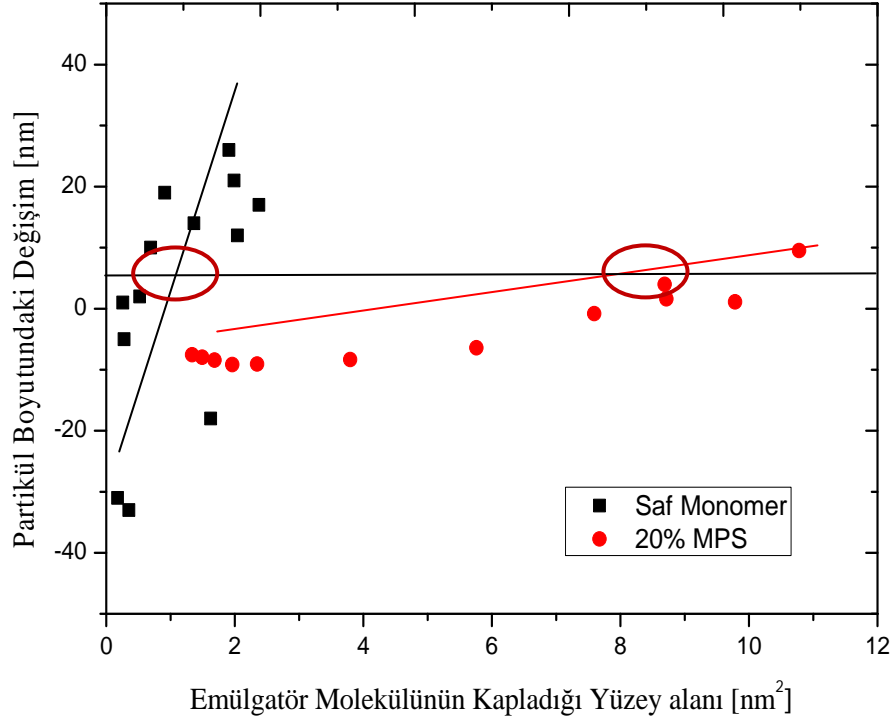
Şekil 4.8 Lutensol AT 50 kullanımında % 20 oranında MPS-SiO₂ nanopartiküllerinin enkapsülasyon TEM fotoğrafı

Şekil 4.8’den görüldüğü gibi MPS ile hidrofobize edilmiş SiO₂ nanopartikülleri % 20 oranında başarıyla enkapsüle edilmişlerdir.

MPS ile hidrofobize edilmiş SiO₂ nanopartiküllerinin enkapsülasyonu, miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde çok düşük emülgatör konsantrasyonlarında bile % 20 yükleme oranının üzerinde gerçekleştirilememiştir. Bu şu şekilde açıklanmaktadır: yüksek yükleme oranlarında hidrofobizasyon ajanları silika nanopartikül yüzeyinden ayrılırlar ancak daha fazla MPS ajanı ortamda bulunduğu için damlacık yüzeyine tutunamayan ajanlar sürekli faza difüze olmakta ve burada emülgatör gibi davranmaktadırlar. Ama hidrofobizasyon ajanı olarak MPS kullanılması durumunda CTMA-Cl’ye kıyasla, bu ajanların emülgatör gibi davranma eşikleri daha yüksektir. Çünkü MPS ajanları silika yüzeyine kimyasal reaksiyonla adsorbe edilmiştir ve SiO₂ nanopartiküllerine daha güçlü bağlarla bağlı bulunmaktadır.

4.3.3 SDS kullanarak MPS ile Hidrofobize edilmiş SiO₂ Nanopartiküllerinin Enkapsülasyonu

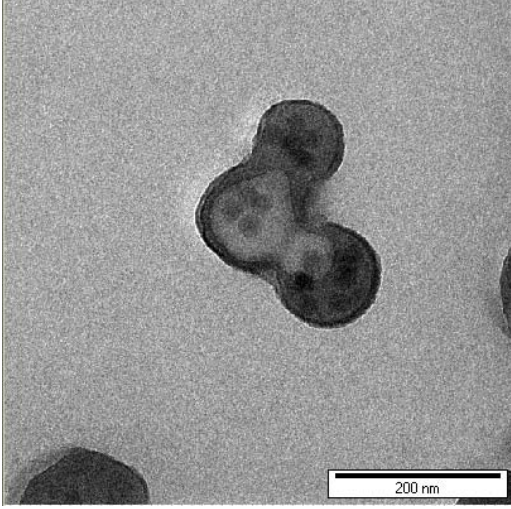
SDS'in emülgatörünün kullanıldığı durumda, yüklü olmayan ve % 20 MPS-SiO₂ yüklü monomer damlacıklarının $A_{Yüzey,ideal}$ değerinin karşılaştırılması Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 % 20 oranında MPS yüklenmiş emülsiyonların partikül boyutundaki değişimin SDS molekülünün kapladığı alanla ilişkisi

Polimerizasyon öncesinde damlacık boyutu 76-85 nm aralığında bulunmuştur. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi % 20 oranında MPS ile hidrofobize edilmiş SiO₂ nanopartiküllerinin enkapsülasyonu miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde SDS emülgatörünün kapladığı daha büyük yüzey alanında yaklaşık 8 nm²'de gerçekleştirilmiştir. %20 MPS ile hidrofobize edilmiş SiO₂ nanopartiküllerinin Lutensol AT 50 eşliğinde enkapsülasyonu miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde 11 nm²'de gerçekleşmiştir. SDS emülgatörünün kullanılması durumunda partikül üzerinde daha küçük alan kaplamasının sebebi SDS emülgatörünün molekül ağırlığının (288 g/mol) Lutensol AT 50

emülgatörününkinden (2460 g/mol) daha az olmasıdır. Bu sebeple, molekül ağırlığı az olan SDS molekülü partikül üzerinde daha az yer kaplamaktadır. % 20 oranında MPS-SiO₂ nanopartiküllerinin % 20 oranında miniemülsiyon polimerizasyon rejimindeki enkapsülasyonunun TEM fotoğrafı Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 SDS kullanımında % 20 oranında enkapsüle edilen MPS-SiO₂ nanopartiküllerinin TEM fotoğrafı

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi MPS ile hidrofobize edilmiş SiO₂ nanopartikülleri % 20 oranında SDS kullanılması durumunda başarıyla enkapsüle edilmişlerdir.

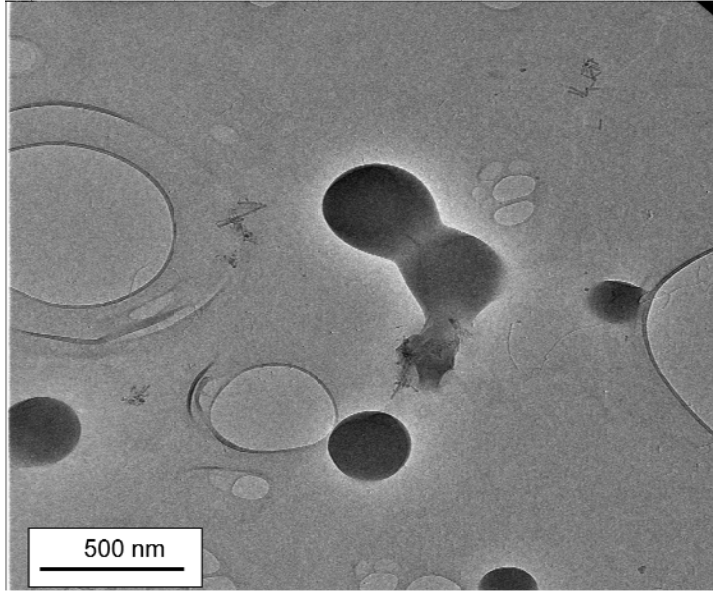
4.4 Metal Oksit Nanopartiküllerinin Monomer Damlacıkları İçerisine Çöktürülmesi

Hidrofilik nanopartiküllerin hidrofobik damlacıklar içerisine çöktürülebilmesi için bu nanopartiküllerin önce hidrofobize edilmesi gerekmekte ve sonrasında hidrofobize edilmiş nanopartiküllerin monomer faz içerisine disperse edilmeleri gerekmektedir (Forcada and Ramos, 2010). Ancak bu işlemler zahmetli ve zordur. Bu sebeple, bu çalışmada metal oksit nanopartiküllerinin (ZnO ve FeO) doğrudan dispers faz içerisine çöktürülmesi incelenmiştir.

Metaloksit nanopartiküllerinin doğrudan monomer damlacıklarının içerisine çöktürülebilmesi için dispers faz içerisine çöktürme ajanı olarak yağda çözünür

amin eklenmiştir ve metal oksit kaynağı olarak çinko sülfat ve demir sülfat kullanılmıştır. Amin eklenmesi miniemülsiyonun stabilizasyonunu negatif yönde etkilemiştir. Bu sebeple stabilizasyon sorununun üzerinden gelebilmek amacıyla iki farklı amin çeşidi farklı emülgatörler ile test edilmiştir.

Oktülaminin kullanıldığı durumda birçok emülgatör denenmiştir. Ancak oktülamin kullanılması durumunda % 20 dispers faz oranında stabilizasyon sağlanamamıştır. Bu sebeple diğer amin çeşidi oleyilamin kullanılmıştır. Oleyilamin kullanımında, % 20 dispers faz oranında miniemülsiyon stabilizasyonu denenem emülgatörlerden sadece iyonik olmayan emülgatör olan Tween 80 ile FeO nanopartikülünün çöktürülmesinde sağlanmıştır. Tween 80 emülgatörünün % 2 oranında kullanımı stabilizasyon için yeterli olmuştur. Polimerizasyondan önce damlacık boyutu $x_{3,2} = 80$ nm, polimerizasyondan sonra partikül boyutu ise 128 nm ölçülmüştür. Stabilize edilen bu örneğin gravimetrik olarak monomer dönüşümü hesaplanmış ve % 61 bulunmuştur. Demir oksit nanopartiküllerinin polimetilmetakrilatın içerisine çöktürmenin başarılı olup olmadığını öğrenmek için örnek, TEM ile fotoğraflanmıştır. TEM fotoğrafı Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Tween 80-V59-Oleyilamin ve FeSO₄ içeren örneğin TEM fotoğrafı

Şekil 4.11’de koyu renkteki damlacıklar polimerize olmuş partiküllerdir. TEM fotoğrafında görülen iğne benzeri çubuklar FeO nanopartikülleridir. Ancak FeO nanopartikülleri istenildiği gibi polimer partikülleri içerisinde bulunmamaktadır.

Çöktürme işlemini iyileştirmek ve aynı zamanda monomerin polimere dönüşümünü artırmak amacıyla iki farklı polimerizasyon başlatıcı AIBN ve V601 kullanılmış ve emülsiyon stabilizasyonunu daha kolay sağlamak için dispers faz oranı %20’den %10’a indirilmiştir. Dispers faz oranının düşürülmesiyle daha saf bir çöktürme ajanı olan oktülamin tekrar denenmiş ve bu sefer stabilizasyonda sorun yaşanmamıştır. Daha saf amin kullanılması ile safsızlığın neden olduğu yan etkiler engellenebilmiştir. Tween 80 kullanımı ile ve dispers faz oranının düşürülmesi ile stabil polimer partikülleri elde edilebilmiştir. İki farklı polimerizasyon başlatıcı kullanımı ile monomer dönüşümü Tablo 4.1’de özetlenmiştir.

Tablo 4.1 Monomerden polimer-dönüşümünün polimerizasyon başlatıcı ile değişimi, = % 10

Monomerden polimer-dönüşümü	AIBN	V601
ZnSO ₄	% 62	% 64
FeSO ₄	% 63	% 65

Monomer dönüşümünde önemli bir artış elde edilememesine rağmen V601 ve AIBN kullanımı ile çöktürme işleminde ilerleme kaydedilmiştir. Bu dört farklı örnek TEM ile fotoğraflanmıştır. Şekil 4.12’de V601’in polimerizasyon başlatıcı olarak kullanıldığı fotoğraflar verilmiştir. AIBN’in kullanıldığı örneklerin TEM fotoğrafları ise Şekil 4.13’te verilmiştir.

Şekil 4.12 %10 Dispers fazda V601 başlatıcı ile çöktürme örneklerinin TEM fotoğrafları

Şekil 4.12'de V601'in polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanıldığı durumda iki farklı reaktantın çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Polimerize edilen örnekler TEM ile görüntülenmiştir. Reaktant olarak FeSO_4 'ün kullanıldığı durumda iğne benzeri FeO nanopartikülleri dispers faz partiküllerinin içerisinde bulunmamaktadır. Emülsiyon içerisinde serbest olarak dağılmışlardır ve polimer partikülleri içerisine çöktürülememişlerdir. Şekil 4.12'de sağ tarafta yer alan fotoğrafta küçük siyah noktacıklar ZnO nanopartikülleridir. ZnO nanopartiküllerinin bazıları partikül içerisinde gözlenmiştir ve burada kalmışlardır.

Şekil 4.13 %10 Dispers fazda AIBN başlatıcı ile çöktürme örneklerinin TEM fotoğrafları

FeSO_4 kullanılan örneğin TEM fotoğrafında iğne benzeri FeO nanopartikülleri her yerde görülmektedir ve polimer partikülleri içerisine çöktürülmesi istenildiği gibi gerçekleştirilememiştir. ZnSO_4 'ün kullanıldığı durumda FeSO_4 reaktantının kullanıldığı duruma kıyasla daha düzenli ve kaliteli bir görüntü vardır.

Çöktürme işleminin düşük kaliteli olmasının sebebi olarak çinko sülfat ve demir sülfatın amin ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan tuzlarının miniemülsiyon stabilizasyonuna ve polimerizasyonuna negatif etkisinin olduğu tahmin edilmektedir. Nanopartiküllerin doğrudan monomer faz içerisine çöktürülmesinde miniemülsiyon stabilizasyonu iyonik olmayan emülgatör (Tween 80) ile sağlanmıştır ve bazı ZnO nanopartikülleri polimer partikülleri içerisinde gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Disperse edilen damlacıkların polimerizasyon sırasında damlacık kimliğinin değişmediği, reaksiyonun damlacık içerisinde gerçekleştiği işlem olan miniemülsiyon polimerizasyon rejimi, bu çalışmada iyonik olmayan bir emülgatör için incelenmiştir. Farklı boyutta damlacıklar elde edilmesine rağmen sadece belli bir emülgatör molekülünün kapladığı yüzey alanında miniemülsiyon polimerizasyon rejiminin geçerli olduğu belirlenmiştir.

MPS ve CTMA-Cl ile hidrofobize edilmiş materyallerin yükleme oranına bağlı olarak miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde enkapsülasyonu incelenmiştir. CTMA-Cl ile hidrofobize edilmiş silika nanopartiküllerinin sadece % 1 oranında enkapsülasyonu miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde başarılıdır. Daha fazla yükleme yapıldığında miniemülsiyon rejiminin geçerli olmadığı partikül boyutunun küçüldüğü gözlenmiştir. MPS ile hidrofobize edilmiş silika nanopartiküllerinin enkapsülasyonu ise % 20 yükleme oranına kadar miniemülsiyon polimerizasyon rejiminde gerçekleştirilmiştir. MPS ile hidrofobize edilmiş SiO₂ nanopartiküllerinin enkapsülasyonunun CTMA-Cl kullanıldığı duruma kıyasla daha yüksek yükleme oranında miniemülsiyon rejiminde gerçekleşmesi, MPS ajanlarının silika yüzeyine kimyasal reaksiyonla bağlandığı için daha güçlü bağlara sahip olması ile açıklanmaktadır. Bu yüzden bu ajanların partikül yüzeyinden koparak emülgatör olarak davranma eşikleri CTMA-Cl ajanlarına kıyasla daha yüksektir. Çünkü CTMA-Cl ajanları SiO₂ nanopartiküllerine sadece adsorbe edilmiştir ve zayıf bağlarla bağlıdır.

Bu çalışmada nanopartiküllerin doğrudan monomer damlacıklarının içerisine çöktürülmesi, hidrofobizasyon ve saflaştırma işlemlerinden tasarruf etmek ve enkapsülasyon işlemini hızlandırmak amacıyla incelenmiştir. Çöktürme işleminde miniemülsiyonların stabilizasyonu iyonik olmayan emülgatör kullanımı ile sağlanmıştır. Çöktürme işlemi, stabilize edilen örneklerin TEM fotoğraflarının çekilmesi sonucunda değerlendirilmiş ve ZnO nanopartiküllerinin bir kısmının polimer partikülleri içerisinde olduğu belirlenmiştir. Ancak metal oksit nanopartiküllerinin doğrudan monomer içine çöktürme işlemi, daha fazla araştırmaya ve iyileştirmeye ihtiyaç duymaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aguilar, F. A., Freudig, B. and Schuchmann, H. P., 2004, Herstellung von Emulsionen in Hochdruckhomogenisatoren mit Modifizierten Lochblenden, *Chemie Ingenier Technik*, 4.

Antonietti, M. and Landfester, K., 2002, "Polyreactions in Miniemulsions," *Progress in Polymer Science*, 27: 689-757.

Asua J. M., 2002, Miniemulsion Polymerization, *Progress in Polymer Science* 27: 1283-1346.

Atkins, P. W. and Paula, J., 2006, Physikalische Chemie, *Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. KgaA*, Weinheim.

Badolato, G. G., Schubert, H. and Schuchmann, H. P., Stabilität von Emulsionen, Universität Karlsruhe.

Bailly, N., 2008, Ab Diblock Copolymers Via Raft Mediated Miniemulsion Polymerization, Master Thesis (Unpublished).

Becher, P., 1965, Emulsions, Theory and Practice, New York: Reinhold.

Bechthold, N., 2000, Polymerisation in Miniemulsion, Dissertation, Golm: Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung.

Behrend, O., Ax, K. and Schubert, H., 2000, Ultrason. Sonochem., 7:77-85.

Berne, B. J. and Pecora, R., 1976, Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics, *General Publishing Company*, Toronto.

Berres, P., 2010, Untersuchungen zur Stabilität von Partikelbeladenen Miniemulsionen bei niedrigen Emulgatorkonzentrationen, Master Thesis (Unpublished).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bondy, C. and Söllner, K., 1935, On the mechanism of Emulsification by Ultrasonic Waves, *Transaction of the Faraday Society*, 31: 835-846.

Böge, A. and Eichler, J., 2005, Physik. Bd. Vieweg Verlag, 10.

Chamberlain, B. J., Napper, D. H. and Gilbert, R. G., 1982, *Journal of Chem. Society Faraday Transaction*, I 78: 591.

Chaudry, Q., Castle, L. and Watkins, R., 2010, Nanotechnologies in Food, *The Royal Society Of Chemistr*, Cambridge, 244p.

Cheng, P., Li, D., Boruvka, L., Rotenberg, Y. and Neumann, A. W., 1990, *Colloids Surfaces*, 43:151.

Choi, Y. T., El-Aasser, M. S., Sudol, E. D. and Vanderhoff, J. W., 1985, *Journal Polymer Science Polymer Chemistry*, 23:2973.

Chou Y. J. and El-Aasser, M. S., 1980a, *Polymer Colloids I*, R. M. Fitch, Ed., Plenum Press, New York and London, 599±618.

Chou, Y. J., El-Aasser, M. S. and Vanderhoff, J. W., 1980b, *Dispers. Sci. Technol.*, 1: 129±150.

Çıracı, S., 2006, Nanobilim ve Nanoteknolojide Türkiye'nin Bir Mükemmeliyet Merkezi, *Bilim ve Teknik Dergisi Yeni Ufuklara*, 469.

Danner, T., 2001, Tropfenkoaleszenz in Emulsionen, Herdecke: Gca-Verlag.

Davies, S. S. and Smith A., 1976, Theory and Practice of Emulsion Technology, *Academic Press*, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Donsi F., Annunziata, M., Vincensi, M. and Ferrari, G., 2011, Design of Nanoemulsion-based Delivery Systems of Natural Antimicrobials: Effect of the Emulsifier , *Journal of Biotechnology*.

El-Aasser, M. S. and Miller, C. M., 1997, Preparation of Latexes using Miniemulsions, *Polymeric Dispersions, Principles and Applications*, Dordrecht: Kluwer, P: 699-722.

Emin, M. A., 2007, Nanopartiküllerin Sıvı içinde Dispersiyonu, De-aglomerasyonu ve Isıl İletkenliklerinin Belirlenmesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

Erdal, S., Emülsiyonlar, Farmasötik Teknoloji Anabilim Dalı, İstanbul.

Erdem, B., Sudol, D. E., Dimonie, V. L. and El-Aasser, M. S., 2000, Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerisation. I. Dispersion of Titanium Dioxide Particles in Organic Media using Oloa 370 as Stabilizer, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38: 4419-4430.

Feudig B., 2004, Herstellen von Emulsionen und Homogenisieren von Milch in modifizierten Lochblenden, Shaker Verlag, Aachen.

Forcada, J. and Ramos, J., 2010, Encapsulation of Inorganic Nanoparticles by Miniemulsion Polymerization, *Scrivener Publishing Llc*, Canada.

Fultz, B. and Howe, J. M., 2008, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials.

Gönül, N., 2000, Süspansiyon ve Emülsiyon Teknolojisi, Çok Fazlı Sistemler, *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları*, 82: 59.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Great Britain: Parliament: House of Lords, 2010, Nanotechnologies and Food, *Science and Technology Committee, House of Lords Science and Technology*, 112p.

Gürmen, S. ve Ebin, B., 2009, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, *İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Hamouda T. and Baker J. R., 2000, Antimicrobial Mechanism of Action of Surfactant Lipid Preparations in Enteric Gram-Negative Bacilli, *Journal of Applied Microbiology* ,89:397-403.

Hecht, L., Schuchmann, H. P., Wagner, C. and Landfester, K., 2010, High Pressure Homogenization to Breake-Up Nano Particle Loaded Droplets, *Proceeding Word Congress of Emulsions*.

Hecht, L., Wagner, C., Landfester, K. and Schuchmann, H. P., 2011, Surfactant Concentration Regime in Miniemulsion Polymerization for the Formation of MMA Nanodroplets by High Pressure Homogenization, *Langmuir*, 27 (6): 2279–2285.

Hong, R., Pan, T., Qian, J. and Li, H., 2006, Synthesis and Surface Modification of ZnO Nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 119: 71-81.

Jacobi, B., 1952, *Angew. Chem.*, 64: 539.

Jafari, S. M., Assadpoor, E., Bhandari, B. and He, Y., 2007, Nano-particle Encapsulation of Fish Oil by Spray Drying, *Food Research International* 41: 172–183.

Jahanzad, F., Karatas, E., Saha, B. and Brooks B. W., 2007, Hybrid Polymer Particles by Miniemulsion Polymerisation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 302:424–429.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Karsten, K., 2010, Simultanes Emulgieren und Mischen, Dissertation, Karlsruher Instituts für Technologie.

Kissa, E., 1999, Dispersions: Characterisation, Testing and Measurement, Marcel Dekker Inc., Newyork, 708p.

Landfester, K., 2001, Polyreactions in Miniemulsion, *Macromoleculer Rapid Communications*, 22: 896- 936.

Landfester, K., Anwendungen von Miniemulsionen, Universität Ulm, Ulm.

Landfester, K., Bechthold, N., Förster, S. and Antonietti, M.,1999, Evidence for the Preservation of the Particle Identity in Miniemulsion Polymerization, *Macromolecular Rapid Communications*, 20: 81-84.

Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F. and Antonietti, M., 1999, Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions, *Macromolecules*, 32: 5222-5228.

Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F. and Antonietti, M., 1999, Miniemulsion Polymrization with Cationic and Nonionic Surfactants: A very Efficient Use of Surfactants for Heterophase Polymerization, *Macromolecules*, 32: 2679-2683.

Landfester, K., Schork F. J. and Kusuma V. A., 2003, Particle Size Distribution in Mini-Emulsion Polymerization, *Académie des Sciences. Published By Éditions Scientifiques Et Médicales Elsevier Sas*, C. R. Chimie 6:1337–1342.

Lauterborn, W. and Ohl, C. D., 1997, Cavitation Bubble Dynamics, *Ultrasonics Sonochemistry*, 4:65-75.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Loglio, G., Pandolfini, P., Miller, R., Makievski, A. V., Ravera, F., Ferrari, M. and Liggieri, L., 2001, Drop and Bubble Shape Analysis as Tool for Dilational Rheology Studies of Interfacial Layers, in “Novel Methods to Study Interfacial Layers”, Studies in Interface Science, D. MÖBIUS And R. MILLER (Eds.), Elsevier, Amsterdam, P:439-484.

Mason, T. J. and Lorimer, J. P., 2002, Applied Sonochemistry, Wiley-Vch, Weinheim.

Mattern, R., 2010, Datei: Radikalische Polymerisation.svg Wikipedia, http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Radikalische_Polymerisation.svg (Erişim Tarihi: Mayıs 2011).

Mishchuk, N. A., Verbich, S. V., Dukhin, S. S. and Dispersion, J., 1997, Science and Technology, 18: 517-537

Mittal, V., 2010, Miniemulsion Polymerization Technology, *Scrivener Publishing Llc*, Canada.

Morrison, R. T. and Boyd, R. N., 1986, *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.

Munoz M. C., Lucia D. C. and Dumay, E., 2008, Characteristics of Submicron Emulsions Prepared by Ultra-High Pressure Homogenisation: Effect of Chilled or Frozen Storage, *Food Hydrocolloids*, 23:640–654.

Müller, M., 2008, Hochschulkurs Emulgiertechnik 2008, Emulgatoren und Stabilisatoren.

Müller, R. H. and Schuhmann, R., 1996, Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis, *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Mbh*, Stuttgart.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Neduzhii, S. A., 1962, Investigation of Emulsification Brought on by Sonic and Ultrasonic Oscillations, *Soviet Physics-Acoustics*, 7:221-235.

Ozdeger, E., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. and Klein, A., 1997a, Role of the Nonionic Surfactants Triton X-405 in Emulsion Polymerization. I. Homopolymerization of Styrene, *J Polymer Science Part A: Polymer Chemie*, 53: 3813-25.

Ozdeger, E., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. and Klein, A., 1997b, Role of the Nonionic Surfactants Triton X-405 in Emulsion Polymerization. II. Homopolymerization of N-Butyl Acrylate. *J Polymer Science Part A: Polymer Chemie*, 53: 3827-35.

Ozdeger, E., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. and Klein, A., 1997c, Role of the Nonionic Surfactants Triton X-405 in Emulsion Polymerization. III. Homopolymerization of Styrene and N-Butyl Acrylate. *J Polymer Science Part A: Polymer Chemie*, 53: 3837-46.

Patit, A. and Bates, D., 2008, Ultrasonic Inovations in the Food Industry (from the laboratory to commercial product, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9, 147p.

Patton, D., 2006. "Australian Nanotech Firm Promises Better Food Packaging Film", <http://Www.Ap-Foodtechnology.Com/Packaging/Australian-Nanotech-Firm-Promises-Better-Food-Packaging-Film> (Erişim Tarihi: 12.02.2011).

Ribeiro H. S., Chu B. S., Ichikawa S. and Nakajima M., 2008, Preparation of Nanodispersions cContaining β -Carotene by Solvent Displacement Method. *Food Hydrocoll.*, 22, 12-17.

Qiu, G., Wang, Q., Wang, C., Lau, W. and Guo, Y., 2006, Polystyrene/Fe₃O₄ Magnetic Emulsion and Nanocomposite Prepared by Ultrasonically Initiated Miniemulsion Polymerization, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14:55–61.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Schork, F. J., Luo, Y., Smulders, W., Russum, J. P., Butte, A. and Fontenot, K., 1999, Miniemulsions Polymerization, *Colloids and Surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 153: 39-45.

Schubert, H., 2005, Emulgiertechnik, Grundlagen, Verfahren und Anwendungen B.Behrs Verlag GmbH & Co. KG.

Schuchmann H. P., 2004, Tropfenaufruch und Energiedichtekonzept beim mechanischen Emulgieren, Hochschulkurs Emulgiertechnik, Universität Karlsruhe, Karlsruhe.

Schuchmann, H. P. and Danner, T., 2004, Emulgieren: Mehr als nur Zerkleinern, *Chemie Ingenieur Technik*, 76:364-375.

Schuchmann, H. P., 2008, Prinzipien des Formulierens von Emulsionen, Universität Karlsruhe, Karlsruhe.

Schuchmann, H. and Schuchmann H. P., 2005, *Lebensmittelverfahrenstechnik: Rohstoffe, Prozesse, Produkte*; Wiley-Vch; Weinheim.

Schreiber, E., Ziener, U., Manzke, A., Plettl, A., Ziemann, P. and Landfester, K., 2009, Preparation of Narrowly Size Distributed Metal-Containing Polymer Latexes by Miniemulsion and Other Emulsion Techniques: Applications for Nanolithography, *Chem. Mater.*, 21: 1750–1760.

Tadros, T. F., 2009, Emulsion Science and Technology, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Tesch, S., 2002, Charakterisierung mechanischer Emulgierverfahren: Herstellen und Stabilisieren von Tropfen als Teilschritt beim Formulieren von Emulsionen, *Shaker Verlag*, Aachen.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tesch, S., Freudig, B. and Schubert, H., 2002, Herstellen von Emulsionen in Hochdruckhomogenisatoren- Teil I: Zerkleinern und Stabilisieren von Tropfen, *Chemie Ingenieur Technik*, 74: 875-880.

Tiarks, F., Landfester, K. and Antonietti, M., 2001, Silica Nanoparticles as Surfactant and Fillers for Latexes made by Miniemulsion Polymerization, *Langmuir*, p. 5775.

Ugelstad, J., Mork, P. C., Kaggerud, K. H., Ellingsen, T. and Berge, A., 1980, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 13: 101-140.

Übele, S., 2010, Überführung von Nanopartikeln von polarer in unpolare Phase im Hinblick auf die Herstellung von Core-Shell-Nanopartikeln, Studienarbeit, Universität Karlsruhe (unpublished).

Van Z. A., Bosch, R. F. P., Mcleary, J. B., Sanderson, R. D. and Klumperman B., 2005, *Polymer*, 46: 3607-3615.

Wang, S. and Schork F. J., 1994, *Journal of Application Polymer Science*, 54:2157

Wang, X., Jiang, Y., Wang, Y. W., Huang, M.T., Ho C. T. and Huang, Q. 2008, Enhancing Anti-inflammation Activity of Curcumin through O/W Nanoemulsions. *Food Chemistry*, 108: 419-424.

Wikipedia, 2011, Gibbs-Marangoni etkisi ,
http://en.wikipedia.org/wiki/Marangoni_effect (Erişim Tarihi: Eylül 2011)

Wikipedia, 2011, Laplace Pressure,
http://en.wikipedia.org/wiki/Laplace_pressure (Erişim tarihi: Nisan 2011)

Wikipedia, 2011, Stokes Kanunu, http://en.wikipedia.org/wiki/Stokes%27_law
(Erişim Tarihi: Haziran 2011)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Winkelmann, M. and Schuchmann H. P., 2011, Precipitation of Metal Oxide Nanoparticles via a Miniemulsion Technique, Particuology, Elsevier.

Xu, Z. Z., Wang, C. C., Yang, W. L., Deng, Y. H. and Fu S. K., 2003, Encapsulation of Nanosized Magnetic Iron Oxide by Polyacrylamide via Inverse Miniemulsion Polymerization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 277:136–143.

Zhang S. W., Zhou, S. X., Weng, Y. M. and Wu, L. M., 2005, *Langmuir*, Vol. 21, p. 2124.

ÖZGEÇMİŞ

Özge ÖZCAN, 1986 yılında Yozgat'ta doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamlamıştır. Lise öğrenimini ise İstanbul (Erkek) Lisesi'nde 2005 yılında tamamlamıştır. 2009 yılında Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimini tamamlamıştır. 2009 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Teknolojileri bölümünde yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. 2010 yılında tez çalışmasını gerçekleştirmek amacıyla misafir bilim kadını olarak Almanya'nın Karlsruhe Üniversitesi Gıda Proses Mühendisliğinde 1 yıl süreyle burslu olarak çalışmıştır.

EKLER

Ek 1. Saf monomer damlacıklarının miniemülsiyon polimerizasyon rejimi incelemesinin sonuç değerleri

Ek 2. CTMA-Cl ve MPS ile hidrofobize edilmiş monomer damlacıklarının Lutensol AT 50 ile miniemülsiyon polimerizasyon rejimi incelemesinin sonuç değerleri

Ek 3. MPS ile hidrofobize edilmiş monomer damlacıklarının SDS ile miniemülsiyon polimerizasyon rejimi incelemesinin sonuç değerleri

Ek 4. %20 iç faz oranında stabilize edilen örneğin polimerizasyondan önceki, metal sülfat çözeltisi katıldıktan sonraki ve polimerizasyondan sonraki boyut dağılımı

Ek 5. Damlacık Profil Tensiyometresi

Ek 1. Saf monomer damlacıklarının miniemülsiyon polimerizasyon rejimi incelemesinin sonuç değerleri

Emülsifikasyondaki Emü. Kons.	Poly. Sırasında Emü. Kons.	Poly. Öncesi Damlacık Boyutu (nm)	Poly. Sonrası Partikül Boyutu (nm)	Partikül Boyutundaki Değişim	Emü. Mol. Başına Kaplanan Damlacık Yüzey Alanı (nm²)
3,00%	3,00%	79,73	72,3	-7,43	3,40655
3,00%	3,00%	86	70	-16	3,15819
2,00%	2,00%	90,7	117,36	26,66	4,49180
2,00%	2,00%	94	129	35	4,33411
1,50%	1,50%	97	168	71	5,60008
2,00%	2,00%	99,6	98	-1,6	4,09042
1,00%	1,00%	100,1	235,46	135,36	8,13988
1,50%	1,50%	113	186	73	4,80715191
0,75%	0,75%	138,93	398,33	259,4	7,81988
0,30%	0,70%	198	351	153	5,87887625
0,30%	0,90%	198	263	65	4,57245931
0,30%	1,50%	198	200	2	2,74347558
0,30%	2,50%	184,7	94,23	-90,47	1,72509
0,30%	3,00%	184,7	77,83	-106,87	1,43066
0,30%	3,50%	184,7	76,83	-107,87	1,21997
0,20%	1,00%	272	239	-33	2,66245968
0,20%	2,00%	272	80	-192	1,33122984
0,20%	3,00%	272	84	-188	0,88748656
0,20%	0,90%	376	303	-73	2,14003852
0,20%	1,00%	315	322	7	2,56572
0,20%	1,50%	376	213	-163	1,28402311

Ek 2. CTMA-Cl ve MPS ile hidrofobize edilmiş monomer damlacıklarının Lutensol AT 50 ile miniemülsiyon polimerizasyon rejimi incelemesinin sonuç değerleri

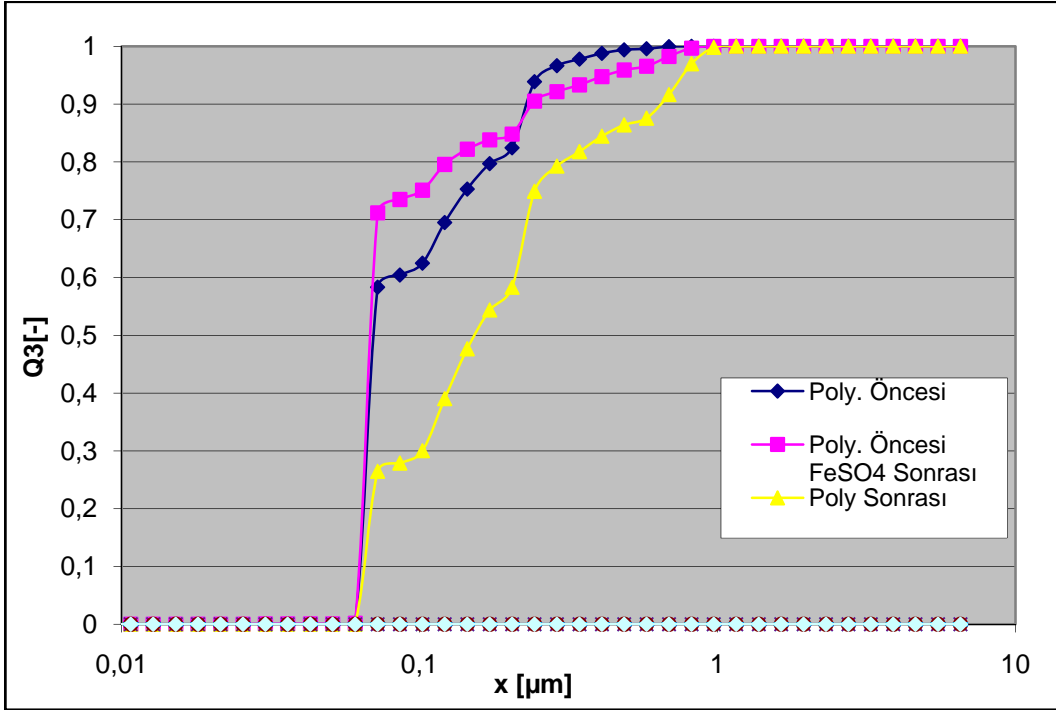
Hidrofobizasyon	%SiO ₂	Emülgatör Kons.(Dış faz üzerinden)	Poly. Öncesi Damlacık Büyüklüğü (nm)	Poly. Sonrası Partikül Büyüklüğü (nm)	Partikül Boyutundaki Değişim	Emü. Mol. Başına Kaplanan Damlacık Yüzey Alanı (nm ²)
CTMA-CL	1%	1,50%	84,7	80,5	-4,2	6,49369
CTMA-CL	1%	1,20%	103,2	83,13	-20,07	6,66201
CTMA-CL	1%	1,40%	99,8	100,8	1	5,90483
CTMA-CL	1%	2,00%	93,4	76,2	-17,2	4,41661
CTMA-CL	1%	1,00%	103,73	112,3	8,57	7,95356
CTMA-CL	1%	1,30%	96,23	97,67	1,44	6,59496
CTMA-CL	1%	1,50%	94,25	79,93	-14,32	5,83571
CTMA-CL	1%	2,00%	93,77	75,63	-18,14	4,39918
CTMA-CL	1%	1,00%	97,93	122,23	24,3	8,42462
CTMA-CL	5%	1,50%	84,47	68,4	-16,07	6,83779
CTMA-CL	5%	0,10%	105,6	99,1	-6,5	82,04381
CTMA-CL	5%	0,50%	99,43	83,37	-16,06	17,42699
CTMA-CL	5%	0,75%	98,83	92,2	-6,63	11,68852
CTMA-CL	5%	0,25%	102,3	95,97	-6,33	33,87615
CTMA-CL	5%	0,50%	100,5	85,65	-14,85	17,24145
CTMA-CL	5%	0,60%	100,2	85,15	-15,05	14,41089
CTMA-CL	5%	1,00%	93,77	80,1	-13,67	9,23944
CTMA-CL	10%	0,00%	Topaklaşma			--
CTMA-CL	10%	0,50%	96,1	70,23	-25,87	19,13164
CTMA-CL	10%	0,30%	95,36	70,96	-24,4	32,13351
CTMA-CL	10%	0,00%	117	78,13	-38,87	--
CTMA-CL	10%	0,10%	114,67	76,9	-37,77	80,16703
CTMA-CL	10%	0,20%	107,57	76,17	-31,4	42,72917
CTMA-CL	20%	1,50%	84,07	68,43	-15,64	8,16174
CTMA-CL	20%	1,00%	89,03	70,57	-18,46	11,56056
CTMA-CL	20%	0,00%	102,425	71,63	-30,795	--
CTMA-CL	20%	0,25%	101,5	70,67	-30,83	40,56105
CTMA-CL	20%	0,50%	100,4	70,1	-30,3	20,50272
CTMA-CL	20%	0,75%	99,7	69,77	-29,93	13,76445
CTMA-CL	20%	0,00%	94,9	68,37	-26,53	--
CTMA-CL	20%	0,30%	92,23	69,3	-22,93	37,19818
CTMA-CL	20%	0,50%	91,97	69,87	-22,1	22,38201
MPS	10%	0,00%	Topaklaşma			--
MPS	10%	0,30%	Topaklaşma			--
MPS	10%	0,50%	Topaklaşma			--
MPS	10%	1,00%	96,83	127,13	30,3	9,4937
MPS	10%	1,50%	92,53	88,6	-3,93	6,62326
MPS	10%	3,00%	83,53	69,77	-13,76	3,66844

MPS	10%	1,00%	108,63	124,17	15,54	8,46244
MPS	10%	1,25%	98,7	100,8	2,1	7,45107
MPS	10%	1,50%	94,56	90,67	-3,89	6,48107
MPS	20%	1,00%	110,6	101,07	-9,53	9,30594
MPS	20%	1,50%	100	81,4	-18,6	6,86158
MPS	20%	3,00%	88,53	71,1	-17,43	3,87528
MPS	20%	0,00%	Topaklaşma			--
MPS	20%	0,25%	Topaklaşma			--
MPS	20%	0,50%	Topaklaşma			--
MPS	20%	0,60%	Topaklaşma			--
MPS	20%	0,75%	119	122,63	3,63	11,53206
MPS	20%	0,90%	112,63	109,55	-3,08	10,15357
MPS	30%	0,00%	Topaklaşma	-	-	--
MPS	30%	0,25%	197,87	164,43	-33,44	23,14937
MPS	30%	0,50%	154,43	130,3	-24,13	14,83056
MPS	30%	0,60%	150,5	106,63	-43,87	12,68152
MPS	30%	0,70%	123,8	98,1	-25,7	13,21419
MPS	30%	0,80%	118,37	97,53	-20,84	12,09282
MPS	30%	0,90%	107,6	86,33	-21,27	11,82509
MPS	30%	1,00%	106,67	83,53	-23,14	10,73537

Ek 3. MPS ile hidrofobize edilmiş monomer damlacıklarının SDS ile miniemülsiyon polimerizasyon rejimi incelemesinin sonuç değerleri

Hidrofo- bizasyon	%SiO ₂	Emülgatör Kons.(Dış faz üzerinden)	Poly. Öncesi Damlacık Büyükülüğü (nm)	Poly. Sonrası Partikül Büyükülüğü (nm)	Partikül Boyutundaki Değişim	Emü. Mol. Başına Kaplanan Damlacık Yüzey Alanı (nm ²)
MPS	20,00%	0,30%	80,53	72,2	-8,33	3,79559
MPS	20,00%	0,50%	78,1	69,03	-9,07	2,34821
MPS	20,00%	0,60%	77,97	68,8	-9,17	1,96011
MPS	20,00%	0,70%	77,73	69,3	-8,43	1,68528
MPS	20,00%	0,80%	76,73	68,77	-7,96	1,49384
MPS	20,00%	0,90%	76,17	68,63	-7,54	1,33762
MPS	20,00%	0,10%	85,07	94,57	9,5	10,7791
MPS	20,00%	0,20%	79,6	73,2	-6,4	5,75991
MPS	20,00%	0,15%	80,53	79,7	-0,83	7,59119
MPS	20,00%	0,11%	85,2	86,3	1,1	9,78423
MPS	20,00%	0,125%	84,17	85,77	1,6	8,71548
MPS	20,00%	0,13%	81,17	85,15	3,98	8,69

Ek 4. %20 iç faz oranında stabilize edilen örneğin polimerizasyondan önceki, metal sülfat çözeltisi katıldıktan sonraki ve polimerizasyondan sonraki boyut dağılımı



Tween 80-Oleyilamin-FeSO₄ örneğinin parçacık boyut dağılımı

Ek 5. Damlacık Profil Tensiyometresi