



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ELEKTROLİT ORTAMA DAYANIMI YÜKSEK AKRİLİK POLİMERLERİN GELİŞTİRİLMESİ

HİLAL YALÇIN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2016



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ELEKTROLİT ORTAMA DAYANIMI YÜKSEK AKRİLİK POLİMERLERİN GELİŞTİRİLMESİ

HİLAL YALÇIN
720812004

DOKTORA TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2016

MARMARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Öğrencisi Hilal YALÇIN'ın “Elektrolit Ortama Dayanımı Yüksek Akrilik Polimerlerin Geliştirilmesi” başlıklı tez çalışması, 28/9/2016 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN (Danışman)
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Nilhan Kayaman APOHAN (Üye)
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Ayhan Mergen (Üye)
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Tarık Eren (Üye)
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Gülay Bayramoğlu (Üye)
Yalova Üniversitesi

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/10/2016 tarih ve 2016/22-02 sayılı kararı ile Hilal YALÇIN'ın Kimya Anabilim Dalı Doktora Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Uğur YAHŞİ

ÖNSÖZ

Bu doktora tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir. Bu doktora tezi endüstriye yönelik bir çalışma olup, çalışmayla ilgili kimyasalların alımı, analizlerin gerçekleştirilmesi ile teknik bilgi ve endüstriyel uygulama konularında Türkiye kimya endüstrisinin yenilikçi ve önde gelen bir firması tarafından destek görmüştür.

Doktora eğitimim boyunca her konuda destek veren, çalışmalarımın yönlendirilmesinde bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, ihtiyaç duyduğum her konuda yardımını gördüğüm değerli danışman hocam Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tezimin endüstriyel boyutta bir çalışma olmasını sağlayan, bu konuda her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Hakan KILINÇ, Nevzat AKYER ve Ömer YÜCEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin laboratuvar ve uygulama çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Gamze ERDOĞAN ve Tülay SEÇER'e çok teşekkür ederim.

Tüm eğitim ve çalışma hayatım boyunca bana inanan, güvenen ve her konuda destekleyen anneme, babama ve kardeşlerime, ayrıca her zaman yanımda olan en büyük destekçim sevgili eşim Volkan YALÇIN'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ağustos, 2016

Hilal YALÇIN

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
YENİLİK BEYANI	ix
SEMBOLLER.....	xi
KISALTMALAR.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ.....	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Amaç.....	3
2. GENEL BİLGİ	4
2.1. Polimerizasyon	4
2.3.1. Çözelti polimerizasyonu	5
2.3.2. Kütle polimerizasyonu	5
2.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu	6
2.3.4. Çökelti polimerizasyonu.....	6
2.3.5. Emülsiyon polimerizasyonu	6
2.4. Emülsiyon Polimerizasyon Teknikleri	7
2.4.1. Geleneksel emülsiyon polimerizasyonu	10
2.4.2. Miniemülsiyon polimerizasyonu	12
2.4.3. Mikroemülsiyon polimerizasyonu	13
2.4.4. Ters emülsiyon polimerizasyonu.....	13
2.5. Kıvamlaştırıcılar	14
2.5.1. Hazırlama teknikleri ve karakterizasyon	19
2.5.2. Reolojik özellikleri	22
2.5.2.1. Viskozite üzerine pH'ın etkisi	25
2.5.2.2. Çapraz bağlayıcının etkisi	25

2.5.2.3. Viskozite üzerine elektrolit etkisi	26
2.5.3. Akrilik bazlı kıvamlaştırıcıların baskı performansları	27
2.6. Uygulama Alanları.....	29
2.6.1. Boya endüstrisi	29
2.6.2. Kozmetik Endüstrisi	31
2.6.3. Temizlik malzemeleri endüstrisi	35
2.6.4. Gıda endüstrisi.....	36
2.6.5. Çimento / beton endüstrisi.....	36
2.6.6. İlaç endüstrisi	37
2.6.7. Tekstil baskı	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	43
3.2. Kullanılan Cihazlar	48
3.3. Kıvamlaştırıcıların Sentezi	50
3.3.1. Stearil metakrilat / metakrilik asit polimerinin sentezi	50
3.3.2. Akrilik bazlı kıvamlaştırıcıların sentezi	51
3.3.3. Akrilik asit tuzu - akrilamid bazlı kıvamlaştırıcıların hazırlanması.....	60
3.4. Kıvamlaştırıcılara Uygulanan Performans Testleri	63
3.4.1. Viskozite testi	63
3.4.2. Elektrolit dayanım testi	63
3.4.3. Baskı performansları	64
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	74
4.1. Kıvamlaştırıcıların Karakterizasyonu	74
4.1.1. Stearil metakrilat / metakrilik asit polimerinin karakterizasyonu	74
4.1.2. Akrilik bazlı kıvamlaştırıcıların karakterizasyonu	77
4.1.2. Akrilik-akrilamid bazlı kıvamlaştırıcıların karakterizasyonu	79
4.2. Kıvamlaştırıcıların Viskozite Analizleri.....	82
4.2.1. Akrilik bazlı kıvamlaştırıcıların viskoziteleri üzerine farklı yüzey aktif maddelerin etkisinin incelenmesi.....	91
4.2.2. Akrilik bazlı kıvamlaştırıcılara viskoziteleri üzerine evaporasyonun etkisinin incelenmesi	93
4.3. Elektrolit dayanımı	94

4.4. Baskı Performansları	95
4.4.1. Parlaklık analizleri.....	95
4.4.2. Renk kuvveti ve % Reflektans değerlerinin tespiti:	97
4.4.4. Sürtünmeye karşı renk haslığı	122
4.4.5. Işığa karşı renk haslığı.....	123
4.4.6. Kontur keskinliği	123
4.4.7. Penetrasyon derecesi	124
4.4.8. Tuşe değerlendirmesi	124
5. SONUÇLAR	128
KAYNAKLAR	134
ÖZGEÇMİŞ	143

ÖZET

ELEKTROLİT ORTAMA DAYANIMI YÜKSEK AKRİLİK POLİMERLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Polimerik kıvamlaştırıcılar, sistemin viskozitesini arttırmak ve reolojik özelliklerini ayarlamak amacıyla kullanılmaktadır. Kullanıldığı sistemin akış davranışlarını değiştirerek, sistemi istenilen işlem ve uygulamaya hazır hale getirmektedirler. Bu sayede kişisel bakım ürünlerinden gıdaya, ilaçtan kaplamaya, yapıştırıcıdan tekstil sektörüne kadar çeşitli endüstrilerde kullanım kolaylığı sağlama açısından kilit rol oynamaktadırlar.

Polimerik kıvamlaştırıcılar sentetik ve doğal kaynaklı olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Polimerik kıvamlaştırıcıların doğal kaynaklardan elde edilen nişasta, zamburak gibi türleri, uzun yıllardır bir sistemin reolojik özelliklerini düzenleme ve kontrol etme amacıyla ana içerik veya katkı olarak kullanılmaktadır. Son 30 yıldır ise sentetik kıvamlaştırıcılar alanında hızlı bir ilerleyiş bulunmaktadır. Bugün, endüstride sentetik kıvamlaştırıcılar birçok üstün avantajı sebebiyle tercih edilmektedirler. Bu doktora çalışmasında sentetik kıvamlaştırıcıların geliştirilmesi yanında, kıvamlaştırıcıların yoğun şekilde kullanıldığı bir endüstri olan tekstil uygulamalarındaki performansı irdelenmiştir.

Tekstiller, her zaman insan kültürünün bir parçası olmuştur. Kumaş tasarım kabiliyetinin gelişmesi bugün son derece ilgi çeken moda endüstrisini doğurmuştur. Tekstil sektörünün günümüzdeki hızlı adımları büyük kumaş çeşitliliğinin yanı sıra tekstil baskı teknolojisinin olanakları sayesinde kat edilmektedir. Tekstil baskı teknolojisi, kumaşlara renk ve tasarım katmak için önemli ve çok yönlü özelliklere sahiptir. Bu özellikleri kazandırmak üzere baskı sektöründe yaygın şekilde kullanılan kıvamlaştırıcılar, baskı patına homojen bir dağılım sağlamanın yanında boya migrasyonun önlenmesi ve kolay basılabilirlik sağlama açısından baskı patının ana bileşeni olarak hayati rol oynar.

Bu çalışmada, tekstil baskı sektörüne yönelik akrilik bazlı çapraz bağlanmış kıvamlaştırıcılar geliştirilmiştir. Geliştirilen kıvamlaştırıcıların sentez yöntemlerinin endüstriyel boyutta bir üretim için uygun hale getirme ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı reaksiyon parametrelerinde sentezleri gerçekleştirilen kıvamlaştırıcıların, viskozite analizleri yapılmış ve elektrolit dayanım özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar değerlendirilerek ortama en yüksek viskoziteyi kazandıran

kıvamlaştırıcılar belirlenmiştir. Değerlendirme sonucunda seçilen kıvamlaştırıcıların pigment baskı patları hazırlanmıştır. Bu baskı patlarının baskı denemeleri, tekstil baskı kimyasalları konusunda Türkiye'nin önde gelen 2 büyük firması tarafından gerçekleştirilmiştir. Elde edilen baskılar, baskı performanslarının belirlenmesi amacıyla TBTAK-BUTAL'a gönderilmiştir. Malzeme ve Tekstil Laboratuvarında renk verimi, sürtme haslığı ve ışık haslığı testleri yaptırılmıştır. Bu testlerin yanında parlaklık analizleri gerçekleştirilmiş, geliştirilen kıvamlaştırıcıların tuşe, penetrasyon ve kontur netliği değerlendirmeleri yapılarak pigment baskı özellikleri incelenmiştir.

Ağustos, 2016

Hilal YALÇIN

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ACRYLIC POLYMERS WITH HIGH RESISTANCE TO ELECTROLYTE MEDIUM

Polymeric thickeners are in order to increase viscosity of the system and adjust its rheological properties. They make ready system to demanded process and application by changing the flow behavior of the system. Thus, they play a key role in providing ease of use in different industry from personal care to food, from medication to coating and from adhesive to textile sector.

Polymeric thickeners can be divided into two categories: natural and synthetic thickeners. The types of polymeric thickeners obtained from naturel sources such as starch and gum are used as the main ingredient or additive for the purpose of adjusting and controlling rheological properties of a system for long years. In the area of synthetic thickeners, a rapid progression has occurred for the last 30 years. Nowadays, synthetic thickeners are preferred because of the many superior advantages in the industry. In this doctorate study, in addition to development of synthetic thickeners, the performance of thickeners in textile industry which uses thickeners intensively was scrutinized.

Textiles have always been a part of human culture. Today, development of fabric design capability has generated fashion industry which is drew attention extremely. The rapid progression of textile sector at the present time is yielded by the opportunities of textile printing thecnology besides diversity of fabric. Textile printing technology has important and multiple properties in order to add colour and design to fabric. To gain these properties, thickeners widely used in printing sector play an important role as main component of printing paste in providing a homogeneous distribution in printing paste, repression of dye migration during printing and easy printing.

In this study, cross-linked acrylic based thickeners were developed for textile printing sector. Studies on optimization and making synthesis method of developed thickeners suitable for industrial production were carried out. Viscosity analysis of thickeners synthesized in different reaction parameters was made and their electrolyte tolerance properties were observed. Thickeners that bring the highest viscosity to settings were determined by evaluating the results. After evaluating, pigment-printing pastes of chosen

thickener were prepared. Printings of these printing pastes were performed by 2 leading companies of Turkey in this area. Obtained printings were sent to TÜBİTAK-BUTAL in order to determine their printing performance. Colour yield, rubbing fastness and light fastness tests were made in Material and Textile laboratory. In addition to these tests, gloss analysis were carried out, pigment printing properties of developed thickeners were studied by performing evaluations of handle, penetration and contour sharpness.



August, 2016

Hilal YALÇIN

YENİLİK BEYANI

ELEKTROLİT ORTAMA DAYANIMI YÜKSEK AKRİLİK POLİMERLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Bu doktora çalışmasında, tekstil-baskı endüstrisinde kullanılan sentetik kıvamlaştırıcıların geliştirilmesi amaçlanmış, bu doğrultuda farklı parametreler altında çalışmalar gerçekleştirilerek, endüstriyel üretime en uygun sentez koşulları ve yöntemleri belirlenmiştir. Kıvamlaştırıcı polimerler, ters emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Endüstriyel uygulamaya yönelik geliştirilen optimum sentez yöntemine literatürde rastlanmamış ve herhangi bir işletmede üretim amaçlı kullanıldığı görülmemiştir.

Sentezlenen kıvamlaştırıcıların FTIR ile yapı karakterizasyonları ve polimerizasyon takibi yapılmış, viskozite analizleri gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen kıvamlaştırıcıların baskı patı oluşturulması sırasında performans kayıplarının oluşup oluşmayacağını belirlenmesi amacıyla, elektrolit dayanımları incelenmiştir. Son tüketiciye yönelik, kullanıma hazır bir kıvamlaştırıcı kompozisyonu elde etmek amacıyla farklı yüzey aktif maddeler ile viskozite çalışmaları yapılmıştır. Bunların dışında geliştirilen kıvamlaştırıcı polimerlerin baskı patları hazırlanarak, tekstil baskı sektörüne boya, baskı patı ve yardımcı kimyasalları ile hizmet veren Türkiye'nin iki büyük kimya firmasında baskı denemeleri gerçekleştirilmiştir. Şu noktada, kıvamlaştırıcı sentezlerinin endüstriyel bir işletmede gerçekleştirilmesi ve aynı zamanda uygulamalarının sektörün içindeki firmalar tarafından yapılması sayesinde çalışmanın doğrudan kimya sektörüne katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Çalışmanın son aşamasında hazırlanan baskılar, performanslarının belirlenmesi amacıyla TÜBİTAK-BUTAL Malzeme ve Tekstil Laboratuvarında renk verimi ve haslık testleri yaptırılmış ve testlerin yanında parlaklık analizleri ile baskının önemli unsurlarından kontur netliği ve tuşe değerlendirmeleri yapılmıştır. Seçilen bir ticari kıvamlaştırıcı ile karşılaştırmalı yapılan bu çalışmalarda, geliştirilen kıvamlaştırıcıların daha üstün baskı performansına ve elektrolit dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma ile endüstride kullanıma hazır halde, üstün baskı ve viskozite performansına sahip orijinal kıvamlaştırıcılar geliştirilmiştir.

Çalışma sonucunda ortaya çıkan sentez yöntemi, ürün ve uygulama sonuçları endüstriyel kuruluşun izin verdiği kısmı Marmara Fen Bilimleri Dergisinde yayınlanmıştır.

Basılan yayın; “YALÇIN, H., & KAHRAMAN, M. V. (2016). Akrilik Polimerlerin Hazırlanması ve Elektrolit Ortama Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 28(1), 1-6.”

Ağustos, 2016

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

Hilal YALÇIN



SEMBOLLER

μm	: Mikrometre
cP	: Centipoise
dk	: Dakika
m^2dm^{-3}	: Yüzey alanı birimi
N	: Newton
nm	: Nanometre
pH	: Asitlik – bazlık belirteci
rpm	: Dakikadaki dönüş sayısı
K/S	: Renk kuvveti
R	: Reflektans

KISALTMALAR

AA	: Akril amid
AAc	: Akrilik asit
AIBN	: 2,2'-azobisisobutironitril
ASE	: Alkali şişebilir/çözünebilir emülsiyonlar
BA	: Butil akrilat
BST	: Siyah standart sıcaklığı
CMC	: Karboksimetil selüloz
EA	: Etil akrilat
ECC	: Eğilebilir beton kompozitler
EDTA	: Etilen diamin tetraasetik asit
EGDMA	: Etilenglikol dimetilmetakrilat
EHEC	: Etil hidroksietil selüloz
FTIR	: Fourier Transfer Infrared
HASE	: Hidrofobik olarak modifiye edilmiş alkali şişebilir/çözünebilir emülsiyonlar
HEC	: Hidroksietil selüloz
HLB	: Hidrofilik lipofilik balans
HMHEC	: Hidrofobik olarak modifiyeli hidroksi etil selüloz
HPFRCC	: Yüksek performanslı fiber güçlendirilmiş beton kompozit
HPG	: Hidroksi propil guar
HPMC	: Hidroksipropil metil selüloz
MAA	: Metakrilik asit
MBA	: N,N-Metilenbis(akrilamid)
NaCl	: Sodyum klorür
NaPS	: Sodyum persülfat

PAN	: Poliakrilonitril
PEG	: Polietilen glikol
PEO	: Polietilen oksit
PMMA	: Poli (metil metakrilat)
PVA	: Poli (vinil alkol)
PVC	: Polivinil klorür
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SMBS	: Sodyum metabisülfat
SMDI	: Doymuş metilen difenikdiisosiyanat
TTMMG	: Tetrametoksimetilglikoril
VA	: Vinilasetat
PVM	: Polivinilmetil eter
MA	: Maleik anhidrit
TBHP	: Tetra butil hidrojen peroksit
TMMG	: Tetrametilhidroksimetilglicoril
VA	: Vinil asetat
Vazo 67	: 2,2'-Azobis(2-metilbutironitril)
VOC	: Uçucu organik bileşik
VP	: Vinilpirolidon

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 2.1. Makromolekül Sentezinde Kullanılan Prosesler.....	4
Şekil 2.2. Emülsiyon Polimerizasyon Mekanizması.....	9
Şekil 2.3. Emülsiyon Polimerizasyonunun Üç Aralığı ve Kinetikleri	12
Şekil 2.4. pH Artırımı ile Kıvamlaştırıcıların Şişme Görüntüsü.....	16
Şekil 2.5a. Alkali Çözünür Akrilik Kıvamlaştırıcı Polimerinin Şematik Gösterimi.....	17
Şekil 2.5b. Alkali Şişebilir Akrilik Kıvamlaştırıcı Polimerinin Şematik Gösterimi	18
Şekil 2.6. Emülsiyon ve Ters Emülsiyon Halindeki Polimer Partikülleri.....	21
Şekil 2.7. Newtonian Olmayan Sıvıların Reolojik Açından Sınıflandırılması.....	23
Şekil 2.8. Tikotropik ve Reopektik Davranış Özellikleri	24
Şekil 2.9. Kozmetikte Kullanılan Suda Çözünür Polimerlerin Sınıflandırılması.....	33
Şekil 2.10. Baskı Kıvamlaştırıcılarının Sınıflandırması	39
Şekil 3.1. Stearil Metakrilat / Metakrilik Asit Polimerizasyonu	50
Şekil 3.2. Akrilik Asit/Tuzunun Çapraz Bağlı Polimerizasyonu	51
Şekil 3.3. Akrilik Asit/Tuz ve Akrilamid Çapraz Bağlı Polimerizasyonu	60
Şekil 3.4. Kıvamlaştırıcılar ile Hazırlanmış Baskı Patlarının Görüntüsü.....	66
Şekil 3.5. Geliştirilmiş Kıvamlaştırıcılar ile Hazırlanmış Baskı Patlarının Baskı Uygulama Görüntüleri.....	67
Şekil 3.6. Baskılı Kumaşların Görüntüleri.....	68
Şekil 3.7. Golden Yellow Pigmentinin a) Yapısı b) Rengi	69
Şekil 3.8. Üç Farklı Açıda Parlaklık Ölçümünün Şematik Görünümü	72
Şekil 4.1. Stearil Metakrilat / Metakrilik Asit Polimerinin Sentezi Esnasında 50°C’de Alınmış Numunenin FTIR Spektrumu	74
Şekil 4.2. Stearil Metakrilat / Metakrilik Asit Polimerinin Sentezi Esnasında °C’ye Ulaştığı İlk Anda Alınmış Numunenin FTIR Spektrumu	75
Şekil 4.3. Stearil Metakrilat / Metakrilik Asit Polimerinin Sentezi Esnasında °C’de 30. Dakika Sonunda Alınmış Numunenin FTIR Spektrumu	76
Şekil 4.4. Akrilik Bazlı Kıvamlaştırıcılardan E1 Kodlu Çalışmaya Ait FTIR Spektrumu	77

Şekil 4.5.	Akrilik Bazlı Kıvamlaştırıcılardan G1 Kodlu Çalışmaya Ait FTIR Spektrumu	78
Şekil 4.6.	Akrilik-Akrilamid Bazlı Kıvamlaştırıcılardan H4 Kodlu Çalışmaya Ait FTIR Spektrumu.....	79
Şekil 4.7.	Akrilik-Akrilamid Bazlı Kıvamlaştırıcılardan H5 Kodlu Çalışmaya Ait FTIR Spektrumu.....	80
Şekil 4.8.	Akrilik-Akrilamid Bazlı Kıvamlaştırıcılardan H6 Kodlu Çalışmaya Ait FTIR Spektrumu.....	80
Şekil 4.9.	Akrilik Asit, Akrilamid ve H4 Kodlu Örneğin Karşılaştırmalı FTIR Spektrumu	81
Şekil 4.10.	Referans ve Numune 1 K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	97
Şekil 4.11.	Referans ve Numune 1 % Reflektans – Dalgaboyu Grafiği	98
Şekil 4.12.	Referans ve Numune 2 K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	100
Şekil 4.13.	Referans ve Numune 2 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	101
Şekil 4.14.	Referans ve Numune 3 K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	102
Şekil 4.15.	Referans ve Numune 3 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	103
Şekil 4.16.	Referans ve Numune 4 K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	104
Şekil 4.17.	Referans ve Numune 4 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	105
Şekil 4.18.	Referans ve Numune 5 K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	106
Şekil 4.19.	Referans ve Numune 5 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	107
Şekil 4.20.	Referans ve Numune 6 K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	108
Şekil 4.21.	Referans ve Numune 6 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	109
Şekil 4.22.	Referans ve Numune 7 K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	110
Şekil 4.23.	Referans ve Numune 7 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	111
Şekil 4.24.	Referans ve Numune 8 K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	112
Şekil 4.25.	Referans ve Numune 8 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	113
Şekil 4.26.	Referans ve Numune 9 K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	114
Şekil 4.27.	Referans ve Numune 9 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	115
Şekil 4.28.	Referans ve Numune 10 K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	116
Şekil 4.29.	Referans ve Numune 10 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	117
Şekil 4.30.	Referans Numune K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	118
Şekil 4.31.	Referans Numune % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	119

Şekil 4.32.	Referans Numune K/S – Dalga Boyu Grafiği.....	120
Şekil 4.33.	Referans Numune % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği.....	121
Şekil 4.34.	Örnekler ve Referans Baskıya Ait Renk Verim Grafiği	122



TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 2.1. Çapraz Bağlı Akrilik Kıvamlaştırıcıların Katı Madde Oranları	25
Tablo 2.2. Kerosen Emülsiyonları ve Sentetik Kıvamlaştırıcıların Baskı Patlarında Sergilemiş Oldukları Reolojik Özellikler	27
Tablo 2.3. Kaplama ve Kaplama Olmayan Uygulamalar İçin Geleneksel Suda Çözünür Kıvamlaştırıcılar	31
Tablo 2.4. Kozmetikte Kullanılan Kıvamlaştırıcı Örnekleri.....	34
Tablo 2.5. İlaç Endüstrisinde Kullanılan Kıvamlaştırıcı Sınıfları.....	38
Tablo 3.1. Farklı reaksiyon Karıştırma ve Sodyum Metabisülfid Besleme Hızlarının Reaksiyon Üzerine Etkilerinin İncelenmesi	53
Tablo 3.2. Sabit Reaksiyon Hızında Degaz Süresi ve Emülsiyon Oluşturma Hızının Reaksiyon Üzerine Etkileri ve Tekrarlanan Çalışmaların Reaksiyon Koşulları	54
Tablo 3.3. Sabit Reaksiyon Hızında SMBS Besleme Miktarı ve Emülsiyon oluşturma Hızının Reaksiyon Üzerine Etkilerinin İncelenmesi ve Tekrar Çalışmalarının Reaksiyon Koşulları	55
Tablo 3.4. Sabit SMBS Besleme Hızında Yüzey Aktif Madde Miktarının Reaksiyon Üzerine Etkilerinin İncelenmesi	56
Tablo 3.5. Sabit SMBS Besleme Hızında Çapraz Bağlayıcı Miktarının Etkisinin İncelenmesi	57
Tablo 3.6. Farklı Reaksiyon Karıştırma ve SMBS Besleme Hızlarının Reaksiyon Üzerine Etkilerinin İncelenmesi	58
Tablo 3.7. Farklı Karıştırma Hızlarının Reaksiyon Üzerine Etkilerinin İncelenmesi	59
Tablo 3.8. Farklı Akrilik Asit/Akrilamid Oranlarının ve Reaksiyon Şartlarının Polimerizasyona Etkisi	62
Tablo 3.9. Kıvamlaştırıcılar Arasından Seçilerek Baskıları Yapılan Örnekler.....	64
Tablo 3.10. Baskı Patı Hazırlanan Örneklerin Boya Ekleme Öncesi ve Boya Ekleme Sonrası Ölçülen Viskozite Değerleri	65

Tablo 4.1.	Reaksiyon Karıştırma Hızı ve SMBS Besleme Miktarı Parametrelerinin Kıvamlaştırıcıların Viskoziteleri Üzerine Etkisi	82
Tablo 4.2.	Degaz Süresi ve Emülsiyon Oluşturma Hızının Viskoziteler Üzerine Etkisi	83
Tablo 4.3.	SMBS Besleme Miktarı ve Emülsiyon Oluşturma Hızının Viskozite Üzerine Etkilerinin İncelenmesi ve Tekrar Çalışmalarının Viskoziteleri	84
Tablo 4.4.	Yüzey Aktif Madde Miktarının Viskozite Üzerine Etkilerinin İncelenmesi	85
Tablo 4.5.	Viskozitedeki Sapmanın Doğrulanması Amacıyla Tekrar Testi	86
Tablo 4.6.	Sabit SMBS Besleme Hızında Çapraz Bağlayıcı Miktarının Viskozite Üzerine Etkisinin İncelenmesi	87
Tablo 4.7.	Farklı Reaksiyon Karıştırma ve SMBS Besleme Hızlarının Viskoziteler Üzerine Etkilerini İncelenmesi.....	88
Tablo 4.8.	Farklı Karıştırma Hızlarının Viskozite Üzerine Etkilerinin İncelenmesi	89
Tablo 4.9.	Farklı Oranlarda Hazırlanan Akrilik Asit: Akrilamid Polimerlerinin Viskoziteleri	90
Tablo 4.10.	İki Farklı Tip Yüzey Aktif Madde ile Hazırlanmış Stok Patların Viskozite Değerleri	92
Tablo 4.11.	İki Farklı Tip Yüzey Aktif Maddenin Viskozite Üzerine Etkileri.....	93
Tablo 4.12.	Evapore Edilmiş/Edilmemiş Kıvamlaştırıcıların Viskozite Değerleri.....	93
Tablo 4.13.	Amonyak Varlığında Viskoziteye Elektrolit Etkisi.....	94
Tablo 4.14.	Yüzey Aktif Madde Varlığında Viskoziteye Elektrolit Etkisi.....	95
Tablo 4.15.	Esas Ölçüm Açısının Belirlenmesi İçin Kullanılan Kontrol Tablosu.....	95
Tablo 4.16.	Parlaklık Analiz Sonuçları.....	96
Tablo 4.17.	Referans ve Numune Kumaşın Ölçülen Renk Kuvveti (K/S) Değerleri.....	97
Tablo 4.18.	Numune 1 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri.....	98
Tablo 4.19.	Referans ve Numune Kumaşın Ölçülen Renk Kuvveti (K/S) Değerleri.....	100
Tablo 4.20.	Numune 2 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri.....	101

Tablo 4.21.	Referans ve Numune Kumaşın Ölçülen Renk Kuvveti (K/S) Değerleri.....	102
Tablo 4.22.	Numune 3 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri.....	103
Tablo 4.23.	Numune 4 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri.....	104
Tablo 4.24.	Numune 4 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri.....	105
Tablo 4.25.	Numune 5 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri.....	106
Tablo 4.26.	Numune 5 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri.....	107
Tablo 4.27.	Numune 6 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri.....	108
Tablo 4.28.	Numune 6 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri.....	109
Tablo 4.29.	Numune 7 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri.....	110
Tablo 4.30.	Numune 7 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri.....	111
Tablo 4.31.	Numune 8 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri.....	112
Tablo 4.32.	Numune 8 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri.....	113
Tablo 4.33.	Numune 9 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri.....	114
Tablo 4.34.	Numune 9 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri.....	115
Tablo 4.35.	Numune 10 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri.....	116
Tablo 4.36.	Numune 10 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri.....	117
Tablo 4.37.	Referans Kumaşın K/S Değerleri	118
Tablo 4.38.	Referans Kumaşın Reflektans Değerleri	119
Tablo 4.39.	Referans Kumaşın K/S Değerleri	120
Tablo 4.40.	Referans Kumaşın Reflektans Değerleri	121
Tablo 4.41.	Sürütünmeye Karşı Renk Haslığı Değerleri	125
Tablo 4.42.	Işığa Karşı Renk Haslığı Değerleri.....	125
Tablo 4.43.	Kontur Keskinlik Değerlendirmesi	126
Tablo 4.44.	Penetrasyon Değerlendirmesi.....	126
Tablo 4.45.	Tuşe Değerlendirmesi	127

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Modern endüstrinin birçok alanında vazgeçilmez bir hammadde olan akrilik esaslı monomerler, birbirinden farklı ve çeşitli bileşik ve ürünlerin üretilmesinde sıkça kullanılan bir malzemedir. Akrilik yapılı monomerlerin kimyasal yapısı ve maliyet avantajı bu duruma neden olan etkenlerden olup bu sayede otomotiv, tıp, kağıt, dekorasyon, aksesuar, elektrik-elektronik, yapıştırıcı, deri ve tekstil gibi çeşitli endüstrilerde uygulama alanı bulmaktadır. Akrilik polimerlerin ise özelliklerinin evrenselliğinin bir sonucu olarak teknolojinin çeşitli alanlarında önemi gittikçe artmaktadır. Güncel olarak poliakrilik asit ve kopolimerlerinin süperabsorban, deterjan, dispersan, flokulant ve kıvamlaştırıcılar konularında uygulamaları bulunmakta ve araştırma-geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

Akrilik polimerlerin yoğun olarak kullanıldığı alanlardan biri de kıvamlaştırıcılardır. Kıvamlaştırıcılar, içinde bulundukları sistemin reolojik özelliklerini ve viskozitesini kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır. Doğal, modifiye edilmiş doğal ve sentetik olarak kategorize edilirler. Doğal kıvamlaştırıcılar arasında guar zımkı, pektin, kasein, karregen an bulunmaktadı r. Modifiye edilmiş doğal kıvamlaştırıcılara; metilselüloz, hidroksietilselüloz, hidroksipropilselüloz, karboksimetil selüloz gibi kimyasal olarak modifiye edilmiş selüloz türevleri verilebilir. Sentetik kıvamlaştırıcılara ise polivinilalkoller, poliakrilamidler, polivinilpirolidonlar, polieterler ve bunların kopolimerleri ile poliakrilik asitler ve tuzları dahil edilebilir.

Kıvamlaştırıcılar birbirinden farklı endüstride katkı malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Gıda, kozmetik-kişisel bakım, deterjan, beton-çimento, ilaç, boya ve tekstil endüstrileri ilk akla gelen endüstrilerdir. Tekstil baskı endüstrisi üretimlerinde kıvamlaştırıcılara büyük ihtiyaç duymaktadır. Burada kıvamlaştırıcıların ana fonksiyonu boya moleküllerinin kumaş üzerinde istenilen alanda tutunmasının sağlanması ve fiksleme ile boyanın kumaşa sabitlenmesidir.

Uzun yıllar boyunca doğal kıvamlaştırıcılar tekstil baskıcılarının gereksinimlerini karşılamıştır. Fakat uzun hidrasyon zamanı, zayıf termostabilitesi, baskılarının sert tuşeleri ve düşük haslıkları doğal kıvamlaştırıcıların başlıca problemleri olmuştur.

Emülsiyon kıvamlaştırıcılarının baskı sektörüne girişi ile başarılı baskılar hazırlanmıştır. Bu tip kıvamlaştırıcılar, bir yüzey aktif madde varlığında su ile kerosenin yüksek hızda karıştırılması ile elde edilirler. Su içinde yağ emülsiyonlarının renk verimi ve tuşeler bakımından mükemmel baskılar vermesine rağmen yüksek oranda kullanılan çözücü miktarları, bazı çevresel ve kullanımda riskli durumlara sebep olmuştur. Doğal kıvamlaştırıcıların ve kerosen bazlı emülsiyon kıvamlaştırıcılarının yukarıda sayılan sınırlamaları/olumsuzlukları sebebiyle kullanımı daha güvenli, daha üstün performans sergileyen ve kolay temin edilebilen bir ikameye ihtiyacı duyulmuş dolayısıyla sentetik polimerler araştırma çalışmaları başlamıştır. O günden bugüne dek sentetik kıvamlaştırıcıların araştırma - geliştirilme çalışmaları sürmektedir.

Tekstil baskı endüstrisinde bir sentetik kıvamlaştırıcıdan beklenen;

- Düşük katı madde miktarında baskıya uygun viskozite sağlayabilmesi,
- Tiksotropik davranış sergilemesi,
- Pigment partikülleri veya boyalar ile herhangi bir dağılma, aglomerasyon veya kimyasal bir reaksiyon yaşamaması ve elektrolitlere karşı hassasiyetinin bulunmamasıdır.

Pigment baskı teknolojik avantajları sebebiyle yaygın kullanılan bir yöntemdir. Kıvamlaştırıcılar pigment baskının renk verimine parlaklığına ve keskinliğine etki ederler. Emülsiyon, ters emülsiyon, çözelti ve çökelti teknikler ile hazırlanabilen akrilik kıvamlaştırıcıların elektrolit dayanımları yüksek olanları ters emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenirler.

Günümüzde çevresel faktörler, maliyet ve performans parametreleri göz önüne alındığında tekstil baskı endüstrisi için en uygun kıvamlaştırıcı türünün akrilik bazlı kıvamlaştırıcılar olduğu görülmektedir. Ve çalışmalar; daha düşük VOC (uçucu organik bileşik) içeriği, yüksek elektrolit stabilitesi, gelişen reoloji ve düşen baskı patı konsantrasyonu konuları üzerine sürmektedir.

1.2. Amaç

Bu tez çalışmasında, ters emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak farklı reaksiyon parametrelerinde hazırlanan akrilik bazlı polimerlerin baskı performansları incelenerek, geliştirilen polimerlerin tekstil baskı kıvamlaştırıcısı olarak kullanılması amaçlanmıştır. Çalışmada akrilik asidin amonyak ile nötralizasyonu sonucu elde edilen tuzunun çapraz bağlı polimeri ile yine akrilik asit tuzunun akrilamid ile çapraz bağlı polimerleri olmak üzere iki farklı tipte kıvamlaştırıcı sentezi gerçekleştirilerek baskı performansları üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. Polimerizasyon aşamasında başlatıcı besleme miktarı ve hızı, reaksiyon karıştırma hızı, emülsiyon oluşturma hızı, yüzey aktif madde konsantrasyonu gibi reaksiyon parametrelerinde değişiklikler yapılarak polimerizasyon prosesinin optimize edilmesi ve reaksiyon koşullarının endüstriyel boyutta bir üretim için en uygun hale getirilmesi hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Polimerizasyon

Polimerler modern yaşamı biçimlendiren ürünlerin birçok çeşidinde bulunmaktadır. Nihai kullanım bakımından polimerlerin olağanüstü çok yönlülüğü, polimerik materyalin mikro yapısının karmaşıklığı ve çeşitliliği sebebiyledir (1). Sentetik polimerlerin kimyasal reaksiyon ile oluşturulduğu göz önüne alındığında farklı yapıda polimerlerin oluşma olasılığı, sentetik polimer kimyagerinin yaratıcılığı ile kimyasal ve termodinamik yasaların sınırları haricinde sonsuzdur. Bu sonsuz olasılık insan faaliyetlerinin akla gelebilecek hemen hemen her alanında uygulama bulan sentetik polimerlerin büyük bir çeşitliliğinin doğmasına yol açmıştır. Ayrıca, zengin sentetik olasılıklardan türetilen çok yönlü devasa moleküler yapılar son derece farklı özelliklere sahip malzemeler, dolayısıyla uygulamalara sahip materyallere dönüşür (2).

Sentetik organik kimyacılar 19. yüzyılın ikinci yarısında, başlangıçta polimerik malzemelere hiçbir ilgi olmamasına rağmen diğer konuların peşinde koşarken rastlantısal olarak sentetik polimerlerin oluşumu ile karşılaştılar (3). 1920’de Staundinger makromolekül olarak polimer kavramını önermiş ve bu fikir gelecek on yıl süresince yavaş yavaş kabul görmüştür (4). Günümüzde ise polimerik malzemelerin önemi çoğu kimya dersinin müfredatı içerisinde temel kimya olarak kabul edilmektedir (5).

D. Braun, makromoleküllerin üretimi için yöntemlerin üç farklı kategoriye ayrılabilirliğini belirtmiştir (6).



Şekil 2.1. Makromolekül Sentezinde Kullanılan Prosesler

Farklı hazırlama metotlarına dayanarak, polimerizasyon teknikleri homojen ve heterojen tekniklerini içine alan kapsamlı bir biçimde sınıflandırılabilir. Homojen prosesler için, seyreltilmiş veya saf monomerler birbirine eklenir ve reaksiyon, reaktantlar karıştırıldığında yaratılan ortam içerisinde oluşur. Heterojen proses ile reaksiyonun meydana geldiği ortamda interfaz olarak davranan bir faz sınırı oluşur. Emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları heterojen sistemlerken, kütle (bulk) polimerizasyonu homojen aynı zamanda heterojen prosesler üzerinden yürüyebilmektedir. Buna karşın çözelti polimerizasyonu ise her zaman homojen bir sistemde yürütülmektedir (7-8).

2.3.1. Çözelti polimerizasyonu

Monomerin bir katalizör içeren reaktif olmayan bir çözücünde çözüldüğü endüstriyel bir polimerizasyon tekniğidir. Bu metotta her bir monomer ve oluşan polimer solvent içinde çözünür haldedir. Reaksiyon sırasında ortaya çıkan ısı çözücü tarafından absorbe edilir ve böylece reaksiyon hızı düşer. Maksimum veya istenen dönüşüme ulaşıldığında çözücünün fazlası saf polimer elde etmek için uzaklaştırılır. Bu metot ile elde edilen ürünlerin molekül ağırlıkları zincir transfer olasılığı sebebiyle düşüktür.

Bu proses bir süperabsorban polimer olan sodyum poliakrilat ve dalış giysileri ile tek kullanımlık çocuk bezlerinde kullanılan neoprenin üretiminde kullanılır. Bu metot kullanılarak üretilen polimerler genelde poliakrilonitril (PAN), poliakrilik asit, politetrafloroetilendir.

2.3.2. Kütle polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu monomerin kendi içerisinde gerçekleşir. Reaksiyon ısı veya ışığın etkisi altında başlatıcı ve transfer ajanları gibi katkılar ile katalizlenir. Bu polimerizasyon prosesi oldukça ekzotermik olduğundan kontrolü zordur ve bu nedenle elde edilen polimer genelde eşit olmayan moleküler ağırlık dağılımına sahiptir. Fakat moleküler ağırlık dağılımı zincir transfer ajanı kullanımı ile kolayca değiştirilebilir. Sıcaklık ve basınç sonuç polimerin özelliklerini kontrol etmek için çeşitlendirilebilir. Eğer polimer monomeri içerisinde çözünmezse, polimer toz halinde veya porlu katı halde elde edilir. Reçete başlıca monomer içerdiğinden oluşan polimer genelde saftır. Bu yöntem kesikli veya sürekli polimerizasyon ile gerçekleştirilebilir. Elde edilen ürünler özellikle berrak ürünler için

daha yüksek optik berraklığa sahiptir. Aynı zamanda bu yöntem ile yapıştırıcılar, plastikleştiriciler ve yağlayıcılar için düşük molekül ağırlıklı polimerler hazırlanabilir.

2.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Heterojen radikal polimerizasyon prosesidir. Poliesterler gibi adımlı büyüyen polimerler bu teknik kullanılarak üretilmektedir. Bu polimerizasyonda, başlatıcı, modifiye edici barındıran monomer güçlü bir şekilde karıştırılarak bir çözücü içinde disperse edilir. Monomer ve başlatıcı sıvı faz içerisinde çözünmez bu sebeple sıvı matrisi içerisinde taneler oluşturur. Poli(vinil alkol) (PVA) ve metil selüloz gibi süspansiyon ajanları genellikle monomer damlacıklarını kararlı kılmak ve damlacıkların bir araya gelmesini engellemek için eklenir. Reaksiyon karışımında genellikle monomerin sıvı faza oranı 0,10 – 0,50'dir. En büyük avantajı ısı transferinin çok etkin olmasıdır, böylece reaksiyon kolayca kontrol edilir. Reaksiyonlar genellikle viskoz kesme kuvvetleri veya türbülanslı basınç kullanarak çözeltinin sürekli olarak karıştırıldığı karıştırılmalı tank reaktörlerde gerçekleştirilir. Karıştırma hareketi monomer damlacıklarını ayrı tutmada ve daha uniform bir süspansiyon oluşturmada yardımcı olur.

Bu proses, birçok ticari reçinenin üretiminde kullanılır. Bunlardan bazıları; plastikte çok geniş kullanımı bulunan polivinil klorür (PVC), polistiren içeren stiren reçineleri, PAN ve poli (metil metakrilat) (PMMA)'dır.

2.3.4. Çökelti polimerizasyonu

Heterojen bir polimerizasyon prosesidir. Öncelikle, monomer ve başlatıcının bulunduğu sürekli fazda homojen bir sistem olarak başlar, fakat başlatılması ile birlikte oluşan polimer çözünmez ve böylece çöker. Çöken polimer basit bir filtrasyon ya da santrifüj gücü ile veya bir jel formunda ayrılabilir. Isı dağılımında herhangi bir problem yaşanmadığı için polimerizasyon derecesi yüksektir. Polivinil esterler ve polikarbonat esterler solvent olarak hidrokarbonlar kullanılarak ticari olarak elde edilirler. PAN solvent olarak suyun kullanılması ile hazırlanmıştır.

2.3.5. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, sıvı formdaki monomerin çözünmediği bir sıvıda disperse edilerek emülsiyona yol açtığı radikalik bir polimerizasyon tipidir. Emülsiyon

polimerizasyonunun en yaygın tipi su içerisinde yağ emülsiyonudur. Bu emülsiyon türünde sürekli faz içerisinde monomer damlaları (yağ) emülsiye (yüzey aktif maddeler ile) edilir. Bazı polivinil alkol veya hidrioksi etil selüloz gibi suda çözünür polimerler emülsiye edici/stabilizör etkisi için kullanılabilir. Polimerizasyon, prosesin ilk birkaç dakikasında kendiliğinden meydana gelen lateks partikülleri içinde yer alır. Bu lateks partikülleri tipik olarak 100 nm boyutunda ve birçok ayrı ayrı polimer zincirlerinden oluşmaktadır. Her bir partikül yüzey aktif madde ile çevrili olduğundan partiküller koagüle olmaktan korunur; yüzey aktif maddenin yükü diğer partikülleri iter. Suda çözünebilen polimerler yüzey aktif madde yerine stabilizatör olarak kullanıldığında, bu suda çözünebilen polimerler diğer partikülleri iten bir partikül etrafında saçaklı bir tabaka oluşturduğu için partiküller arasında itme ortaya çıkar. Polimer moleküllerinin partiküller içerisinde bulunması sebebiyle, reaksiyon ortamının viskozitesi suyunkine yakın kalır ve molekül ağırlığından etkilenmez. Emülsiyon polimerizasyonu monomerin polimere yüksek dönüşüm ile gerçekleşmesi için tasarlanmıştır. Bu durum polimere önemli derecede zincir transferi ile sonuçlanabilir. Kuru polimerler için suyun uzaklaştırılması enerji gerektiren bir işlemdir (7).

2.4. Emülsiyon Polimerizasyon Teknikleri

Bir emülsiyon, farklı, sürekli bir sıvı faz içindeki dağılmış süresiz bir fazdan meydana gelir. Süt ve kauçuk ağacının özü doğal emülsiyonlara örnektir. Lateks terimi ise polimerlerin sulu dispersiyonlarını ifade etmek için kullanılır.

Çoğu emülsiyon polimerizasyonu serbest radikal reaksiyonudur. Kütle, çözelti ve süspansiyon sistemleri gibi alternatif serbest radikal polimerizasyon sistemlerinden başlıca farkı emülsiyon reaksiyonlarında yayılan makro radikallerin birbirlerinden izole olmasıdır. Bunun bir sonucu olarak, makroradikaller arasındaki ilişkiler engellenmektedir ve sonlanma reaksiyonları, daha az sık görülmektedir. Bu sebeple emülsiyon polimerizasyonları, aynı monomerlerin süspansiyon ve kütle reaksiyonları verimsiz olduğunda hızlı oranlarda yüksek molekül ağırlığında ürünler verir (9).

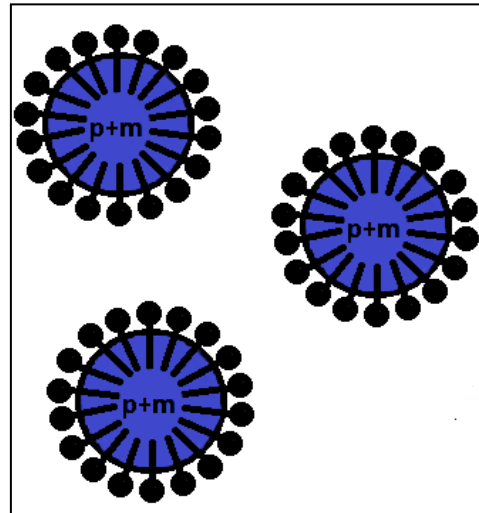
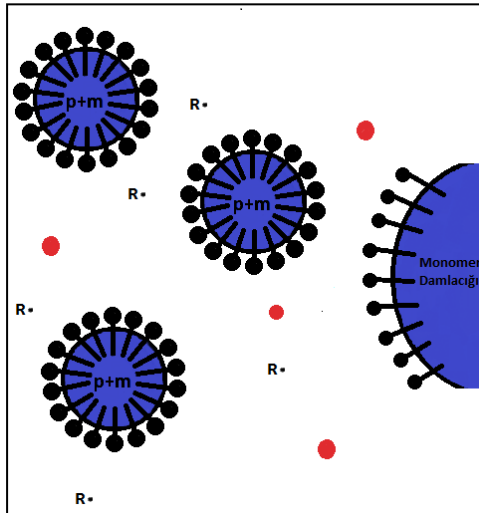
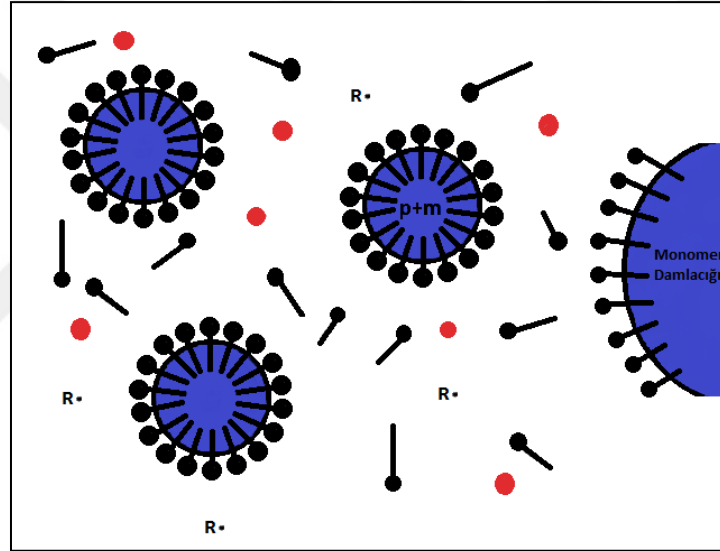
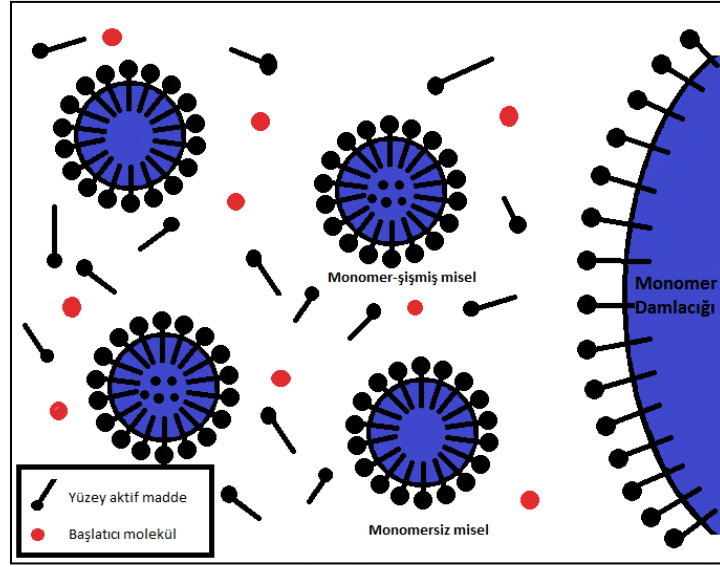
Emülsiyon polimerizasyonu bir yüzey aktif madde ile bu sistemin dengesi ve sürekli sulu fazda monomerlerin dispersiyonunu içerir. Genellikle serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak üzere suda çözünebilir başlatıcı kullanılır. Bu polimerizasyon, sulu bir fazda dağılmış ve monomer ile şişmiş polimer partiküllerini içeren bir reaksiyon ortamı şeklinde

sonuçlanır. Sonuç ürün lateks olarak adlandırılır ve suda polimer partiküllerinin kolloidal bir dispersiyonunu içerir (10).

Emülsiyon polimerizasyonunu, polimerizasyonun meydana geldiği partiküllerin daha küçük boyutu ve tipi, çalışılan başlatıcının türü ve reaksiyon parametrelerindeki polimer molekül ağırlığı bağımlılığı açısından süspansiyon polimerizasyonundan ayırır (11).

Emülsiyon polimerizasyon prosesi; vinil asetat, etilen, stiren, akrilonitril, akrilat ve metakrilat gibi monomerlerin kopolimerizasyonu için sıklıkla kullanılır. Aynı zamanda bütadien ve isopren gibi konjuge dienler emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile büyük endüstriyel boyutta polimerize edilir. Emülsiyon polimerizasyonun avantajlarından biri tüm reaksiyon sırasında sürekli fazın düşük viskozitesi sebebi ile mükemmel ısı transferidir. Uygulamalarından bazıları boya, kaplama, yapıştırıcı, bitirici ve yüzey parlaticılarıdır. Diğer bir önemli uygulama ise çekirdek kabuk emülsiyon polimerizasyonudur. Çekirdek-kabuk ürünleri fotoğraf ve baskı malzemeleri, kaplama endüstrisi ve mühendislik plastiklerinin üretiminde kullanılır (10).

Diğer polimerizasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında bugüne kadarki en önemli fark emülsiyon polimerizasyonunun kinetiğidir. Emülsiyon polimerizasyonu, polimerizasyonun hızını düşürmeksizin mol kütlelerinde artışın sağlanabilmesi bakımından eşsizdir. Molar kütle ve polimerizasyon hızı geniş bir aralıkta bağımsız olarak değiştirilebilir. Emülsiyon polimerizasyonu diğer proses stratejileri ile kıyaslandığında polimerizasyon hızının nispeten yüksek olduğu bilinir. Emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajı yüzey aktif madde ve diğer katkıları ile kontaminasyonudur (10).



Şekil 2.2. Emülsiyon Polimerizasyon Mekanizması

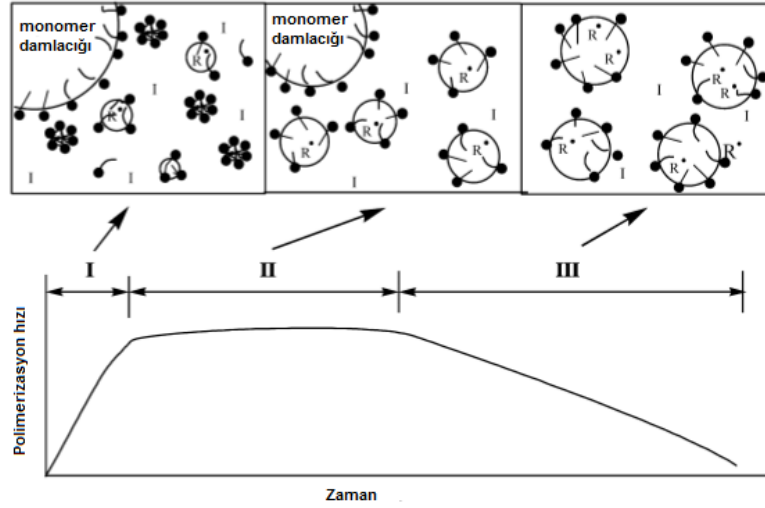
2.4.1. Geleneksel emülsiyon polimerizasyonu

Heterojen bir serbest radikal polimerizasyon prosesi olan emülsiyon polimerizasyonu su içinde yağ emülsiyon yapıcı ile suda nispeten hidrofobik monomerin emülsiyeye edilmesini ardından bir yağda çözünür başlatıcı (örneğin, 2,2'- azobisisobutironitril (AIBN)) veya suda çözünür bir başlatıcı ile (örneğin, sodyum persulfate (NaPS)) reaksiyonun başlamasını içerir. Bu polimerizasyon prosesi ilk olarak 1930'ların başlarında ticarileşmiş ve ardından bu güne dek çevreye dost lateks ürünleri üretmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Emülsiyon polimerlerini sentezlemek için kullanılan bazı monomerler etilen, butadien, stiren, akrilonitril, akrilat ester ve metakrilat ester monomerleri, vinil asetat, ve vinil klorürdür. Üretilen polimer ve suyun arasında uyumun zayıf olması sebebiyle oldukça büyük su-yağ yüzey alanı partikül çekirdek formunda üretilmekte ve polimerizasyonun ilerlemesi ile boyutu büyümektedir. Bu durumda fiziksel veya kimyasal olarak partikül yüzeyine adsorbe olan, iyonik yüzey aktif maddeleri noniyonik yüzey aktif maddeler veya koruyucu kolloidler etkili stabilizatörler (hidroksi etil selüloz, polivinil alkol, polivinil pirolidon ve dekstrin) etkileşimdeki lateks partiküllerini kaogülasyondan korumak için genellikle gereklidir. Tatmin edici kolloidal stabilite elektrostatik stabilizasyon mekanizması, sterik stabilizasyon mekanizması veya her ikisi ile de başarılabılır (12,13).

Lateks ürünleri sürekli sulu fazda büyük bir popülasyonda disperse edilmiş polimer partikülleri ($\sim 10^1 - 10^3$ nm çaplı) içerir. Su bazlı polimerlerin performans özellikleri çoğunlukla solvent bazlı polimerlere göre çoğunlukla düşük kalsa da son yıllarda bu çevre dostu ürünler için daha güçlü talep var olmuştur. Çevrenin korunması için sürekli artan baskılar ve ham petrol fiyatlarındaki artış bu sabit trendin sorumlu başlıca faktörleridir. Pazardaki en büyük rekabet teknolojileri solvent bazlı yüksek katkılı polimerler, UV kaplamalar ve toz kaplamaları içine alır. Emülsiyon polimerizasyon mekanizmaları ve kinetiklerinin iç yüzünü anlamak için müşterilerin gereksinimlerini karşılayan kaliteli ürünlerin geliştirilmesi bir zorunluluktur. Maalesef, bu heterojen polimer sistemi oldukça karmaşık bir işlemdir çünkü polimer partiküllerinin çekirdeklenmesi, büyümesi ve stabilizasyonu birden çok kolloidal olgu ile birlikte serbest radikal polimerizasyon mekanizmaları tarafından kontrol edilir. Emülsiyon polimerizasyonunun en çarpıcı özelliği hiç şüphesiz ki reaksiyon sırasında şişmiş polimer partikülleri ile ayrı ayrı

monomerlerin arasında serbest radikallerin segregasyonudur. Bu eşsiz davranış büyük ölçüde serbest radikallerin bimoleküler son bulma olasılığını azaltır, dolayısıyla daha hızlı polimerizasyon ile sonuçlanma ve önemli zincir transfer reaksiyonlarının yokluğunda daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler üretilir. Emülsiyon polimerizasyonunun bu karakteristik avantajları çözelti ve kütle polimerizasyonunda simultane olarak başarılmaz. Partikül çekirdeklenme periyodu nispeten kısa olmasına rağmen, polimerizasyonun ilk aşamalarında partikül embriyolarının oluşumu sonuç lateks partikülünün büyüklüğü ve partikül büyüklük dağılımının belirlenmesinde önemli rol oynar ve aynı zamanda lateks ürünlerinin kalite ve uygulama özelliklerini (kolloidal stabilite, reoloji ve film oluşumu) etkiler. Parçacık çekirdeklenme safhasının ötesinde, monomer moleküllerinin transportu, parçacık büyümesi için stabilizatör moleküller, serbest radikaller ve sürekli sulu fazlar arasındaki bu reaktiflerin porsiyonu, emülsiyon monomer damlacıkları (monomer haznesi), monomer-şişmiş polimer partikülleri (başlıca reaksiyon alanı) ve su yağ ara fazı partikül büyüme safhasını yöneten anahtar faktörlerdir. Lateks ürünlerin kolloidal özellikleri akademik ve endüstriyel alanda önemi büyüktür (14).

Emülsiyon polimerizasyon kinetikleri genellikle üç aralık ile karakterize edilir. Aralık I, partiküllerin oluştuğu aşamadır ve hem partiküllerin sayısı hem de polimerizasyon hızının artışı ile tasvir edilir. Aralık II, partiküllerin büyümesinin ana adımıdır. Aralık II sırasında, hem partiküllerin sayısı hem de partiküllerin içindeki monomer konsantrasyonu yaklaşık olarak sabittir. Bu aşamada hala monomer damlacığı bulunmaktadır. Aralık III, polimer partiküllerinin içindeki monomer konsantrasyonunun azalışının neden olduğu polimerizasyon hızının düşüşü ile başlar (Şekil 2.3) (15).



Şekil 2.3. Emülsiyon Polimerizasyonunun Üç Aralığı ve Kinetikleri

2.4.2. Miniemülsiyon polimerizasyonu

Miniemülsiyon, mikroemülsiyon ve klasik emülsiyon, partikül çekirdeklenmesi ve büyüme mekanizması ve kinetikleri bakımında oldukça farklılık göstermektedir. Bu başlıca, daha sonraki partikül çekirdeklenmesi ve büyüme mekanizmaları üzerinde derin etkisi bulunan başlangıç koşullarının farklılığına (polimerizasyon başlangıcından hemen önceki) bağlanır. Geleneksel emülsiyon polimerizasyonunda, genellikle kabul gören partikül çekirdeklenme mekanizmaları homojen çekirdeklenme ve misel çekirdeklenmeyi içine alır. Emülsiyon monomer damlacıkları ($>10 \mu\text{m}$ çaplı) genellikle çok küçük yüzey alanı nedeniyle partikül çekirdeklenmesine kayda değer ölçüde katkıda bulunmaz. Fakat aşırı homojenizasyondan sonra düşük molekül ağırlığına sahip maddeler içeren mikron altı monomer damlacıkları eğer toplam monomer damlacık yüzey alanı sürekli sulu faz ile etkili bir şekilde rekabet edecek yeterli büyüklükte olursa partikül nükleasyonu baskın hale gelir.

Hidrofobik, düşük molekül ağırlıklı türler, küçük damlacıklardan daha büyük damlacıklara monomer moleküllerinin difüzyonunu geciktirmek, emülsiyon sistemine osmotik basınç etkisi kazandırmak için kostabilizatör olarak kullanılır. Bunun bir sonucu olarak kinetik olarak stabil miniemülsiyon damlacıkları sonraki serbest radikal polimerizasyonu için üretilir. Bu eşsiz teknik mini emülsiyon polimerizasyonu olarak tanımlanmıştır ve mini emülsiyon polimerizasyonu temeli yeni endüstriyel uygulamalar sürekli olarak

geliştirilmektedir. Mini emülsiyon polimerizasyonunun en büyük potansiyel avantajı suda çözünmeyen monomerler ve diğer reaktifleri kullanma yeteneğidir çünkü bu damlacık polimerizasyonu ile bu katkıların sulu faz kanalıyla transport edilmesi gerekmez (14, 16).

2.4.3. Mikroemülsiyon polimerizasyonu

Süt beyazı geleneksel emülsiyonun aksine, mikroemülsiyon damlacıkları ihtiva eden saydam veya yarı saydam reaksiyon sistemi doğada stabildir ve bu ufak damlacıklar ($\sim 1-10$ nm çaplı) son derece büyük su-yag ara yüzey alanına ($\sim 10^5 \text{ m}^2 \text{ dm}^{-3}$) sahiptir (17).

Bir yardımcı yüzey aktif madde (1-pentanol) ile kombine edilen bir anyonik yüzey aktif madde (sodyum dodesil sülfat (SDS)) en popüler stabilizasyon paketidir. Bir yağ damlacığı etrafında SDS'nin adsorplanmış tabakası içindeki amfipatik 1-pentanol'ün ortaklığı iki anyonik SDS molekülü arasındaki elektrostatik itme gücünü düşürür, su yağ ara yüzey gerilimini en aza indirir, ara yüzey membranın esnekliğini artırır. Tüm bu sinerjik faktörler şeffaf tek faz mikroemülsiyonun spontane oluşumunu teşvik eder. Parçacık başına sadece birkaç polimer zincirinden oluşan nispeten stabil polimer partiküller (~ 10 nm in çaplı) oluşur ve böylece sonuç polimer molekül ağırlığı çok yüksektir (10^6-10^7 g/mol). Bu geleneksel veya mini emülsiyon polimerizasyon teknikleri ile başarılamaz. Ayrıca, mikroemülsiyon polimerizasyonu ile ilgili partikül çekirdeklenmesi ve büyümesi mekanizmaları ve kinetikleri emülsiyon ve mini emülsiyon polimerizasyon sistemlerinden oldukça farklıdır. Araştırmacılar 1980'lerden bugüne hızlıca büyüyen böyle bir polimerizasyon tekniğine ilgi duyar çünkü fotokimyasal kolloidal sistemler, iletken polimerler, metal iyonlarını bağlamda polimerik destekler, yeni porlu malzemeler, yüksek molekül ağırlıklı suda çözünür polimerlerinin hazırlanmasında potansiyel uygulamaları bulunmaktadır.

Özetle yirminci yüzyılın başlarından beri emülsiyon polimerizasyonunun mekanizma, kinetik ve işleyişinin temel konularına yönelik muazzam bir çaba olmuştur (14).

2.4.4. Ters emülsiyon polimerizasyonu

Ters emülsiyon polimerizasyonu dispersiyon ve ardından sulu olmayan bir faz içinde sulu çözeltideki hidrofilik monomerlerin polimerizasyonunu içerir. Hidrofilik monomerin sulu çözeltisi, yağ içinde su emülsiyeye edici kullanarak sürekli hidrofobik yağ fazı içerisinde

emülsiye edilir. Hem suda hem de yağda çözünebilen başlatıcılar kolloidal sistemlerin yağ içinde su tipindeki serbest radikal zincir polimerizasyonlarını başlatmak için kullanılmaktadırlar. Misellerin oluşumu belirsizdir, spekülatif olarak betimlenir. Emülsiye edici molekülün hidrofilik kısmı, hidrofilik disperse faza doğru, hidrofobik kısmı ise hidrofobik sürekli faza doğru yönlendirilmiştir. Polimerizasyonun başlaması, geleneksel sisteme benzer bir mekanizma ile gerçekleşir ve suda şişmiş hidrofilik polimerin mikroskobik parçacıkları sürekli yağ fazında oluşturulur.

Partiküllerin kolloidal stabilitesi London-Van de Waals çekim güçleri üzerine elektrostatik itme güçlerinin baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Bu elektrostatik itme güçleri, sulu fazda karşı iyonlar ve hidrofobik polimer partikül yüzeyi üzerine absorblanan emülsifier iyonları tarafından oluşturulan çift elektrik tabakasından kaynaklanmaktadır. London-van der Waals çekim güçleri, partikül-partikül uzaklığı çok küçük olduğunda güçlüdür. Bu nedenle, partikül-partikül çarpışmalarında, partikül-partikül uzaklığı, London-van der Waals çekim güçlerinin elektrostatik kuvvetler üzerine baskın olduğu noktaya düşürülünceye kadar, partiküller birbirlerini iter. Böylece çoğu geleneksel lateks, önemli bir tabakalaşma veya partiküllerin folükülasyonu olmaksızın süresiz sabit kalır (18).

2.5. Kıvamlaştırıcılar

Bir bileşime viskozite kazandırmak veya akış karakterini değiştirmek için ilave edilen katkılar “kıvamlaştırıcı” veya “kıvamlaştırma ajanı” olarak adlandırılır (19). Kıvamlaştırıcılar kompozisyonun reolojisini düzenlemesinin yanında ürüne spesifik özellikler de sağlamaktadır. Bunlar hacim, doku, nem tutma, çözünür maddelerin askıda kalabilirlik özelliklerinin iyileştirilmesinden stabilite ve kuru mukavemet artırımı, pıhtılaşma önleme, bakterilere karşı direnç, büzülme ve kristal buz oluşumunun önlenmesine kadar uzanan geniş bir aralık sayılabilir. İlk olarak Prof. Bingham (Lafayette College, Iniana, USA) tarafından önerilen bir terim olan “reoloji” maddenin akışını ve deformasyonunu inceleyen bilim olarak tanımlanmaktadır. Maddenin bedeni, onu deforme edecek bir kuvvete maruz kaldığında malzemenin nihai davranışı, malzemenin içinde var olan yapının veya kuvvetin kalıcılık derecesine ve mukavemetinin yanı sıra maruz kaldığı bu kuvvetin doğasına ve büyüklüğüne bağlı olacaktır (20). Dolayısıyla reoloji çeşitli kuvvetler ve bir dizi deformasyonlar altında viskozitenin ölçülmesini sağlar (21).

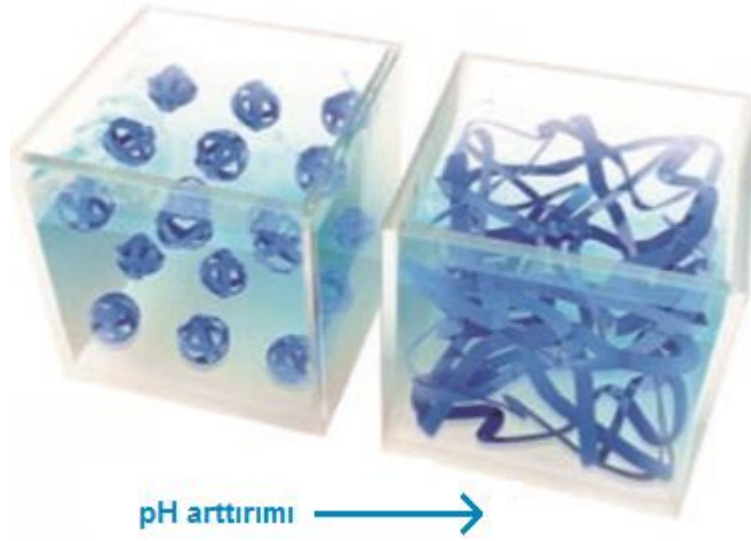
Reoloji düzenleyiciler temel olarak inorganik ve organik olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar.

İnorganik reoloji düzenleyiciler, kendi içerisinde modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş olarak iki gruba ayrılırlar. İnorganik kıvamlaştırıcıların en yaygın türleri atapulgit kil, bentonit kil, organokil ve muamele edilmiş ve muamele edilmemiş sentetik silikalardır. Genelde kıvamlı veya bir jel sistem oluşturmak üzere kullanılırlar. Bu ürünler aynı zamanda sisteme tiksotropik davranış kazandırılırlar, bu davranış kompozisyonun uygulama esnasında viskozitenin düşük olması sağlar. Diğer bir özelliği stabil olmalarıdır. Bu tip kıvamlaştırıcıları içeren kompozisyonlar üzerine sıcaklığın minimal etkisi, kompozisyonların tropik ve soğuk alanlarda dahi daha uniform bir yapıda olmasını sağlar (22).

Organik reoloji düzenleyiciler, inorganik olanlara nazaran daha çeşitlidirler. Doğal ve sentetik olarak iki ana gruba ayrılırken doğal kıvamlaştırıcılar kendi içerisinde doğal ve modifiye edilmiş-doğal olmak üzere ikiye, sentetik kıvamlaştırıcılar ise etkileşimli ve etkileşimsiz olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bazı kaynaklara göre ise sentetik kıvamlaştırıcılar geleneksel ve etkileşimli olarak da ayrılmaktadırlar.

Doğal kıvamlaştırıcılar, guar gam, pektin, kasein, karregen, ksantan gum ve alginatlar olarak sayılabilirken modifiyeli doğal kıvamlaştırıcılara modifiyeli selülozlar örnek verilebilir. Bunlar, metil selüloz, hidroksietil selüloz, hidroksipropil selüloz ve karboksil metil selülozlardır (23).

Sentetik kıvamlaştırıcılar, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerdir. Kendi içlerinde etkileşimli (associative) etkileşimsiz (non-associative) olarak ayrılmaktadır. Doymamış etilenik monomerlerin geniş bir bölümü etkileşimli ve etkileşimsiz kıvamlaştırıcıların hazırlanması için kopolimerizasyona tabi tutulurlar. Her iki tip için en önemli sınır, monomerlerinden en az birinin karboksil fonksiyonluluğu bulundurması ve uygun bir baz ile kısmen veya tamamen nötralizasyon sayesinde polimerleri suda şişen ve suda çözünür hale getirecek yeterli konsantrasyonda olmasıdır (24).



Şekil 2.4. pH Arttırımı ile Kıvamlaştırıcıların Şişme Görüntüsü

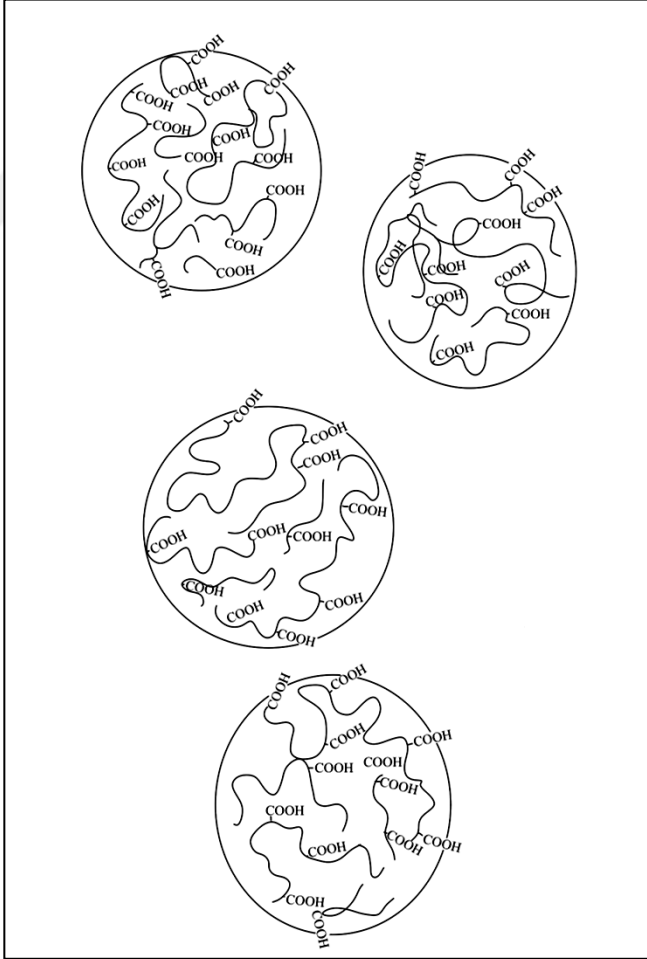
Kanter ise, bu sentetik kıvamlaştırıcıları iki ayrı kategoriye ayırmıştır: alkali çözünür ve alkali şişebilir.

Alkali Çözünür: Alkali çözünür emülsiyonlar bir baz eklenmesi üzerine berrak, viskoz çözeltiler oluşturan çapraz bağlı olmayan akrilik kopolimerlerdir.

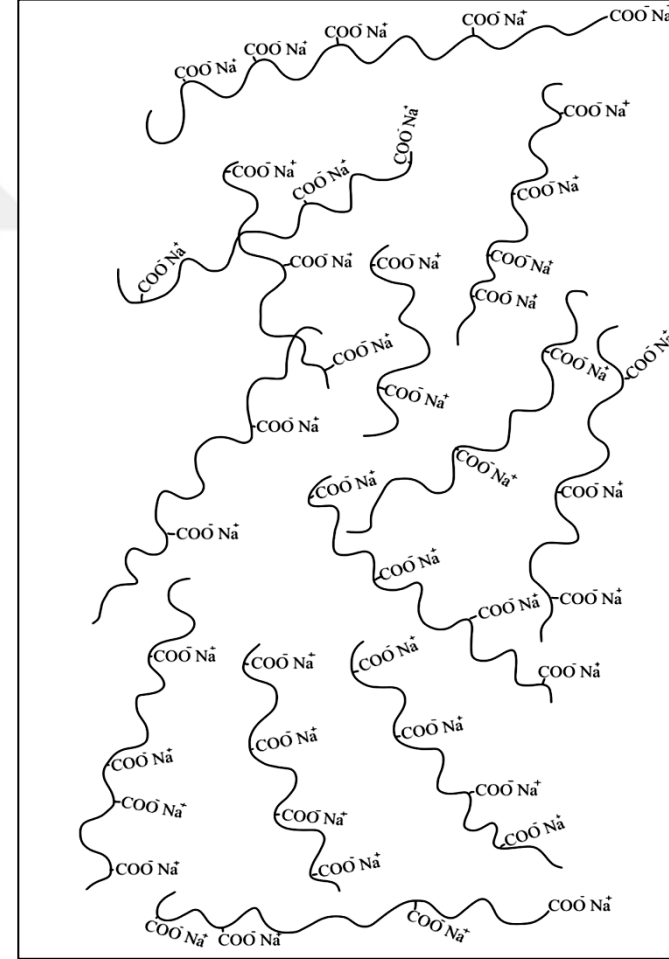
Alkali Şişebilir: Şişebilen polimerler çapraz bağlı olmalarından dolayı tamamen çözünemezler. Bu nedenle polimerlerin tuz formu, büyük ölçüde büyümüş polimer partiküllerinin bir dispersiyonu olarak kabul edilebilir (25) (Şekil 2.5a ve Şekil 2.5b).

Hidroksi grup içeren doğal ve sentetik polimerler; gıda, kaplama, boya, petrol, kozmetik ve diğer kişisel bakım ürünleri, çimento/beton ve tekstil gibi farklı uygulamalarda kıvamlaştırıcı olarak kullanılır (26).

Çözünmeden Önce (asit formu)

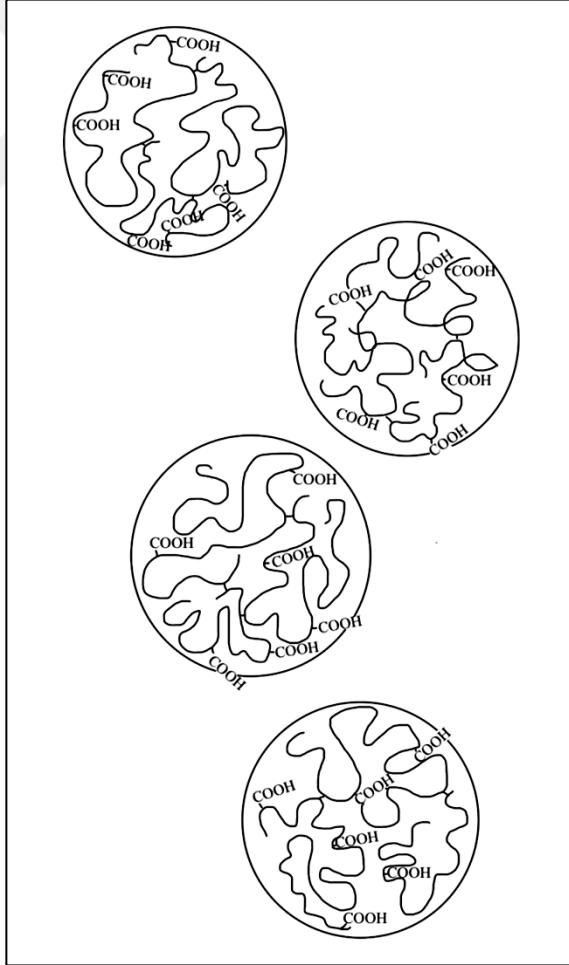


Çözünmeden Sonra (tuz formu)

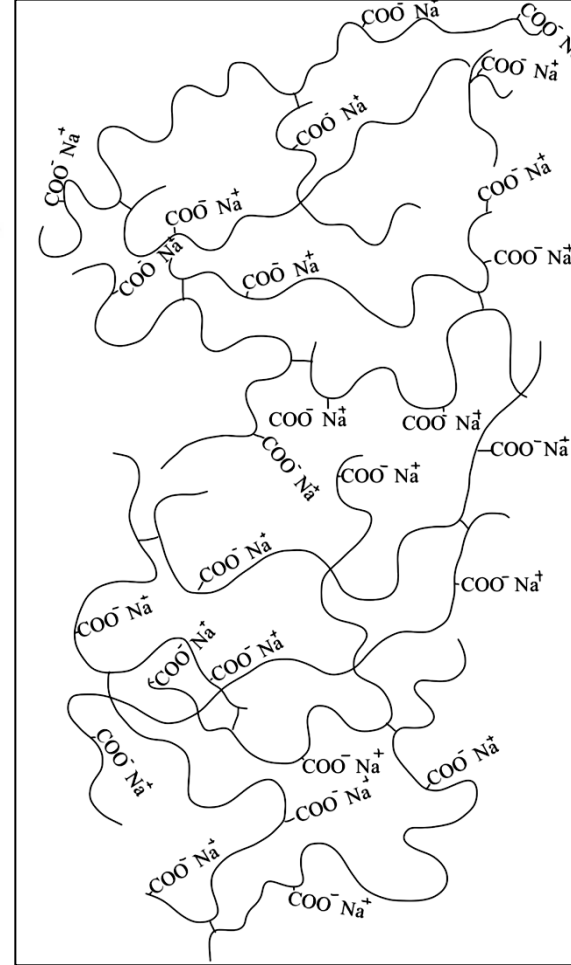


Şekil 2.5a. Alkali Çözünür Akrilik Kıvamlaştırıcı Polimerinin Şematik Gösterimi

Şişmeden Önce (asit formu)



Şişmeden Sonra (tuz formu)



Şekil 2.5b. Alkali Şişebilir Akrilik Kıvamlaştırıcı Polimerinin Şematik Gösterimi

2.5.1. Hazırlama teknikleri ve karakterizasyon

Polimerik kıvamlaştırıcılar literatürde, çözelti polimerizasyonu, çöktürme polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve daha yaygın ve daha avantajlı olan emülsiyon polimerizasyonu teknikleri ile hazırlanmıştır.

Akrilik bazlı polimerlerin hazırlanmasında aynı zamanda ters emülsiyon polimerizasyonu tekniği de kullanılmıştır. Genel anlamda emülsiyon polimerizasyon tekniği diğer tekniklere göre bazı avantajlara sahiptir.

- Uygulama açısından bakıldığında, lateks form içindeki kopolimerlerin kıvamlaştırıcı olarak kullanımı kolay ve etkilidir.
- Emülsiyon sistemlerinde nispeten düşük sıcaklıklar söz konusu ve yüksek polimerizasyon oranları yüksek polimerizasyon dereceleri ile simultane olarak elde edilir.
- Çözelti polimerizasyonunun aksine lateksin viskozitesi polimerin molekül ağırlığından bağımsızdır. Böylece, yüksek polimer konsantrasyonu düşük viskozitede elde edilebilir.
- Ortam su olduğundan, solvent geri kazanım problemleri elimine edilmiştir.

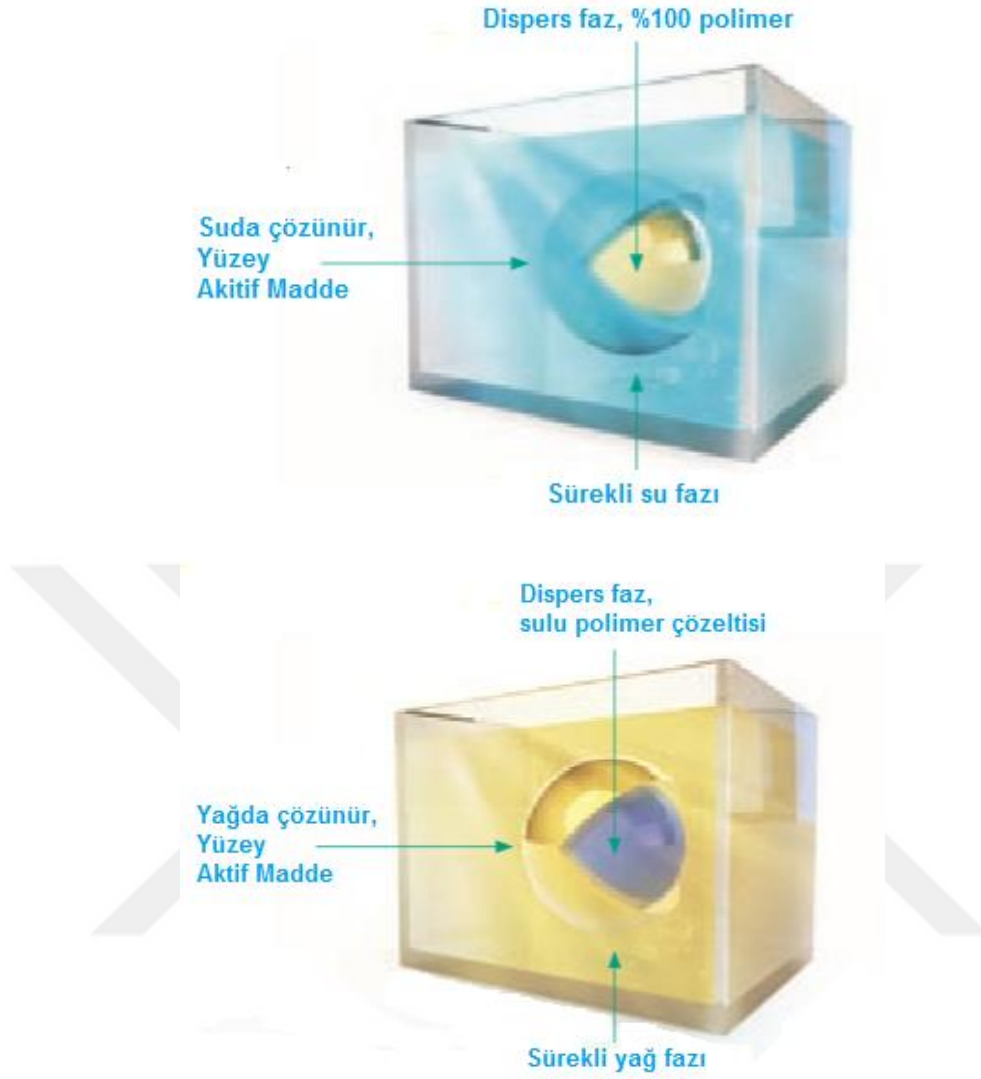
Geleneksel emülsiyon polimerizasyon sistemler nispeten suda çözünmeyen monomerleri kullanır. Başlıca reaksiyon yeri polimer partiküllerinin içindedir ve sulu faz polimerizasyonu genellikle önemsizdir. Polimerizasyonun önemli bir bölümü miseller içinde gerçekleşir.

Hem emülsiyon hem de emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyon teknikleri yayınlanmıştır (27-31). Ancak emülgatörün yokluğunda hazırlanan lateks monodispers parçacıkların oluşumunu sağlamaktadır. Tam dönüşümü sağlamak için gerekli olan süre ile karşılaştırıldığında kısa çekirdeklenme süresi lateks içinde dar bir parçacık boyut dağılımı ile sonuçlandığına inanılır. Ayrıca emülgatörün yokluğunda partiküller daha etkilidir. Partiküller, başlatıcı moleküllerin dekompozisyonundan kaynaklanan ve partikül yüzeyine kimyasal olarak bağlı fonksiyonel gruplar tarafından stabilize edilir. Böylece başlatıcı aynı zamanda partikül yüzeyinde sonuçlanan son grupların tipini kontrol etmek için kolay bir

yol sağlayabilir. Yani kolloidal taneciklerin kararlılığını sağlayan yüklü yüzey grupları başlatıcıdan doğmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonu üzerine araştırmalar reaksiyon hızı, reaksiyon mekanizması, lateks stabilitesi ve sonuç ürünlerin özelliklerine, monomerlerin polaritesi ve konsantrasyonu ile sulu ve organik faz arasındaki asit monomerlerin oranı tarafından büyük ölçüde etkilendiğini ortaya koymuştur.

Ters emülsiyon prosesi sürekli fazdaki su ile şişmiş hidrofilik polimer partiküllerini içeren viskoz lateks verir. Bu teknikte polimerizasyon, yağ içinde su emülgatörü varlığında gerçekleşir. Noniyonik Komonomerlerin ters emülsiyon polimerizasyonu ile yüksek elektrolit dayanımına sahip lateksler elde edilir. Ters emülsiyon polimerizasyonu ile kıvamlaştırıcıların hazırlanması için etilenik doymamış asitler ve amidler gibi hidrofilik monomerler kullanılır.



Şekil 2.6. Emülsiyon ve Ters Emülsiyon Halindeki Polimer Partikülleri

Kıvamlaştırıcı elde edilirken kullanılan diğer bir teknik çözelti polimerizasyonudur. Bu polimerizasyon tekniğinin en büyük dezavantajı polimerin molekül ağırlığı çözücünün zincir transfer sabitine bağlı olmasıdır. Bu sebeple yüksek molekül ağırlığının elde edilmesi için çözücünün çok dikkatli seçilmesi gerekir.

Akrilik bazlı kıvamlaştırıcıların çökelti polimerizasyonu ile hazırlanması esnasında daha çok heksan gibi organik çözücüler kullanılır. Monomerler çözücü içinde çözünürken polimerleri oluşması sonrası çökerler. US 5,475,047 ve EP 0814101 A2 nolu patentlerde çapraz bağlı N-süstitüeli akrilamid ve akrilik asit kopolimer kıvamlaştırıcılar çökelti polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir (32-33). Fakat kıvamlaştırıcıların hazırlanmasında çökelti polimerizasyonu yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir.

Süspansiyon, ters süspansiyon ve çökelti teknikleri kullanıma hazır kıvamlaştırıcılar vermezler. Süspansiyon ve ters süspansiyon polimerizasyonunda disperse olmuş her monomer minik bir bulk reaktörü olarak davranır. Bu damlacıklar aglomerasyona çok meyillidir. Bu sebeple süspansiyon polimerizasyonunda aglomerasyonun önlenmesi için süspansiyon ajanları, karıştırıcı hızı, karıştırıcının dizaynı önemli rol oynar.

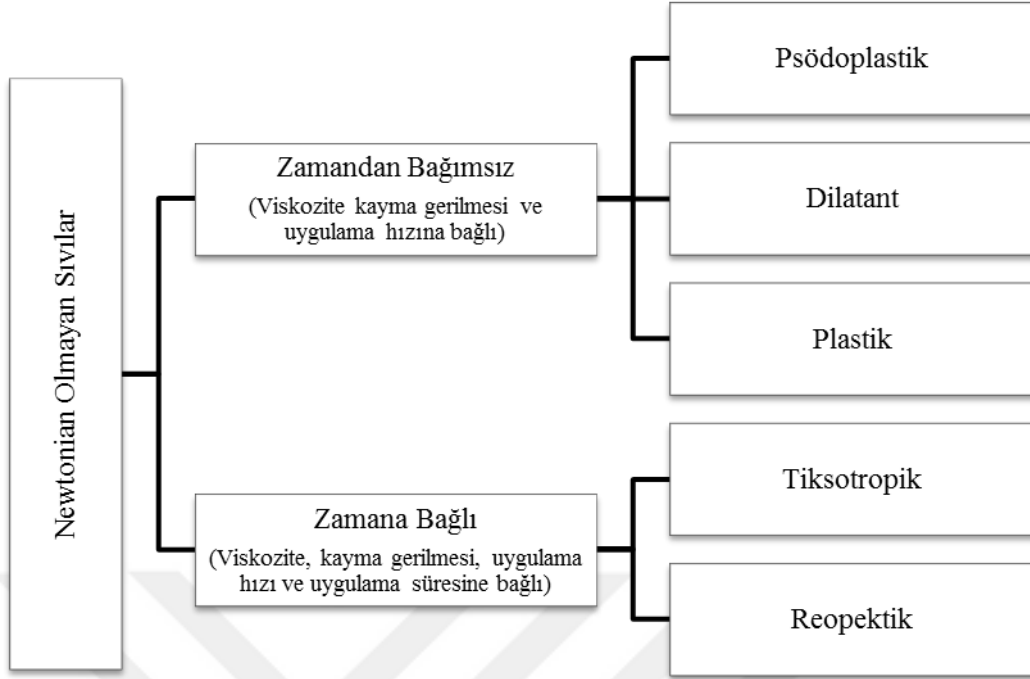
2.5.2. Reolojik özellikleri

Reoloji dış kuvvetlerin etkisi altında maddenin akış davranışı ve deformasyonun bilimi olarak tanımlanır. “Rheos” kelimesi Yunanca kökenli bir kelime olup “akış” anlamına gelmektedir.

Viskozite terimi en basit anlamıyla bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak açıklanabilir. Düşük direnç düşük viskoziteye, yüksek direnç yüksek viskoziteye karşılık gelmektedir (34). Bir başka deyişle akmaya karşı direnç göstermeyen veya çok az direnç gösteren sıvılar “akışkan”, akmaya karşı direnç gösteren sıvılar “akışkan olmayan” veya “viskoz” olarak adlandırılır.

Sıvılar akış özelliklerine göre newtonian akış gösterenler ve newtonian akış göstermeyenler olarak ikiye ayrılmıştır. Newtonian akışkan, uygulanan kayma gerilimi (shear stress) ile oluşan deformasyon hızı (shear rate) arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır.

Newtonian akış göstermeyen sistemlerde ise kayma gerilimi ile kayma deformasyonunun değişme hızı doğrusal olarak değişmez. Dolayısıyla viskozitenin ölçüldüğü kayma hızı da önemlidir.



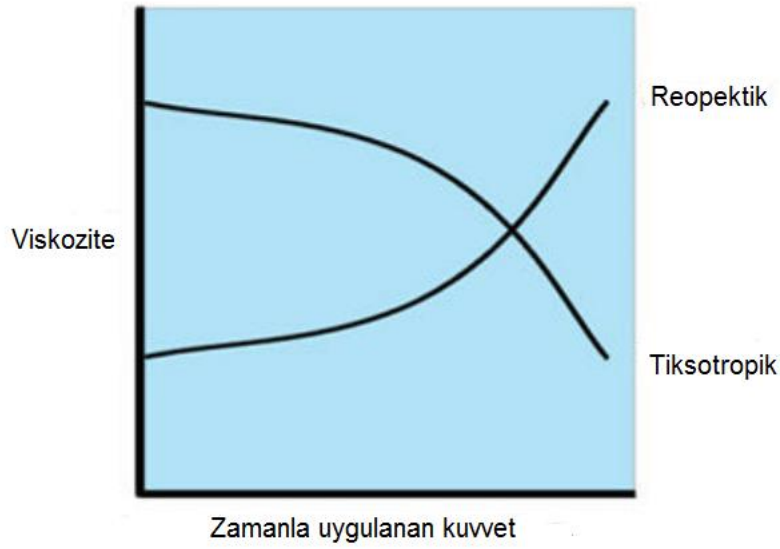
Şekil 2.7. Newtonian Olmayan Sıvıların Reolojik Açıdan Sınıflandırılması

Newtonian olmayan akışkanlar zamana bağlı ve zamandan bağımsız olarak ikiye ayrılırlar.

Psödoplastik (yalancı plastik) davranış: Sıvıya uygulanan kayma gerilmesi arttıkça sıvının viskozitesinde düşme gözlenmektedir. Yani düşük gerilmeler altında plastik, yüksek gerilme kuvvetleri altında viskoz davranış sergiler. Boya, emülsiyon ve çözücüler bu gruba girer.

Dilatant davranış: Bu tür sıvılarda deformasyon hızındaki artışla viskozitede de artış meydana gerçekleşir. Psödoplastik davranışa göre daha seyrek görülür, özellikle kil, şeker çözeltileri, mısır nişastası su karışımı, su-kum karışımı gibi süspansiyonlar dilatant özellik gösterir.

Plastik davranış (Bingham Plastik): Bu tip sıvılar statik yükler altında katı madde gibi davranırlar. Akışkanlık kazanabilmesi için belli bir kayma geriliminin uygulanması gerekir. Eşik kayma gerilmesi, sıvının durgun halinden hareketli hale geçmesi için uygulanan kuvvet olarak tanımlanır. Plastik davranışa tipik örnek olarak domates ketçabı veya mayonez verilebilir (35 -38).



Şekil 2.8. Tiksotropik ve Reopektik Davranış Özellikleri

Zamanla uygulanan kuvvet artması ile reopektik sıvılar viskozite de artış gösterirken tiksotropik sıvıların viskozitelerinde düşüş gözlenmektedir (39).

Yüksek molekül ağırlıklı akrilik kıvamlaştırıcılar dağılma ile yüksek viskozite sağlar. Yüksek viskozite aksiyonu, çapraz bağlı dolaşmış formda şişmiş halde bulunan çok uzun zincirli poliasit moleküllerinden kaynaklanır. Bazı sentez parametrelerinin, kıvamlaştırıcıların reolojisinde rol oynadığı bilinmektedir. Kısaca bunlar;

- Polimerin asit kısmının konsantrasyonu ve yapısı
- Hidrofobik komonomerin konsantrasyonu ve yapısı
- Polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve su çözünürlüğü
- Polimerde çapraz bağlanmaya neden olacak monomerin yapısı ve konsantrasyonu
- Polimerin molekül ağırlığı

Guion ve Hood benzer özellikler sergilemek için gereken konsantrasyonlarda çeşitli doğal ve sentetik kıvamlaştırıcıların viskozite profillerini incelemiştir. Çalışmaya göre konsantrasyona bağlı viskozitedeki değişiklik doğal kıvamlaştırıcılardan ziyade sentetik kıvamlaştırıcılarda daha az olduğu tespit edilmiştir.

Sentetik kıvamlaştırıcıların viskozitesi; sıcaklık, kesme hızı (shear rate), pH, kıvamlaştırıcının molekül ağırlığı ve kompozisyonu, konsantrasyon ve baskı patındaki elektrolitlere bağlıdır.

2.5.2.1. Viskozite üzerine pH'ın etkisi

Sentetik kıvamlaştırıcıların viskozitesi ortamın pH'ından etkilenmektedir. Viskozite polimer zincirindeki karboksil gruplarının iyonizasyon derecesine bağlıdır. Viskozite pH'ın 7-8 olduğu aralığa kadar artar, daha fazla alkali ilave edildiğinde karışımın viskozitesi düşer. Kıvamlaştırıcılara genellikle amonyak ilave edilir. NH_4OH polimer emülsiyonuna eklendiğinde, NH_4^+ (amonyum) ve COO^- (karboksilat) iyonlarını içeren polimerik zincirlerin oluşturduğu bir iyonizasyon meydana gelir. Nötralizasyon tamamlandıktan sonra, amonyağın daha fazla ilavesi, kütle etkisi kanunu ve ortak iyon etkisi sebebiyle COOH gruplarının iyonizasyonunda düşmenin ve NH_4^+ karşı iyonlarının birikmenin yaşanması ile sonuçlanır. Genişlemiş olan zincirler geri çekilmeye başlar ve viskozite düşer.

2.5.2.2. Çapraz bağlayıcının etkisi

Çapraz bağlayıcı, polimer üzerindeki ağırlık derecesini ve polimerin katı madde miktarını belirler. Literatürde çapraz bağlayıcı kullanımı ile baskı pat içerisinde katı madde miktarının % 15'den % 2,5'lara düştüğü rapor edilmiştir (40).

Tablo 2.1. Çapraz Bağlı Akrilik Kıvamlaştırıcıların Katı Madde Oranları (42)

Kıvamlaştırıcı	Çapraz Bağlayıcı		Etkili Katı Madde Oranı (%)
	Tip	%	
Hidrolize düşük molekül ağırlıklı akrilik polimer	Formaldehit	2,4	2,5
		1,5	2,82
	Aluminyum sülfat	2,0	2,6
		2,5	2,4
Hidrolize yüksek molekül ağırlıklı akrilik polimer	Aluminyum sülfat	1,5	1,4
		2,0	1,2
		2,5	0,9
AAC:EA:BA 70:15:15	-	-	3,5
MAA:EA 65:35	EGDMA	<3	4
MAA:EA 65:35	MBA	1-3	4

AAC, Akrilik asit

EA, Etil akrilat

BA, Butil akrilat

EGDMA, etilen glikol dimetakrilat

MBA, *N,N*-metilen bisakrilamid

2.5.2.3. Viskozite üzerine elektrolit etkisi

İlaç, diş bakım ürünleri, merhem ve kremler, kaplama ve baskı patları gibi birçok uygulamada kullanılan yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sodyum klorür (NaCl) gibi inorganik elektrolitlere hassasiyet gibi bir dezavantajı bulunmaktadır. İyonik duyarlı kıvamlaştırıcıların inorganik elektrolit varlığında viskozitelerinde düşme gözlemlenir. İyonik duyarlılık; gıda hazırlamada, kozmetik kremleri, iyonik deterjanlar ve baskı patı formülasyonlarında bulunan kıvamlaştırıcıların performanslarını kötüleştirir. 3,915,921 ve 3,940,351 nolu patentlerde akrilik asit ve uzun zincirli akrilatlardan hazırlanmış kopolimerlerin elektrolitlere olan hassasiyeti ele alınmıştır (41, 42).

Tekstil baskı sektöründe, polimerik kıvamlaştırıcılar baskı patına uygun reoloji ve viskozite kazandırmak için ilave edilirler. Patların önemli elektrolit içeriği sebebiyle (patın alkali koşulları ve/veya pigment ile elektrolit etkileşimi), elektrolite rağmen pata eşit ve yeterli reoloji ve viskozite verecek polimerleri seçmek gerekir. Aynı zamanda seçilen polimerik kıvamlaştırıcının, patın viskozite ve reolojik özellikleri dışında baskı özelliklerini de desteklemesi ya da en azından eksiltmemesi gereklidir (43).

Nötralizasyon noktasının üzerinde bazın eklenmesi kütle etki yasası gereği viskozitede düşüşe neden olur. Aynı durum tuz formunda (amonyum sülfat, diamonyum sülfat) iyonlar eklendiğinde de yaşanır. Poliakrilonitrilin % 4'lük çözeltisine % 1 NaCl eklendiğinde, Brookfield viskozitesi (6 rpm) 8000'den 5000 cP'a düşer. Daha fazla NaCl eklendiğinde (% 4) viskozite 3500 cP'a düşer (25). Yüksek molekül ağırlıklı akrilik kıvamlaştırıcı içeren baskı patının Brookfield viskozitesi (20 rpm) % 0,1 Na₂S₂O₄ çözeltisinin eklenmesi ile 25000 cP'dan 15000 cP'a düşmüştür (44). Sentetik kıvamlaştırıcıların en büyük dezavantajı budur. Bu durum kıvamlaştırıcıları, tuz içeren boya formülasyonları ile hazırlanan baskılarda daha az uygun kılar.

Kıvamlaştırıcıların kullanıldığı baskı patlarında pigment haricinde binder ve fiksatorlerin eklenmesi de viskozitede düşmeye sebep olabilir. Literatürde farklı pigmentlerin, stok pasta viskozitelerine etkileri çalışılmıştır. En düşük viskoziteyi, % 2 ekstra pigment ve % 5 ekstra binderin artırılmış konsantrasyonlarından dolayı, siyah pigment göstermiştir (Tablo 2.2) (45).

Tablo 2.2. Kerosen Emülsiyonları ve Sentetik Kıvamlaştırıcıların Baskı Patlarında Sergilemiş Oldukları Reolojik Özellikler

Kıvamlaştırıcı	Katı Madde (%)	Stok Pat Viskozitesi (cP)	Baskı patının viskozitesi (cP)			
			RED FGR	BLUE TFB	G. YELLOW TRM	BLACK TBR
Kerosen emülsiyon	-	63000	37400	16400	10000	7000
Alcoprint PTF	2	1114000	17800	14000	23400	12000
MAA:EA 65:35 (EGDMA, <%3)	4	32000	17000	14000	16800	11200
MAA:EA 65:35 (EGDMA, >%3)	4	26000	20400	12000	11600	7800
MAA:EA 65:35 (MBA %1-3)	4	70400	13400	10000	9200	5600

MAA, Metakrilik asit

2.5.3. Akrilik bazlı kıvamlaştırıcıların baskı performansları

Penetrasyon ve baskının hatları baskı patının reolojisi ile ilgiliyken renk değeri ve parlaklık kullanılan monomerlerin kimyasal yapısı tarafından etkilenir. Desphande ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada poliakrilamid kıvamlaştırıcıların sarı, mavi ve kırmızı pigmentleri ile olan performansı araştırılmıştır. Çalışmada yıkama haslıklarının poliakrilamid kıvamlaştırıcının yüksek çözünürlüğü sebebi ile aşağı olduğu bulunmuş, baskıların tuşelerinin ise emülsiyon kıvamlaştırıcılar ile yarışır nitelikte olduğu belirtilmiştir. Baskı patının yapışkansız özelliği baskı kalıplarında yıkama zorluğuna sebep olmuştur (45).

Farklı monomer oranları ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında akrilik asit/akrilamid kopolimerleri, pigment baskıda kerosen yerine etkili bir şekilde kullanılabileceği tespit edilmiştir. Mavi pigment ile 50:50 poliester/pamuk kumaş üzerine keskin hatlar ile birlikte parlak baskılar elde edilmiştir. Aynı pigment, pamuk kumaş üzerine çalışılmış üstün renk değerleri, iyi penetrasyon ve sürtme ve yıkama haslıkları elde edilmiştir (46).

Düşük ve yüksek molekül ağırlıklı akrilik polimer bazlı poliakrilonitrillerin baskı özellikleri patent ve makalelerde rapor edilmiştir. Bu ürünlerin reaktif baskı için uygun bulunduğu fakat pigment baskı için uygun olmadığı anlaşılmıştır. Bunun sebebi, daha düşük molekül ağırlığı ve baskı patının ip gibi akışı olarak açıklanmıştır. Düşük molekül ağırlıklı polimerlerin baskı parlaklığı iyileştirilmiş olsa da tuşe oldukça kötüdür. Çapraz bağlı ürünlerin parlaklık ve haslık özelliklerinin daha da gelişmiş olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda kıvamlaştırıcı katı madde miktarının baskının parlaklığı üzerine etkili olduğu bulunmuştur.

Daha yumuşak monomerlerin katkısının baskılı kumaşın tuşesini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Komonomerlerin çeşitli oranlarında hazırlanan sentetik kıvamlaştırıcılar üzerine yapılan araştırmalar, yüksek molekül ağırlıklı sentetik kıvamlaştırıcıların (% 4 konsantrasyonda, 63000-24000 cP Brookfield viskozite) % 2,5-3 aralığındaki konsantrasyonda viskozitesi yükseliş sergilediği bulunmuştur.

Chavan ve arkadaşları tarafından ticari akrilik bazlı kıvamlaştırıcı Alcoprint PTF ve MAA/EA (65:35) çapraz bağlı kopolimerlerin performansları çalışılmıştır. Alcoprint PTF ve akrilik kıvamlaştırıcılardan hazırlanmış baskı patları ile basılmış örneklerin renk verimleri (K/S) kerosen emülsiyon ile basılmış olanlardan daha düşük olduğu bulunmuştur. Sentezlenen polimerler tamamen kerosen emülsiyonlar yerine kullanıldığında tuşelerin çok sert olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple tamamen ikame yerine kerosen emülsiyon ile kısmi bir yer değiştirme (% 60-80) denenmiş ve önemli gelişmeler elde edilmiştir (47).

Metakrilik asit/akrilik asit/allil eter (50:40:10) emülsiyon polimeri bazlı kıvamlaştırıcının aktarıldığı BASF patentinde hazırlanmış kıvamlaştırıcı mavi pigment (Imprerom Blue KRR) ve Haliamine Bourdaeux ile polyester: pamuk 50:50 kumaş üzerine uygulanmıştır. Patentte kıvamlaştırıcının mükemmel renk verimi, parlaklık ve kenar kontürü özellikleri sergilediği belirtilmiştir.

US 5,656,706 nolu patentte setil stearil sorbat'ın komonomer olarak kullanıldığı kıvamlaştırıcıdan hazırlanan patlar, pamuk ve polyester/pamuk (65:35) karışım kumaşlarına basılmış, baskılar 160 °C'de 3 dakika fikselenmiştir. Renk verim ve kontur sonuçları yüksek olarak gözlenmiştir (48).

Bir Japon patentte bütendiol akrilat (2) ile çapraz bağlanmış MAA (68)-EA(5)-BA(15) polimeri % 5 W Turquoise Blue FB boyası ile pamuk kumaşa basılmıştır. Basılmış kumaş 150 °C’de 3 dakika kürlenmiştir. Kürlenme sonucunda yüksek renk haslıkları ve tuşe elde edilmiştir. Aynı komonomerlere sahip fakat farklı kompozisyonla hazırlanmış, çapraz bağlayıcı olarak N-metilolakrikmaid (1,5) in kullanıldığı MAA(4)-EA(18)-BA(18) polimeri 65:35/PET-pamuk karışımı üzerine başarı ile basılmıştır. Baskılar yüksek renk verimleri ve yıkama haslıkları sergilemiştir (49).

2.6. Uygulama Alanları

Birçok sulu sistemde istenilen viskoziteye sahip bir formülasyon oluşturmak için kıvamlaştırıcı kullanılmaktadır. Örneğin, bazı kıvamlaştırıcılar sondaj çamurunun bir dizi formülasyonunda kullanılırken bazı kıvamlaştırıcılar cilalama ve temizleme kompozisyonlarının formülasyonlarında kullanılırlar. Farklı diğer kıvamlaştırıcılar ise kişisel bakım ve gıda ürünleri formülasyonları ve aynı zamanda bazı tıbbi ürünlerin hazırlanması ve üretilmesinde kullanılmaktadır.

2.6.1. Boya endüstrisi

Kıvamlaştırıcılar reolojik kontrol amacı ve özellikle viskoziteyi arttırmak ve ürünlere tiksotropik özellikler kazandırmak için birçok üründe kullanılırlar. Su ile disperse kompozisyonlar, özellikle lateks boyalar için kıvamlaştırıcılar uyumluluk ve stabilite gerektirir. Boyalar substrata uygulanan yüzey kaplamalardır ve dekoratif amaç ile ve aynı zamanda substratı koruma amacıyla sürekli filmler oluşturmak için kullanılırlar. Tüketici boyaları hava ile kuruyan, öncelikle iç ve dış dekoratif mimari kaplamalardır. Bu boyalar akış için yeterince sıvıdır. Endüstriyel anlamdaki boyalar, öncelikle substratı korumak için endüstriyel ortamlarda substratlara uygulanan kaplamalardır. Sprey boyalar otomatik bir diyafram kullanımı ve fırçadan ziyade bir itici güç ile uygulanır (50).

Son yıllarda, lateks boyalar başka bir deyişle sulu emülsiyon bazlı boyalar ya da sentetik organik polimerlerin dispersiyonları kolayca substrata uygulanabilmesi sebebi ile yaygın bir kullanım alanına ulaşmışlardır. Fırça ve rulolardan kolayca temizlenirler ve genellikle sakıncalı / hoş olmayan kokuları içermezler. Kıvamlaştırıcılar lateks boya formülasyonlarında yaygın şekilde kullanılmaktadırlar aynı zamanda istenen kıvam özellikleri sağlamak için diğer kaplama bileşimlerinin pek çok türünde kullanılırlar (51).

Bir lateks boya formülasyonunun reolojisinin dikkatlice ayarlanması gerekmektedir. Tipik bir boya formülasyonu içeriğinin kendi içinde etkileşimleri/ortaklığı, içerik arasındaki denge kaplama reoloji sistemini geliştirmek için göz ardı edilemez. İstenilen reolojik davranışın sağlanması konusunda büyük role sahip olan lateks boyalarda, selüloz türevleri, non-iyonik – hidroksietil selüloz (HEC) veya onların türevleri olan yüksek molekül ağırlığına sahip hidroksimetil hidroksi etil selüloz (HMHEC) gibi suda çözünür polimerik kıvamlaştırıcılar kullanılır (52-55). US8246738 B2 nolu patentte dispersiyon binder bazlı boya sistemleri oluşturmak için en az bir yüksek viskoziteye sahip selüloz ile birlikte nişasta veya nişasta türevlerinin sürpriz bir şekilde özel avantajlara neden olduğu belirtilmiştir (56).

Bir boyanın reolojisinin kontrolü hem üretimi aşamasında hem de nakliyesi, depolanması ve kullanımı sırasında her zaman öncelik taşır. Her bir adımda karşılan kısıtlanmaların büyük bölümü farklı reolojik özelliklerin çeşitliliği ile ilgilidir. Bununla birlikte, uygulamada tecrübe sahibi bir kişi için boyanın kıvamlaştırma efekti gereksinimleri, uygulama sonrası akma ve kullanım sırasında sıçramaksızın dikey yüzeye uygulamayı mümkün kılma ve aynı zamanda uzun süre stabil kalabilme olarak özetlenebilir. Sonuç olarak, reolojik özellikleri düzenlemeye katkıda bulunan ürünler “kıvamlaştırıcı ajan” terimi ile tasvir edilmektedir (57).

Son yıllarda uygun reoloji oluşturabilmek için Asosiyatif-kıvamlaştırıcı kullanılmaktadır. Asosiyatif polimerler, geleneksel toz kıvamlaştırıcılardan ziyade sıvı olmaları sebebiyle kolay kullanılabilirlik sağlayan reoloji modifiye edici sentetik polimerlerdir. Bu polimerler hidrofobik olarak modifiye edilmiş hidroksietil selülozlar, hidrofobik olarak modifiye edilmiş polietilen glikoller, poliakrilik asit, alkali şişebilen/çözünür emülsiyon tipi (ASE) (alkali-swellaable/soluble) veya onların hidrofob modifiye tipleri (HASE) ile hidrofob modifiyeli üretilenler (58-59, 50).

Tablo 2.3. Kaplama ve Kaplama Olmayan Uygulamalar İçin Geleneksel Suda Çözünür Kıvamlaştırıcılar

Selülozik polisakkaritler
Karboksimetil selüloz (CMC) Karboksimetil hidroksietil selüloz Etil hidroksietil selüloz (EHEC) HEC Hidroksipropil metil selüloz (HPMC) Metil selüloz
Biyopolimer polisakkaritler
Gellan gum Rhamsan gum Whelan gum Xanthan gum
Diğer polisakkaritler
Guar gum Hidroksipropil guar (HPG) Sodyum alginat
Sentetik hidrokarbon polimerler
Poliakrilamid ve kopolimerleri Polieten oksit (PEO) Polihidroksietil (meth)akrilat Poli(meth)akrilikasit kopolimerleri (ASE) Poliolenfinik sülfonat kopolimerleri PVA Poli vinil pirolidon Poli stiren/maleik anhidrit Poli metilvinil eter/maleik anhidrit

2.6.2. Kozmetik Endüstrisi

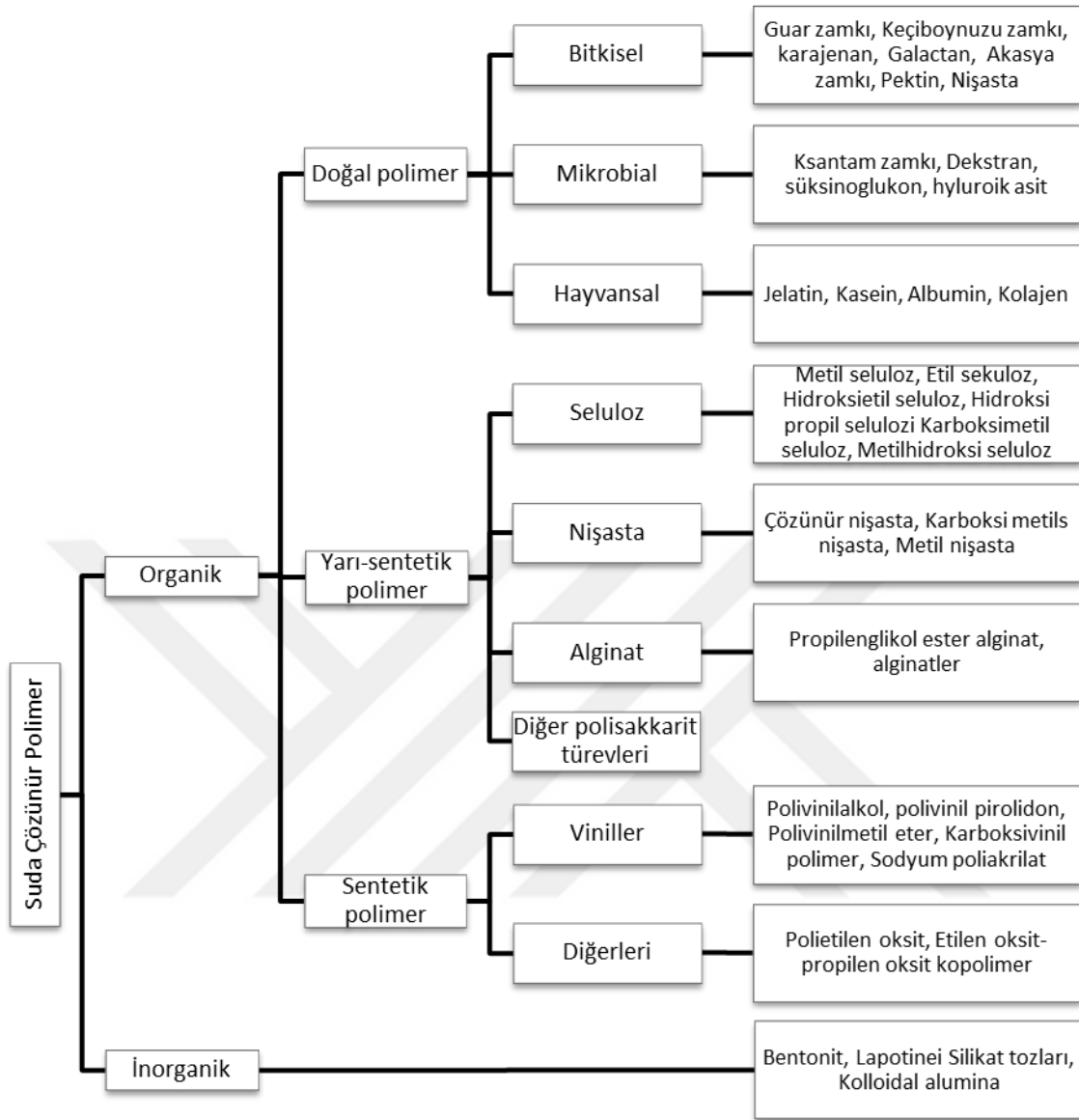
Kıvamlaştırıcı ajanlar kullanım kolaylığı sağlamak için ürünlerin viskozitesinin ayarlanması amacıyla kullanılmasının yanında ürün stabilitesinin sürdürülebilmesi amacıyla da ürünlere eklenmektedir. Kozmetik endüstrisinde sık sık karşılaşılan teknik problemin, saç ve cilt ile yüksek uyum sergileyen ve zamanla stabil olan jel ve pastalar gibi yüksek viskoz formülasyonlar elde etmektir (60). Örneğin kıvamlaştırıcılar, tozların ve emülsiyeye partiküllerin ayrımını önleyerek likit fondöten ve süte benzer losyonların stabilitesinin sağlanmasında kullanılmaktadır. Genellikle suda çözünür polimerler kıvamlaştırıcı ajan olarak kullanılmaktadır.

Şekil 2.9 kozmetik endüstrisinde kullanılan kıvamlaştırıcıların sınıflarını özetlemektedir.

Onlar doğal polimerleri, yarı-sentetik polimerler (reaksiyon ile modifiye edilen doğal polimerler) ve sentetik polimerler olarak 3 ana sınıfa ayrılmıştır.

Geçmişte doğal polimerleri, doğal reçineler oluşturmaktaydı. Malzeme kararlılığı problemleri viskozite ve mikrobial kirlenme gibi problemler ile birleştiğinde konu sentetik ve yarı-sentetik kıvamlaştırıcıların geliştirilmesi üzerine kaymıştır. Şuan sentetik kıvamlaştırıcılar sektörde çoğunluktadır. Kıvamlaştırıcı ajanlar kullanımdaki his üzerine de büyük etkiye sahiptir (61).

1970'lerden beri geleneksel cilt losyonları, polimerik kıvamlaştırıcılar (karbomer gibi) tarafından kremleşmeye ve sedimentasyona karşı stabilize edilmektedir. 1990'lı yıllarda karbomerler hidrofobik olarak modifiye edilmiş versiyonları emülsiyede edici ve reoloji-modifiye edici özellikleri ile sunuldu. Bu polimerik emülgatörler “surfactant free” emülsiyonlara bir rota sundu. Aynı zamanda bu yeni emülgatörler, geleneksel emülsiyede ürünlerin emülsiyon kırıldıktan sonra yeni emülsiyeye haline gelme eğiliminin üstesinden geldi. Bu şekilde tere dirençli spor güneş kremlerinin gelişmesi sağlandı.



Şekil 2.9. Kozmetikte Kullanılan Suda Çözünür Polimerlerin Sınıflandırılması

Saç şekillendirici jöleler, genellikle çapraz bağı poliakrilik asit (karbomer gibi) ile kıvamlaştırılan formülasyonlardır. Karbomerlerin yapısı çapraz bağı poliakrilik asit mikrojenlerini ihtiva eder. Yüksek nemlilikte iyi kıvrım tutma gerekliliklerini sağlayan aynı zamanda sadece su ile durulama sonrası kolayca saçtan uzaklaştırılabilen karbomer kıvamlaştırıcılar ile uyumlu olacak şekilde yeni polimerlerin geliştirilmesine yönelik denemeler yapılmıştır (62).

Kozmetikte kıvamlaştırıcılar aynı zamanda saç boyalarında da kullanılmaktadır. Oksidasyon boya ların kompozisyonları, saç üzerine uygulandığında boyayı lokalize etmek, yüze veya boyanması için önerilen alanların dışına akışını önlemek için çapraz

bağlanmış poliakrilik asit, hidroksietil selüloz veya vakslar veya uygun bir HLB (hidrofilik lipofilik balans) ye sahip noniyonik yüzey aktif maddelerin alternatif karışımları geleneksel kıvamlaştırıcılar olarak kullanılmıştır (63).

Tablo 2.4. Kozmetikte Kullanılan Kıvamlaştırıcı Örnekleri

Noniyonik Kıvamlaştırıcılar
Hidroksietil selüloz, hidroksimetil selüloz Metilhidroksietil selüloz, hidroksipropil selüloz Hidroksipropil metil selüloz Setil Hidroksietil selüloz Mısır Nişastası, Hidroksi propil nişasta fosfat Dinişasta fosfat, Dinişasta dimetilen üre Alüminyum nişasta oktenil süksinat Guar zımkı, Hidroksipropil guar Keçiboynuzu zımkı Kolofan, Sclerotium zımkı Maltodekstrin, Dekstran Poli(akrilamid) PEG-150 Distereat, PEG-150/Desil Alkol/SMDI Kopolimer PEG-150/Stearyl Alkol/SMDI kopolimer PEG-180/Lauret-50/TMMG Kopolimer, Polieter-1
Anyonik Kıvamlaştırıcılar
Akrilik asit/Akrilamidometil Propan Sülfonik Asit Kopolimer Akrilatlar/C10-30 Alkil Akrilat Çaprazpolimer Akrilatlar/Beheneth-25 Metakrilat Kopolimer Akrilatlar/Stearet-20 Metakrilat Kopolimer Akrilat Kopolimer (ve) Stearet-20 Akrilatlar/VA Çapraz polimer Akrilik asit/Akrilonitrojenler Kopolimer Amonyum Akriloildimetiltaurat/Behenth-25 Metakrilat Kopolimer Amonyum Akriloildimetiltaurat/VP Kopolimer Kaprilik/Kaprik Trigliserid ve Sodyum Akrilat Kopolimer Karbomer PVM/MA Dekadien Çaprazpolimer Alginik asit Karjenan zımkı (Kappa, Iota, Lambda) Selüloz zımkı (Karboksi metil selüloz) Akasya zımkı Ksantan zımkı

PEG, Polietilen glikol

SMDI, Doymuş metilen difenikdiisosiyanat

TMMG, Tetramethoksimetilglikoril

VA, Vinilasetat

PVM, Polivinilmetil eter

MA, Maleik anhidrit

2.6.3. Temizlik malzemeleri endüstrisi

Banyo karoları, çamaşır stantları, klozetler, iç dekorasyon fayansları gibi seramik ürünlerden kirleri uzaklaştırmada: sitrik asit, hidroklorik asit içeren asidik deterjanlar, doğal deterjanlar veya klor bazlı deterjanlar kullanılır. Geleneksel olarak bu tür deterjanlara çalışmaya uygun viskozite sağlamak için sıvı deterjanlar içine suda çözünür kıvamlaştırıcılar eklenmektedir. Bu sayede sıvı deterjan, bir fayansa veya klozete uygulandığında temizlenecek yüzey üzerinden yavaşça aşağıya doğru akması sağlanır (64).

Kıvamlaştırıcılar aynı zamanda metal cilalarına ve temizlik malzemeleri formülasyonlarında daha fazla viskozite kazandırma amacıyla kullanılmaktadır. Özellikle bir sünger veya bez ile kullanılmak üzere formüle edilmiş ürünler için kullanılırlar. Amaç, ürünün yüzeyden sıçramasını veya yayılmasını önlemektir (65).

Johnson Diversy, Inc, US 7,375,068 B2 nolu patenti ile polietereamid modifiyeli polidimetil siloksan, yüzey aktif madde, metal şelat oluşturuucu ajan, kıvamlaştırıcı, su ve/veya suda çözünür bir solvent içerikli anti-soiling yüzey deterjanı geliştirdiklerini açıklamışlardır. Bu patentte anti-soiling sert yüzeyler için (tuvalet, banyo, hamam ve diğer nemli yüzeyler) deterjan kompozisyonuna, özellikle yatay olmayan yüzeyin temizliği esnasında spreyleme yapıldığında kullanılabilirliği arttırmak ve kıvamlaştırma etkisi sayesinde kompozisyonu daha kullanışlı hale getirmek için kıvamlaştırıcı eklenmiştir. Bu sayede yatay olmayan yüzeyler üzerinde temizleme gücü artmaktadır. Anti-soiling kompozisyonu için ksantan zankı, karregen, guar zankı, akasya zankı, keçi boynuzu zankı, alginat, karboksimetilselüloz ve diğer polisakkarit kıvamlaştırıcıların yanı sıra karboksivinil polimerler, çapraz bağlı poliakrilikasitler ve onların tuzlarının kullanılabileceği önerilmiş, kompozisyonun stabilitesi göz önünde bulundurularak ksantan zankı ve karboksivinil polimerleri tercih edilmiştir (66).

Kıvamlaştırıcıların kullanıldığı temizleme malzemelerine ilişkin ayrı bir uygulama, evlerde ve ticari mutfaklarda kullanılan fırınlarda oluşan zor kirlere karşı geliştirilmiş spreylenebilir temizleme kompozisyonlarıdır. Yiyeceklerin pişme esnasında fırınlarda oluşturduğu zor kirleri temizlemek için başlangıçta kostik bazlı temizleyiciler kullanılmaktaydı. Fakat bu temizleyici kompozisyonlarının güvenlik-sağlık ve korozyon yaratma dezavantajları sebebi ile Amerika menşeli Kay Chemicals firması korozif

olmayan, az duman oluşturan, düşük kostik seviyeli temizleme kompozisyonları geliştirmiştir. Bu kompozisyonların dikey yüzeylere uygulanabilmesi için kıvamlaştırıcılar kullanılmıştır. Organik polimerik kıvamlaştırıcılar ile inorganik kolloid oluşturan killi maddeler bu kıvamlaştırıcılara örneklerdir. Organik polimer kıvamlaştırıcılar olarak yüksek molekül ağırlığına sahip (500.000 – 4.000.000) polikarboksilat polimerler tercih edilmiştir. Diğer kolloid yapıcı killi inorganik kıvamlaştırıcılar olarak ise smektit ve attapulgit tipleri tercih edilmiştir (67).

2.6.4. Gıda endüstrisi

Gıda endüstrisinde kıvamlaştırıcı ve jel yapıcı ajanlar, müşterilerin olumlu dönüşleri, raf stabilitesi, yüksek kalitede ürünler sağlamak için paha biçilmezdir. Modern yaşam tarzları ve tüketici talepleri sebebiyle bu ürünler için gereksinimlerin arttırması beklenmektedir. Geleneksel olarak nişasta ve jelatin gıdalarda istenilen yapısal özellikleri sağlamak için kullanılmıştır. Büyük ölçekli teknoloji tesislerinde kıvamlaştırıcı ve jelleşme ajanlarına daha büyük talepler vardır. Modifiye nişastalar ve jelatinin özel nitelikteki türleri stabilite, işleme ve ağızda bırakmış oldukları his özellikleri bakımından gereklidir. Bu hidrokolloidler, farklı ürünler ile geniş pratik deneyimin sonucu olarak değerli gıda katkı maddeleri olarak yerlerini almıştır. Bununla birlikte, son yıllarda yeni analitik yöntemler ile kıvamlaştırıcıların araştırma-geliştirme çalışmaları sonucunda yeni veriler elde edilmektedir (68).

2.6.5. Çimento / beton endüstrisi

Kıvamlaştırıcılar, çimento ve beton formülasyonlarında özellikle homojenlik ve karışımın her noktasında özdeş bir yapı oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır. Kıvamlaştırıcı tarafından sağlanan stabilite yüksek akışkan derz dolgusunun enjeksiyonu sırasında kritiktir. Kıvamlaştırıcılar, kendiliğinden yerleşen betonun segregasyon riskini düşürmek için gereklidir ve aynı zamanda sualtı-dökme betonun segregasyonunu ve suda çözünmesini minimize ederek yüksek stabilite sağlarlar (69).

Kıvamlaştırıcı ajanlar pompalanabilir karışımlar oluşturmak amacıyla da herhangi bir başka modifikasyon olmadan pompalama yardımcı katkısı olarak pazarda yer almıştır. Pompalanamayan bir betonun ciddi bir dizayn eksikliği vardır. Kıvamlaştırıcılar, özellikle agregadaki gözenek oluşum aktivitesini sınırlamak ve mukavemeti muhafaza etmesi amacıyla su azaltıcı olarak genellikle bir dispersant ile kombine edilerek kullanılırlar (70, 71).

Yüksek performanslı fiber-güçlendirilmiş beton kompozitleri (HPFRCC), bayındırlık altyapısının hizmet ömrünü arttırmak için önemli ölçüde katkıda bulunurlar. Bunlar arasında bulunan eğilebilir beton kompozitleri olarak bilinen ECC'ler, ultra yüksek gerilme dayanımlarına sahip benzersiz özellikleri ile karakterize edilirler. Rui ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, ECC'lerde kullanılan hidroksipropil metilselüloz ve amfoterik poliakrilamid kıvamlaştırıcıların kompozisyonun gerilme özelliklerini arttırmış/geliştirmiş olduğu gözlenmiştir (72).

2.6.6. İlaç endüstrisi

Çeşitli sebeplerden kıvamlaştırıcılar ilaç endüstrisinde kullanımı gereklidir. Kıvamlaştırmanın sebeplerinden biri şurup gibi oral formülasyonların ağızda daha iyi bir his bırakmasını sağlamaktır. Daha yaygın bir neden ise süspansiyon ve emülsiyonların fiziksel stabilitesini arttırmaktır. Bazen, kullanım kolaylığı sağlanması amacıyla sıvı formdaki formülasyonların pasta veya katı haline dönüştürülmesi işlemlerinde de kıvamlaştırıcıların kullanıldığı görülmektedir, bu duruma fitiller örnek verilebilir. Kıvamlaştırıcıların çoğunluğu organik ve doğal olabilir, kısmen sentetik ve tamamen sentetik türleri mevcuttur ve azda olsa suda çözünmeyen inorganik kıvamlaştırıcılarda bu endüstride kullanılmaktadır. Kıvamlaştırıcılar genelde toksik değildir fakat sınırlı sayıda kıvamlaştırıcı enjeksiyona uygundur. İlaç endüstrisinde kullanılan kıvamlaştırıcılar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Tablo 2.5.) (73).

Tablo 2.5. İlaç Endüstrisinde Kullanılan Kıvamlaştırıcı Sınıfları

A. Organik	
<i>Bitkisel bazlı ürünler</i>	Akasya Kitre Nişasta
<i>Yosun Ekstreleri</i>	Sodyum alginat Agar Kondrus
<i>Hayvansal Proteinler</i>	Jelatin
<i>Sentetik-yarı sentetik</i>	Metil selüloz Sodyum karboksimetil selüloz Polivinil alkol
B. İnorganik	
	Bentoit Silica

2.6.7. Tekstil baskı

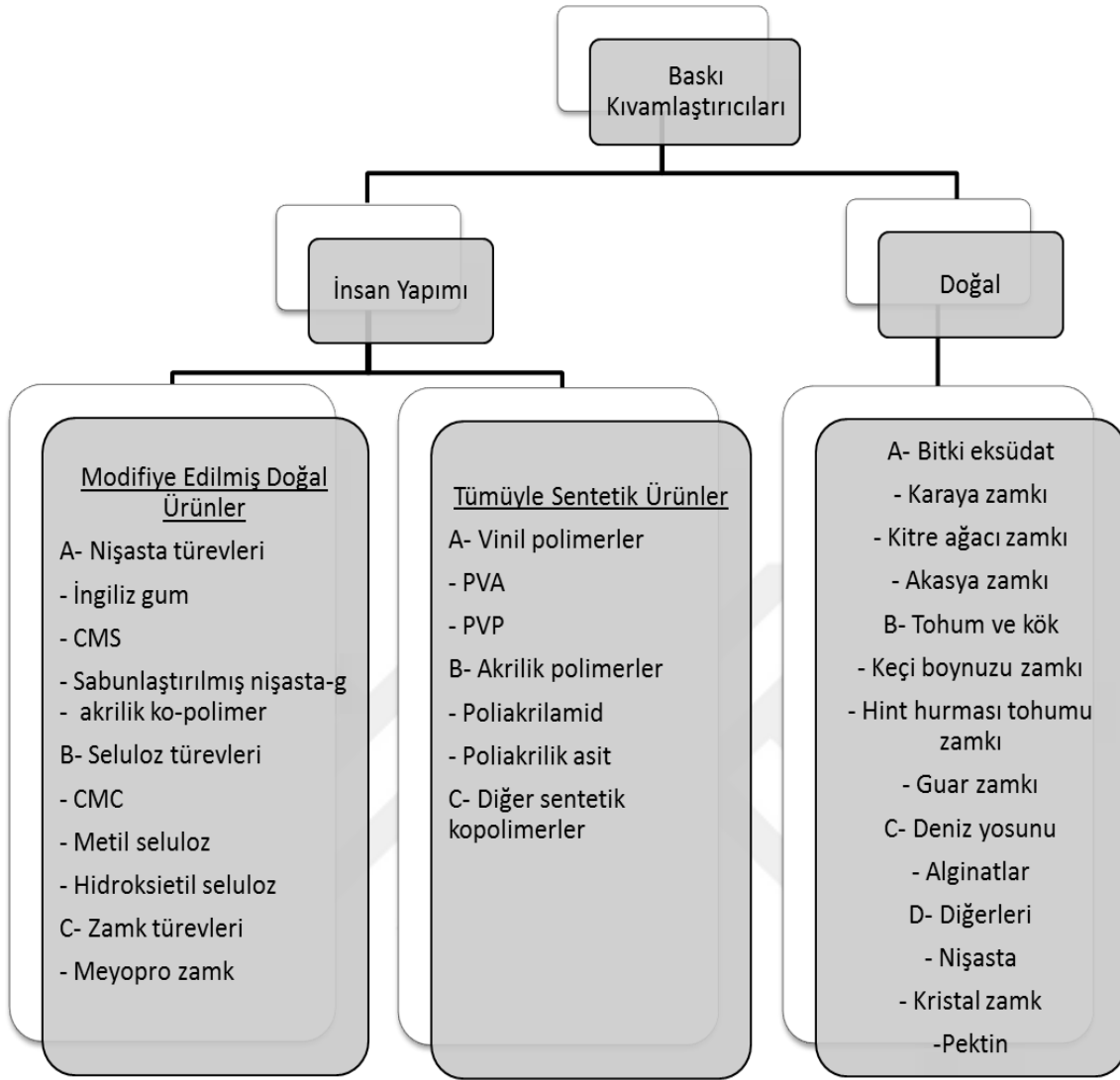
Tekstil baskılarında kullanılan kıvamlaştırıcılar suda viskoz baskı patları veren yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Bu bileşikler baskı patına plastisite ve yapışkanlık kazandırır ve böylece yayılmaksızın kumaş yüzeyine uygulanabilir ve dizayn hatlarını koruyabilirler. Onların başlıca görevi kumaş içine boyanın transferine kadar kumaş üzerinde belirlenen bölgede boya partiküllerinin yapışması ve tutunmasıdır.

Tekstil baskısında dünden bugüne kıvamlaştırıcıları iki ana hat üzerinde sınıflarsak:

- Doğal
- İnsan yapımı

İnsan yapımı kıvamlaştırıcılar ise

- Modifiye doğal kıvamlaştırıcılar
- Tümüyle sentetik kıvamlaştırıcılar olarak sınıflandırılabilir (74).



Şekil 2.10. Baskı Kıvamlaştırıcılarının Sınıflandırması

Yıllarca tekstil baskıları için kıvamlaştırıcı gereksinimleri guar, alginat, keçi boynuzu, nişasta ve selüloz türevleri gibi doğal olarak meydana gelen zımkımlar tarafından karşılanmıştır. Bu kıvamlaştırıcılar uzun hidrasyon zamanları gerektirmektedir. Zayıf termal stabiliteye sahiptirler, tışeleri sert ve aynı zamanda saflık dereceleri de düşüktür. Bu sebeple doğal kıvamlaştırıcılar çeşitli yöntemler ile modifiye edilmiştir. Bazı çalışmalarda kıvamlaştırıcılar kimyasal olarak modifiye edilirken (75, 76) bazı çalışmalarda bir kıvamlaştırıcı için uygun özellikleri oluşturabilmek adına fiziksel olarak karışımlar oluşturulmuştur. Fakat halen bu ürünler kullanılabilirlik, maliyet, saflık, tutarlılık ve depolama açısından sınırlıdır (25, 77).

Bir kıvamlaştırıcının katı madde miktarı, kıvamlaştırıcının binder ile birlikte bulunması sebebiyle elde edilen baskıların kalitesinin gelişmesinde üstün bir rol oynar. Bu nedenle iki karışmayan sıvının damlacıklarının direncinden dolayı viskozite geliştiren emülsiyon kıvamlaştırıcıları baskı kalitesi konusunda oldukça tatmin edici sonuçlar sergiler. Hem su içinde yağ (w/o) hem de yağ içinde su (o/w) yaygın olarak yağın değişen oranlarında kullanılmaktadır. Geleneksel emülsiyon kıvamlaştırıcıları kullanılarak elde edilen baskılar tonun netliği, parlaklık ve renk verimi açısından mükemmeldir. Yumuşak tuşe ile birlikte bu avantajlar baskı için bunu çok popüler yapar. Fakat emülsiyon kıvamlaştırıcılarında yağ fazının varlığı; hava ve su kirliliği, yanıcılık ve patlama riski, enerjinin tutumsuzca kullanımı gibi problemlere yol açar. Küresel iklim değişiklikleri ve çevreye yönelik artan önem, atmosfer veya kanalizasyon sistemine zararlı çözücülerin salınımına yönelik katı düzenlemeler getirmiştir. Aynı zamanda çözücü buharları hoş olmayan ve sağlıksız çalışma ortamlarının oluşmasına katkıda bulunur.

Bu durum kullanılan yağın geri kazanımı ile indirgenebilir veya elimine edilebilir. Etkili bir ikame için alternatif kıvamlaştırıcılar düşük katı madde ile yüksek viskozite, psödoplastik davranış, baskı pastasındaki pigment ve diğer önemli bileşenlere karşı inertlik sergilemeli ve son olarak su, deterjan çözeltileri, hafif alkali yıkama sıvıları ve kuru temizleme çözücülerinde çözünmemelidir (45, 78).

İlk sentetik kıvamlaştırıcılar 1970-1971'de kullanılır hale gelmiştir. Bu kıvamlaştırıcılar yüksek molekül ağırlığına sahip poliakrilik asitlerdi. Bu sentetik kıvamlaştırıcıların düşük katı madde miktarı ile yüksek baskı patı viskozitesi elde edilmiş ve doğal ve modifiyeli kıvamlaştırıcılar ile kıyaslandığında baskıların parlaklık tuşe ve yaş haslıklarında artış olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda kıvamlaştırıcılar, fikseleme sonrası su çözünürlüklerindeki düşüş sebebiyle, doğal ve modifiyeli kıvamlaştırıcılar ile kıyaslandığında baskı haslığının artmasına sebep olan lifler için bir afiniteye sahiptir.

Bu kıvamlaştırıcıların düşük katı madde ve kimyasal yapıları, polimerin kırılmasına ve dolayısıyla viskozitenin düşüşüne sebep olan elektrolitlerden etkilenmeye eğilimli kılar. Sonuç olarak binderi fikselemek için gerekli olan katalist miktarını düşürmek gerekir. Bu genel olarak bir dezavantaj değildir. Çünkü poliakrilik asitler nötralizasyon için kullanılan amonyakın buharlaşması sonrası fikselemeyi katalizlemede yardımcı olur.

Binderler için katalizör olarak hareket etmesinin yanı sıra sentetik kıvamlaştırıcı ajanlar aynı zamanda emülsiyonlaştırıcı ajan ve koruyucu kolloid olarak göre yapar, sert iklim koşullarında bile, uygulama ve depolama sırasında baskı patına üstün stabilite sağlar. Baskı makinesin silindir ve ekranlarından kolay uzaklaşıp temizleme kolaylığı sağlar (79).

Sentetik kıvamlaştırıcılar psödoplastik reoloji sergilemektedirler. Stres altında deforme olmakta stres kaldırıldığında ise orijinal viskozitelerine geri dönmektedirler. Sonuç olarak sentetik kıvamlaştırıcılar, doğal / modifiyeli doğal kıvamlaştırıcılardan daha iyi pürüzsüzlük, düzgünlük ve keskinlik ile baskılar üretme yeteneğine sahiptir. Sentetik kıvamlaştırıcıların reolojik özellikleri emülsiyon kıvamlaştırıcıları ile aynıdır (45).

Özetle, 1970'li yılların ortalarına doğru ticari açıdan uygun olan solventsiz baskı sağlayacak yeterli kalitede sentetik kıvamlaştırıcılar piyasaya sürüldü. Bu sayede, baskı patından White sprintin eliminasyonu bazı avantajlar sağladı:

1. Ekonomiklik, White sprintin yükselen maliyeti emülsiyon kıvamlaştırıcılarının pahalı sistemler haline getirmiştir.
2. Atık sorunu yok
3. Patlama riski yok
4. Çalışma koşulları iyileştirilmiş
5. Binderler ve baskı patlarının üzerinde bir tabak oluşturmamakta
6. Herhangi bir özel saklama koşulu yok
7. Çalışılabilirliği daha iyi
8. Haslık özellikleri geliştirilmiş
9. Renk verimi artmış
10. Termoplast yapıştırıcılar (binder) üzerine herhangi bir etkisi yok (79).

Akrilik polimerlerin keşfi sentetik kıvamlaştırıcılarda poliakrilik asitin kullanılmasına yol açmıştır. İlk rapor edilen ürün Rohm and Hass Co. Firmasına ait üründür. Ardından BASF firması Lutexal adı altında akrilik bazlı sentetik ürünlerin bir serisini üretmiştir. Su bazlı sentetik kıvamlaştırıcılar, ana içerik olarak asidik bir monomer içeren yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir (25).

Kıvamlaştırıcıların özellikleri monomerlerin uygun seçimi ile ayarlanabilir. Asidik komonomerler bir baz ile kısmi nötralizasyon üzerinden viskozitenin geliştirilmesinden sorumludurlar. Poliasitin başlangıçtaki karışık yumak halindeki zincirleri nötralizasyon sırasında ayrılmış asit gruplarının karşılıklı itmeleri ile genişler. Karboksilat grupları her bir zincir ile gevşek bir şekilde koordineli olan bir sulu faz ile kendilerini çevreler. Moleküler zincirin boyu başlıca ana zincirin bileşenlerinin moleküler boyu ve dallanma derecesi ile kontrol edilebilir. Literatürde bu polimerler genel olarak emülsiyon, ters emülsiyon çözelti ve çöktürme teknikleri ile sentezleri çalışılmıştır.

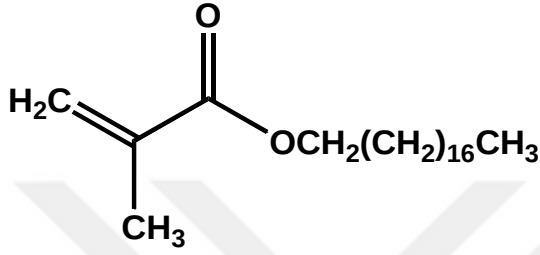


3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

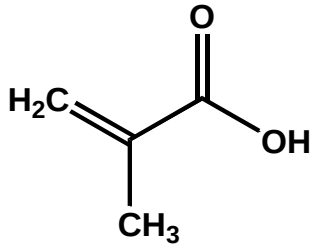
Sentezler esnasında aşağıda bilgileri verilmiş olan kimyasallar kullanılmıştır.

Stearil Metakrilat



Üretici Firma	BASF
Molekül Formülü	C ₂₀ H ₃₈ O ₂ /C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Molekül Ağırlığı	310.5 g/mol (C16) 338.6 g/mol (C18)

Metakrilik Asit

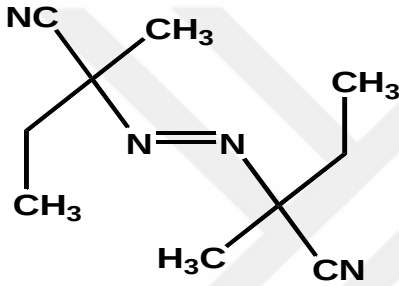


Üretici Firma	BASF
Molekül Formülü	C ₄ H ₆ O ₂
Molekül Ağırlığı	86 g/mol

Dearomatize hidrokarbon çözücü

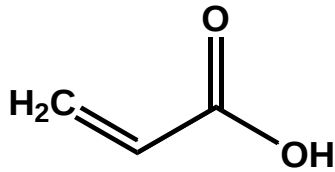
Üretici Firma	Exxon Mobile
Ana Komponentleri	Destilatlar (petrol), hidrojen ile muamele edilmiş hafif Nafta (petrol), hidrojen le muamele edilmiş ağır Hidrokarbonlar, C9-C11, n-alkanlar, isoalkanlar, siklikler, <%2
Kaynama Noktası	163 °C

Vazo 67



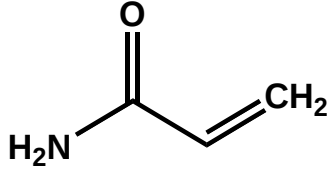
Üretici Firma	Dupont
Molekül Formülü	C ₁₀ H ₁₆ N ₄
Molekül Ağırlığı	192,26 g/mol
Erime Noktası	49-52 °C

Akrilik Asit



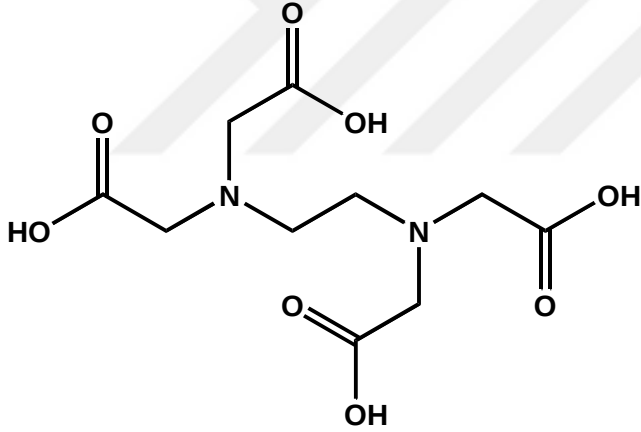
Üretici Firma	Arkema
Molekül Formülü	C ₃ H ₄ O ₂
Molekül Ağırlığı	72,06 g/mol
Erime Noktası	14 °C

Akrilamid



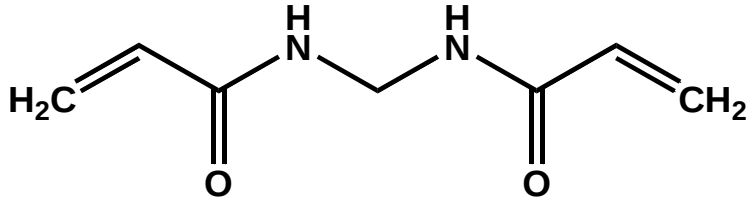
Üretici Firma	BASF
Molekül Formülü	C ₃ H ₅ NO
Molekül Ağırlığı	71.08 g/mol
Yoğunluk	1,13 g/cm ³
Erime Noktası	84,5 °C

Etilen Diamin Tetraasetikasit (EDTA)



Üretici Firma	Acar Kimya
Molekül Formülü	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈
Molekül Ağırlığı	292.24 g/mol
Erime Noktası	248 °C

N, N'-Metilenbis(akrilamid) (MBA)

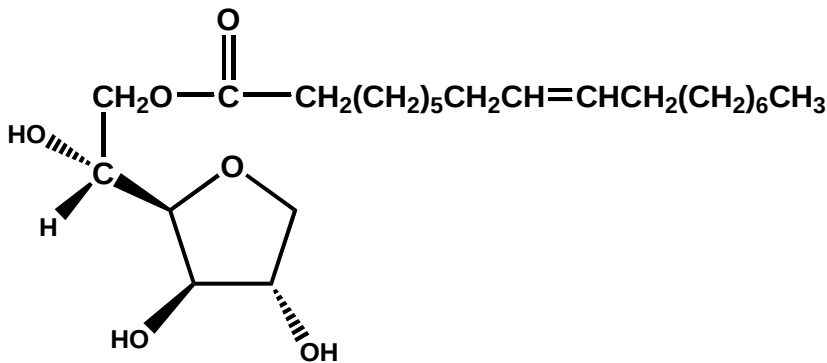


Üretici Firma	Sorel Kimya
Molekül Formülü	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂
Molekül Ağırlığı	154,17 g/mol

Amonyak

Üretici Firma	Öz kim
Molekül Formülü	NH ₃
Molekül Ağırlığı	17,03 g/mol
Yoğunluk	0.86 g/cm ³
Erime Noktası	-77.73 °C

Sorbitan Monooleat

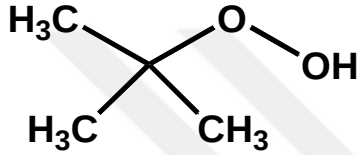


Üretici Firma	Brenntag
Molekül Formülü	C ₂₄ H ₄₄ O ₆
Molekül Ağırlığı	428.60 g/mol

Baz yağı

Üretici Firma	SHELL
Ana Komponentleri	Destilatlar (petrol), çözücü ile cilasası alınmış ağır parafinik
Yoğunluk	0,87 g/cm ³
Alev Alma Noktası	Min. 180 °C

Tert-butil hidrojen peroksit



Üretici Firma	Akpa Kimya
Molekül Formülü	C ₄ H ₁₀ O ₂
Molekül Ağırlığı	90.12 g/mol
Yoğunluk	0.93 g/cm ³

Sodyum Metabisülfid

Üretici Firma	Akkim
Molekül Formülü	Na ₂ S ₂ O ₅
Molekül Ağırlığı	190.107 g/mol
Yoğunluk	1.48 g/cm ³
Erime Noktası	170 °C

Nonil Fenoletoksilat (NP10)

Üretici Firma	DOW
Yoğunluk	1,06 g/cm ³
Erime Noktası	-8 °C
Kaynama Noktası	293 °C

DOWFAX EPM 65

Üretici Firma	DOW
Görünüm	Berrak sıvı
pH	6,0 (% 1 sulu çözelti)
Bulanma Noktası	51 °C

3.2. Kullanılan Cihazlar

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrometresi

Thermo Marka Nicolet 6700 FT-IR Spektrofotometre ile gerekli karakterizasyonlar 700 – 4000 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiştir.

Viskozimetre

Kıvamlaştırıcıların viskoziteleri Brookfield marka DV-II Pro model programlanabilen viskozimetre cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler esnasında viskozite aralığına göre 2, 3 ve 4 nolu spindle kullanılmış, analizler 100, 50, 20, 10 ve 5 rpm’lerde 25 °C’de gerçekleştirilmiştir.

Mekanik Karıştırıcı

Reaksiyon ortamının karıştırılması için IKA WERK marka RW20 dijital model mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.

Glosmetre

Geliştirilen kıvamlaştırıcılardan hazırlanan baskı patları ile baskı yapılan kumaşlarının parlaklık analizleri BYK Gardner micro-TRI-gloss Marka marka glossmetre ile gerçekleştirilmiştir.

Hassas Terazı

Tüm tartımlar 0,1 mg hassasiyete sahip Presica ES2200 C marka dijital göstergeli terazide yapıldı.

Renk ölçüm cihazı

Hazırlanan baskıların renk verimleri Konica Minolta Marka CM-3600A Model renk ölçüm spektrofotometre cihazı ile analiz edilmiştir.

Işık haslığı test cihazı

Baskılı kumaşların ışık haslıkları XENOTEST ALPHA marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Test koşulları:

Filtre tipi: 7 IR

BST: 50°C

Bağıl rutubet: %40

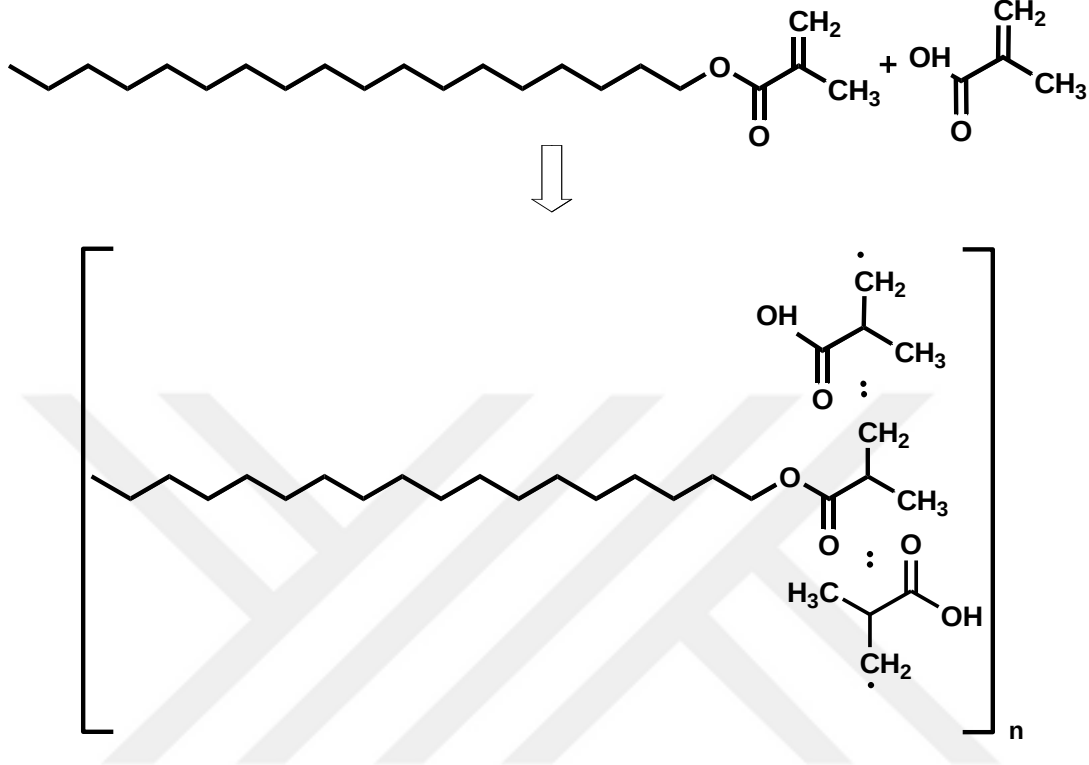
E: 42 W/m²

Renk karşılaştırma kabini

Baskılı kumaşların renk farklılıkları, renk karşılaştırma kabiniinde değerlendirilmiştir. D65 ışık kaynağı kullanılmıştır.

3.3. Kıvamlaştırıcıların Sentezi

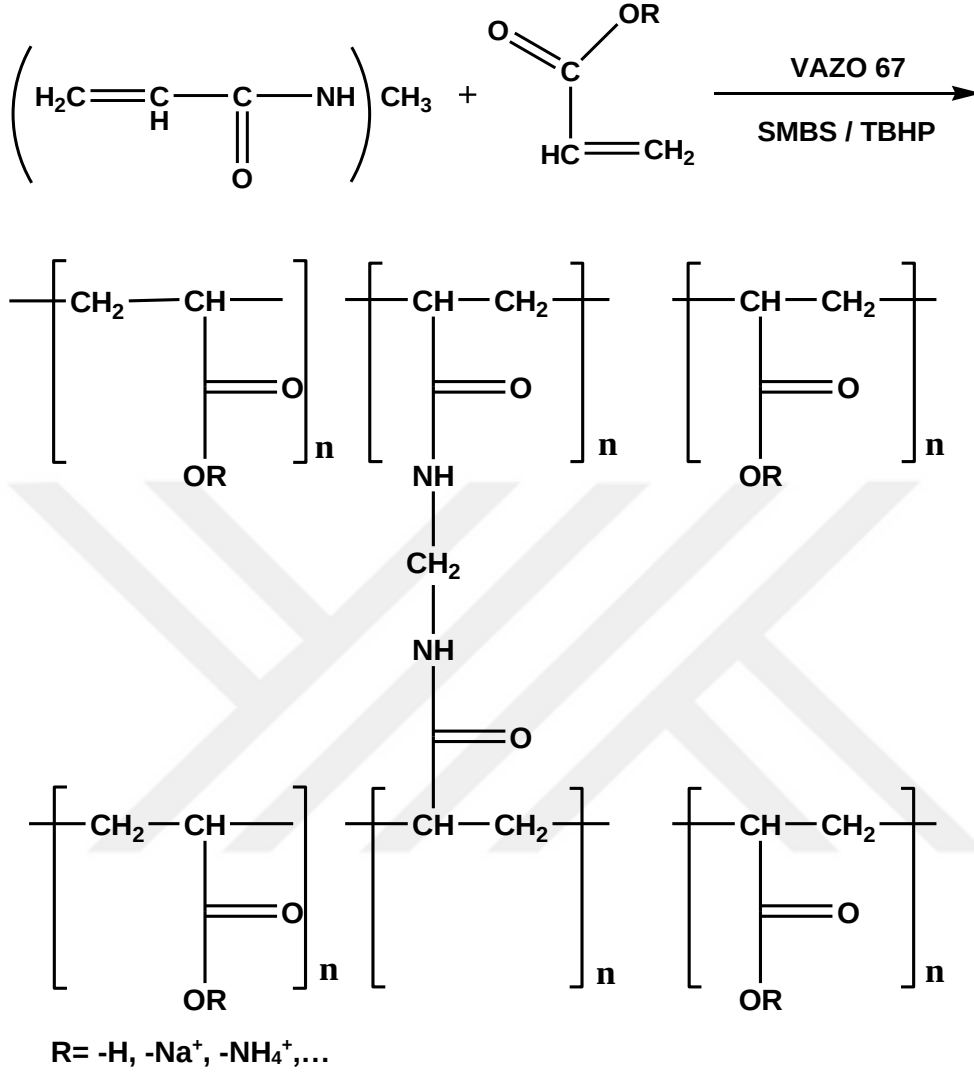
3.3.1. Stearil metakrilat / metakrilik asit polimerinin sentezi



Şekil 3.1. Stearil Metakrilat / Metakrilik Asit Polimerizasyonu

250 mL'lik 3 boyunlu balon, mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve azot girişinden oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Balon içerisine azot atmosferi altında 16,11 g stearyl metakrilat, 8,04 g metakrilik asit ve 80 g dearomatize hidrokarbon çözücü yüklendi. 1 saat boyunca azot girişi karışım içerisinde kalacak şekilde karıştırıldı. 1 saatin sonunda azot girişi karışım içerisinden, karışımın üzerine çıkarıldı. Karışım sıcaklığı 20°C'ye sabitlendi. Karışıma 0,36 g Vazo 67 (2,2'-Azobis(2-metilbutironitril) eklendi. Ve sıcaklık yavaş yavaş, yaklaşık 20 dakikada 50 °C'ye çıkarıldı. Bu aşamada bir miktar sıcaklık yükselmesi görüldü. Yükselme tamamlandığında 0,1 g daha Vazo 67 karışıma eklendi ve sıcaklık 85 – 90 °C'ye çıkarıldı. 30 dakika bu sıcaklıkta kalındıktan sonra karışım soğutuldu. Hazırlanan bu kopolimer polimerizasyonun yağ fazında kullanılmak üzere ayrıldı.

3.3.2. Akrilik bazlı kıvamlaştırıcıların sentezi



Şekil 3.2. Akrilik Asit/Tuzunun Çapraz Bağlı Polimerizasyonu

Yağ fazının hazırlanması;

Yağ fazı ters emülsiyon polimerizasyonun yapılacağı balonda hazırlandı.

1000 ml 'lik beş boyunlu balon kullanıldı.

1. Giriş: geri soğutucu,
2. Giriş: damlatma hunisi,
3. Giriş: azot girişi,
4. Giriş: mekanik karıştırıcı,

5. Giriş: thermocouple

Hazırlanan stearil metakrilat/metakrilik asit kopolimerinin 30 g'ı, 70 g dearomatize çözücü, 80 g baz yağı ve farklı oranlarda sorbitan monooleat (monomer miktarı baz alınarak) balona yüklendi ve homojen bir karışım elde edene dek karıştırıldı. Endüstriyel bir çalışma olması sebebiyle tüm monomer ve çözücüler saflaştırılmaksızın kullanıldı.

Su fazının hazırlanması;

Su fazı 500 ml'lik bir beherde hazırlandı. Akrilik asit suya karıştırarak, yavaşça eklendi. 160 g % 50'lik bir çözelti hazırlandı. Ekleme esnasında beher dışarıdan soğutuldu. Nötralizasyon öncesi seyreltik akrilik asit çözeltisine ağırlıkça % 0,25 Etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve ardından belirli oranlarda MBA eklendi. EDTA ve MBA miktarının belirlenmesinde monomer miktarı baz alındı. Karışımın pH'ı amonyak ile 6,5 – 7,0'ye getirildi. Ani ısı artışı önlemek için ekleme esnasında beher dışarıdan soğutmaya devam edildi.

Emülsiyonun hazırlanması;

Yağ fazının hazırlandığı balon içerisine su fazı yaklaşık 10 dakika boyunca yavaşça eklenerek emülsiyon oluşturuldu. Ekleme esnasında karışım mekanik karıştırıcı ile farklı karıştırma hızlarında karıştırıldı ve balon dışarıdan soğutuldu. Hazırlanan emülsiyon içerisine, azot verilerek karışım degaz edildi.

Çapraz bağlı akrilik polimerlerin sentezi:

Azot ile degaz edilen emülsiyon karışımı içerisinden azot girişi karışımın yüzeyine çıkarıldı ve azot verilmeye devam edildi. Reaksiyon öncesi karışımın sıcaklığı 20 °C'ye getirildi. Bu sıcaklıkta 0,22 g Vazo 67 eklendi. Ardından 4,45 ml % 1 Tert-butil hidrojen peroksit (TBHP) sisteme enjekte edildikten sonra periyodik olarak % 1 sodyum metabisülfite (SMBS) eklenmeye başlandı. Bu aşamada karışıma eklenen SMBS hacmi ve sıcaklık artışı kaydedildi. Sıcaklık artışı sonlandığında 0,3 g Vazo 67 eklendi ve 15 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve karışımdan bir miktar numune alınarak ayrıldı. Diğer bölümün evaporatörde suyu ve dearomatize çözücüsü uzaklaştırıldı.

Tablo 3.1. Farklı reaksiyon Karıştırma ve Sodyum Metabisülfid Besleme Hızlarının Reaksiyon Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

Örnek Kodu	Monomer	Emülsiyon Oluşturma Hızı	Karıştırma hızı	Besleme hızı	Açıklama
A1	AAc	1400 rpm	300 rpm	0,5→1→2→3→5→6 ml/dk	Ani ısı artışı ile jelleşme
A2	AAc	1400 rpm	300 rpm	1→2→3→5→6 ml/dk	Ani ısı artışı ile jelleşme
A3	AAc	1400 rpm	900 rpm	0,5→1→2→2,5→3 ml/dk	Ani ısı artışı ile jelleşme
A4	AAc	1400 rpm	800-900 rpm	0,3→0,5→0,7 ml/dk	Reaksiyon başlamadı

Tablo 3.1.'de özetlenen çalışmalar, reaksiyon gidişatını belirlemek için yapılan denemelerdir. Besleme miktarı (hızı) ve karıştırma hızı optimize edilmeye çalışılmıştır. 1, 2 ve 3. sıradaki çalışmalarda ani ısı artışı ile jelleşmeden dolayı besleme miktarının fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Son sıradaki çalışmada ise diğer çalışmalara nispeten daha düşük besleme miktarı ve daha yüksek karıştırma hızına sahip olması sebebiyle reaksiyonun başlamadığı gözlemlenmiştir.

Bu veriler doğrultusunda daha düşük besleme miktarı ve ortalama bir karıştırma hızının ılımlı reaksiyon gidişatı için daha ideal koşullar olduğu düşünülmüştür. Daha sonraki çalışmalar bu veriler göz önüne alınarak tasarlanmıştır.

Tablo 3.2. Sabit Reaksiyon Hızında* Degaz Süresi ve Emülsiyon Oluşturma Hızının Reaksiyon Üzerine Etkileri ve Tekrarlanan Çalışmaların Reaksiyon Koşulları

Örnek Kodu	Monomer	Emülsiyon Oluşturma Hızı	Degaz süresi	Açıklama
B1	AAc	1400 rpm	1 saat	Reaksiyon 27 dakika sürdü ve maksimum 60°C'ye ulaştı.
B2	AAc	1400 rpm	1,5 saat	Reaksiyon 39 dakika sürdü ve maksimum 61,1 °C'ye ulaştı.
B3	AAc	2000-2200 rpm**	1,5 saat	Reaksiyon 45 dakika sürdü ve maksimum 53,3 °C'ye ulaştı.
B4	AAc	2000-2200 rpm**	1,5 saat	Reaksiyon 34 dakika sürdü ve 53,1 °C'ye ulaştı.

* Reaksiyon karıştırma hızı 500 rpm

** Mekanik karıştırıcı, en yüksek devir

Tablo 3.2.'de özetlenen çalışmalarda polimerizasyon öncesi emülsiyon farklı hızlarda oluşturularak reaksiyona etkisi incelenmiştir.

Çalışmalarda reaksiyon karıştırma hızı 500 rpm'de sabit tutulmuştur. Reaksiyonun optimum koşullarda gerçekleştirilmesine çalışılmıştır. Aynı zamanda tabloda görüldüğü gibi 1400 rpm emülsiyon oluşturma hızlarında degaz süresinin etkisi incelenmiştir. 1,5 saat degaz süresinde reaksiyonun daha uzun süre yürüdüğü gözlemlenmiştir.

Endüstriyel bir çalışma olması dolayısıyla reaksiyonların tekrarlanabilirlikleri önemlidir. Tekrarlanan reaksiyonların beslemeler sırasında benzer davranışları seğilemesi, reaksiyon sürelerinin ve dakikada gerçekleşen ısı artışlarının aynı veya benzer olması istenmektedir. Optimum koşulların elde edildiği reaksiyonlar, aynı reçete üzerinden 2 veya 3 kez denenerek tekrarlanabilirlikleri kanıtlanmıştır.

Tablo 3.3. Sabit Reaksiyon Hızında* SMBS Besleme Miktarı ve Emülsiyon oluşturma Hızının Reaksiyon Üzerine Etkilerinin İncelenmesi ve Tekrar Çalışmalarının Reaksiyon Koşulları

Örnek Kodu	Monomer	Emülsiyon Oluşturma Hızı	Degaz süresi	Besleme Miktarı	Açıklama
C1	AAc	1400 rpm	1 saat	0,5 ml	43 °C’de jelleşme
C2	AAc	1400 rpm	1 saat	0,2 ml	Dearomatize yağın sistemden istenmeyen uzaklaşması ile jelleşme
C3	AAc	1400 rpm	1 saat	0,2 ml	Reaksiyon 31 dakika sürdü ve maksimum 54 °C’ye ulaştı.
C4	AAc	1400 rpm	1 saat	0,2 ml	Reaksiyon 20 dakika sürdü ve maksimum 51,6 °C’ye ulaştı.
C5	AAc	1400 rpm	1 saat	0,2 ml	Reaksiyon 39 dakika sürdü ve maksimum 45,3 °C’ye ulaştı.
C6	AAc	Homojenizatör	1 saat	0,2 ml	Reaksiyon başlamadı

*Reaksiyon karıştırma hızı 800 rpm

Tabloda özetlenen çalışmalarda reaksiyon karıştırma hızı sabit tutularak besleme miktarı, emülsiyon oluşturma hızının reaksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. 0,2 ml/dk besleme ve 1400 rpm emülsiyon oluşturma hızında gerçekleşen reaksiyonlar ılımlı şekilde yürümüş bu sebeple bu reaksiyonlara tekrar çalışmaları yapılmıştır. Homojenizatör kullanılarak oluşturulan emülsiyonun ise polimerizasyonu başlanamıştır.

Tablo 3.4. Sabit SMBS Besleme Hızında* Yüzey Aktif Madde Miktarının Reaksiyon Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

Örnek Kodu	Monomer	Emülsiyon Oluşturma Hızı**	Degaz süresi	Yüzey aktif madde miktarı***	Açıklama
D1	AAc	2000-2200 rpm	1,5 saat	% 12	Reaksiyon 38 dakika sürdü ve maksimum 55,2 °C'ye ulaştı.
D2	AAc	2000-2200 rpm	1,5 saat	% 11	Reaksiyon 70 dakika sürdü ve maksimum 59,5 °C'ye ulaştı.
D3	AAc	2000-2200 rpm	1,5 saat	% 10,5	Reaksiyon 62 dakika sürdü ve maksimum 56,2 °C'ye ulaştı.
D4	AAc	2000-2200 rpm	1,5 saat	% 10	Reaksiyon 80 dakika sürdü ve maksimum 59,3 °C'ye ulaştı.
D5	AAc	2000-2200 rpm	1,5 saat	% 9,75	Reaksiyon 78 dakika sürdü ve maksimum 64,2 °C'ye ulaştı.
D6	AAc	2000-2200 rpm	1,5 saat	% 9,5	Reaksiyon 54 dakika sürdü ve maksimum 61,6 °C'ye ulaştı.

*Besleme hızı 0,2 ml/2 dakika

**Mekanik karıştırıcı en yüksek devir

***Monomer miktarı baz alındı

Karışıma beslenen SMBS hızı sabit tutularak emülsiyon oluşturmada kullanılan yüzey aktif madde miktarındaki değişimin reaksiyon gidişatı üzerine etkisi incelenmiştir. Polimerizasyon öncesi emülsiyon oluşturma esnasında yağ fazına eklenen farklı oranlardaki yüzey aktif madde miktarının polimerizasyon ve polimerlerin viskoziteleri üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. Polimerizasyon sonrası elde edilen polimerler üzerine viskozite analizleri gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon işleminin yüzey aktif madde miktarından etkilenmeksizin, ılımlı şekilde yürüdüğü görülmektedir.

Tablo 3.5. Sabit SMBS Besleme Hızında* Çapraz Bağlayıcı Miktarının Etkisinin İncelenmesi

Örnek Kodu	Monomer	Emülsiyon Oluşturma Hızı**	Karıştırma hızı	Çapraz bağlayıcı miktarı***	Açıklama
E1	AAc	2000-2200 rpm	500 rpm	% 0,05	Reaksiyon 16 dakika sürdü ve maksimum 63,9 °C'ye ulaştı.
E2	AAc	2000-2200 rpm	500 rpm	% 0,0375	Reaksiyon 22 dakika sürdü ve maksimum 43,4 °C'ye ulaştı.
E3	AAc	2000-2200 rpm	500 rpm	% 0,0250	Reaksiyon 41 dakika sürdü ve maksimum 58,8 °C'ye ulaştı.

*Besleme hızı 0,2 ml/dakika

**Mekanik karıştırıcı en yüksek devir.

*** Monomer miktarı baz alındı

Çapraz bağlayıcı miktarının reaksiyon gidişatı ve geliştirilen kıvamlaştırıcıların viskoziteleri üzerine etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlarda çapraz bağlayıcı miktarı farklı oranlarda kullanılarak reaksiyon üzerine etkisi gözlemlenmiştir. Bu çalışmalar esnasında SMBS besleme hızı 0,2 ml/dakika ile sabit tutulmuştur. Her 3 denemede de reaksiyonların gerçekleştiği gözlenmiştir.

Tablo 3.6. Farklı Reaksiyon Karıştırma ve SMBS Besleme Hızlarının Reaksiyon Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

Örnek Kodu	Monomer	Emülsiyon Oluşturma Hızı	Karıştırma hızı	Besleme hızı	Açıklama
F1	AAc	Homojenizatör	9000 rpm	0,2 ml/dk	Reaksiyon 18 dakika sürdü ve maksimum 62,4 °C'ye ulaştı.
F2	AAc	Homojenizatör	500 rpm	0,2 ml/dk	Reaksiyon 32 dakika sürdü ve maksimum 61,9 °C'ye ulaştı
F3	AAc	Homojenizatör	400 rpm	0,2 ml/dk	Reaksiyon 32 dakika sürdü ve maksimum 52,1 °C'ye ulaştı.
F4	AAc	Homojenizatör	300 rpm	0,2 ml/dk	Reaksiyon 42 dakika sürdü ve maksimum 62,2 °C'ye ulaştı.
F5	AAc	Homojenizatör	300 rpm	0,2 ml/2dk	Reaksiyon başlamadı
F6	AAc	Homojenizatör	8000 rpm	0,5→0,8→1→2 ml/dk	Ani ısı artışı ile jelleşme

Emülsiyon oluşturma hızının homojenizatör ile gerçekleştirildiği çalışmalarda farklı reaksiyon karıştırma hızlarında ve farklı SMBS besleme hızlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. 8000 rpm karıştırma hızında ve artan SMBS ekleme hızlarında gerçekleşen çalışmada ani ısı artışı ile jelleşme meydana gelmiştir. 300 rpm karıştırma 0,2 ml/2dk hızla SMBS belirlenen çalışmada ise reaksiyon başlamamıştır. Diğer çalışmalar ılımlı şekilde ilerlediği görülmektedir, bu çalışmalara viskozite testleri yapılmıştır.

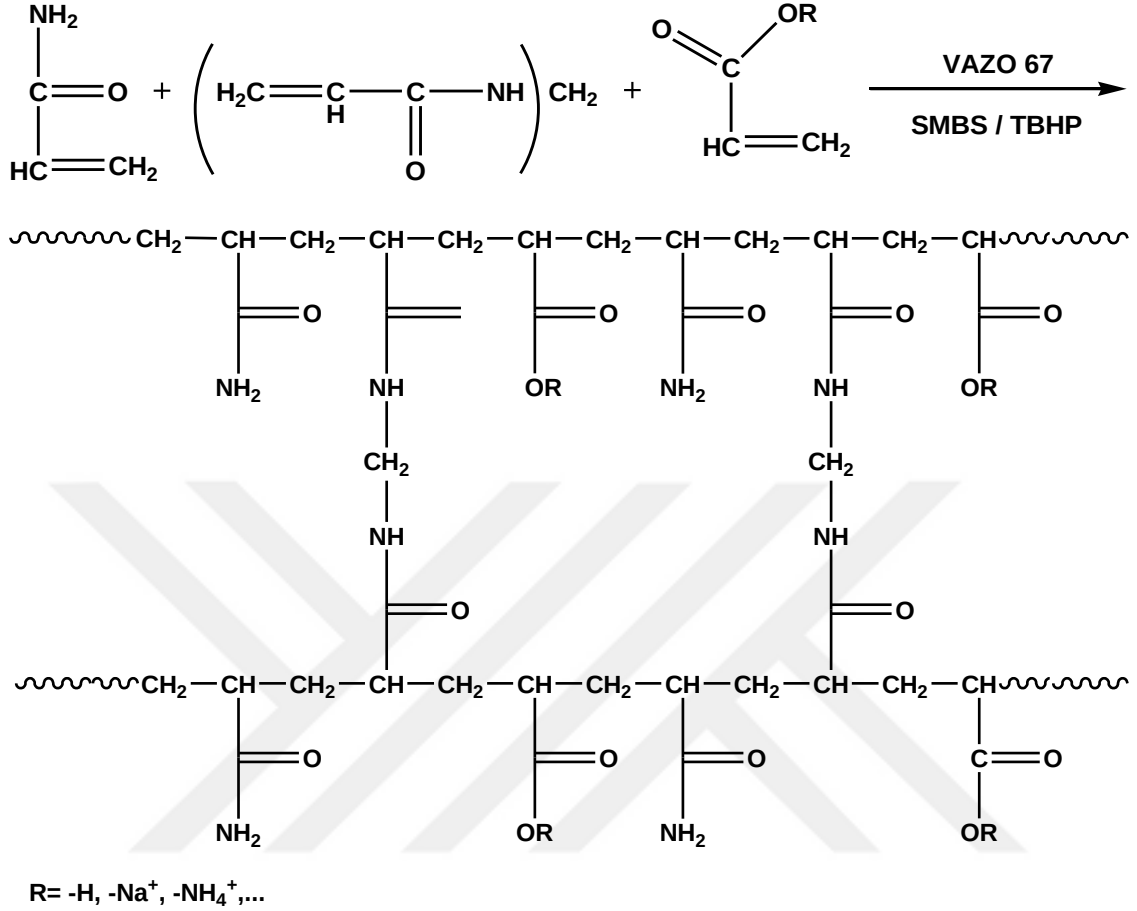
Tablo 3.7. Farklı Karıştırma Hızlarının Reaksiyon Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

Örnek Kodu	Monomer	Emülsiyon Oluşturma Hızı	Karıştırma hızı	Açıklama
G1	AAc	1400 rpm	300 rpm	Reaksiyon 29 dakika sürdü ve maksimum 49,2 °C'ye ulaştı.
G2	AAc	1400 rpm	400 rpm	Reaksiyon 41 dakika sürdü ve maksimum 69,6 °C'ye ulaştı.
G3	AAc	1400 rpm	500 rpm	Reaksiyon 49 dakika sürdü ve maksimum 55,9 °C'ye ulaştı.
G4	AAc	1400 rpm	800 rpm	Reaksiyon başlamadı, başlamasını sağlamak için dışarıdan 40°C'ye dek ısı verildi.

Besleme hızı 0,2ml/dk

Besleme hızı ve emülsiyon oluşturma hızları sabit tutulan ve Tablo 3.7'de özetlenen çalışmalarda farklı reaksiyon karıştırma hızlarının polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. 800 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen çalışmada reaksiyon başlamamıştır. Tabloda özetlenen G1, G2 ve G3 kodlu çalışmaların reaksiyonları ılımlı şekilde yürümüş, bu çalışmaların viskozite testleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Akrilik asit tuzu - akrilamid bazlı kıvamlaştırıcıların hazırlanması



Şekil 3.3. Akrilik Asit/Tuz ve Akrilamid Çapraz Bağlı Polimerizasyonu

Yağ fazının hazırlanması;

Yağ fazı akrilik bazlı kıvamlaştırıcılarının hazırlanmasında kullanılan proses kullanılarak hazırlandı.

Hazırlanan stearil metakrilat/metakrilik asit kopolimeri, dearomatize çözücü, baz yağı ve sorbitan monooleat balona yüklendi ve homojen bir karışım elde edene dek karıştırıldı. Endüstriyel bir çalışma olması sebebiyle tüm monomer ve çözücüler saflaştırılmaksızın kullanıldı.

Su fazının hazırlanması;

Su fazı 500 ml'lik bir beherde hazırlandı. Akrilik asit öncelikle % 80'lik hale getirildi. Suyu karıştırarak yavaşça eklendi. Farklı bir beherde % 50'lik akrilamid çözeltisi hazırlandı. Akrilamid aynı şekilde suya karıştırarak, yavaşça eklendi. Toplamda 80 g

monomer kullanıldı (Çalışmalarda kullanılan monomer oranları Tablo 3.8’de görülmektedir). Eklemeler esnasında beherler dışarıdan soğutuldu. İşlemler sırasında ani ısı artışları ve buharlaşmalar yaşanabileceğinden gerekli kişisel koruyucu önlemler alındı ve tam yüz maskesi kullanıldı. Seyreltik akrilik asit ve akrilamid çözeltileri soğutularak karıştırıldı. Nötralizasyon öncesi çözeltisine ağırlıkça % 0,25 EDTA ve ardından % 0,05 MBA eklendi. EDTA ve MBA miktarlarının belirlenmesinde monomer miktarı baz alındı. Karışımın pH’ı, amonyak eklenerek 6,5 – 7,0’ye getirildi. Ani ısı artışını önlemek için ekleme esnasında beher dışarıdan soğutmaya devam edildi.

Emülsiyonun hazırlanması;

Emülsiyon, akrilik bazlı kıvamlaştırıcılarının hazırlanmasında kullanılan yöntem kullanılarak hazırlandı.

Akrilik asit tuzu ile akrilamidin çapraz bağlı polimerlerinin sentezi:

Azot ile degaz edilen emülsiyon karışımı içerisinden azot girişi karışımın yüzeyine çıkarıldı ve azot verilmeye devam edildi. Reaksiyon öncesi karışımın sıcaklığı 20 °C’ye getirildi. Bu sıcaklıkta 0,22 g Vazo 67 eklendi. Ardından % 1’lik 4,45 ml TBHP sisteme enjekte edildikten sonra periyodik olarak % 1’lik SMBS eklenmeye başlandı. Bu aşamada karışıma eklenen SMBS hacmi ve sıcaklık artışı kaydedildi. Reaksiyon farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilerek karıştırmanın reaksiyon üzerine etkisi izlendi. Sıcaklık artışı sonlandığında 0,3 g Vazo 67 eklendi ve sıcaklık 85-90 °C’ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 15 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve karışımdan bir miktar numune alınarak ayrıldı. Diğer bölümün evaporatörde suyu ve dearomatize çözücüsü uzaklaştırıldı.

Tablo 3.8. Farklı Akrilik Asit/Akrilamid Oranlarının ve Reaksiyon Şartlarının Polimerizasyona Etkisi

Örnek Kodu	Monomer	Emülsiyon Oluşturma Hızı	Degaz süresi	Reaksiyon karıştırma hızı	Açıklama
H1	AAc/AA 3:1	1400 rpm	1 saat	800 rpm	Reaksiyon 28 dakika sürdü ve maksimum 48,8°C'ye ulaştı.
H2	AAc/AA 2:1	1400 rpm	1 saat	800 rpm	Reaksiyon 29 dakika sürdü ve maksimum 59,5 °C'ye ulaştı ve jelleşti
H3	AAc/AA 1:1,25	1400 rpm	1 saat	800 rpm	Emülsiyon oluşturma esnasında ürün jelleşti
H4	AAc/AA 4:1	2000-2200 rpm	1 saat	500 rpm	Reaksiyon 24 dakika sürdü ve maksimum 57,5 °C'ye ulaştı.
H5	AAc/AA 9:1	2000-2200 rpm	1 saat	500 rpm	Reaksiyon 26 dakika sürdü ve maksimum 52,7 °C'ye ulaştı.
H6	AAc/AA 14:1	2000-2200 rpm	1 saat	500 rpm	Reaksiyon 43 dakika sürdü ve 60,4 °C'ye ulaştı.

*Besleme hızı 0,2 ml/dakika

Akrilik bazlı polimerlerin hazırlandığı çalışmaların yanında akrilik asit tuzu/akrilamid monomerlerinin kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır. Farklı akrilik asit/akril amid monomer oranlarında, farklı emülsiyon oluşturma ve reaksiyon karıştırma hızlarında polimerizasyonlar gerçekleştirilmiş ve bu parametrelerin kıvamlaştırıcıların viskoziteleri üzerine etkileri incelenmiştir.

H3 kodlu çalışmada polimerizasyon öncesi emülsiyon oluşturma aşamasında ürünün jelleştiği gözlemlenmiş, H2 kodlu çalışmada ise polimerizasyona başlanmış fakat 59,5 °C'de ürün jelleşmiştir.

3.4. Kıvamlaştırıcılara Uygulanan Performans Testleri

3.4.1. Viskozite testi

Hazırlanan kıvamlaştırıcılardan farklı oranlarda alınarak, % 0,1 yüzey aktif madde içeren 250 ml saf suya eklendi ve 20 dakika mekanik karıştırıcı ile en yüksek devirde (2000-2200 rpm) karıştırıldı. Viskozite ölçümleri Brookfield viskozimetre cihazı ile viskozite değerlerine göre 2, 3 ve 4 nolu spindle kullanılarak 25°C’de 100, 50, 20, 10 ve 5 rpm dönüş hızlarında gerçekleştirildi.

3.4.2. Elektrolit dayanım testi

Kıvamlaştırıcıların elektrolit ortama göstermiş olduğu direnç viskozite alıkonma testi ile belirlendi. Geliştirilmiş kıvamlaştırıcılar ile hazırlanan stok patların içerisine % 10 derişimdeki sodyum sülfat çözeltisi periyodik olarak eklendi ve viskoziteler her ekleme sonrası ölçüldü. Viskozitede % 75 düşüşün gerçekleştiği sodyum sülfat çözelti miktarı kaydedildi ve geliştirilen kıvamlaştırıcılar ve ticari ürün ile kıyaslama yapıldı.

Pat reçetesi (amonyak varlığında):

Kıvamlaştırıcı ~ 20.000 cP’a ulaşana dek

Amonyak 2,5 g

Su 250 g

2,5 g amonyak su ile seyreltilti. ~20.000 cP’a ulaşana dek kıvamlaştırıcı eklendi. Bu karışıma periyodik olarak % 10’luk Sodyum sülfat çözeltisi eklendi ve karıştırıldı. Her ekleme sonrası viskozite ölçüldü. Bu işlem viskozite ~5000 cP’a düşüne dek devam edildi.

Pat reçetesi:

Kıvamlaştırıcı ~ 20.000 cP’a ulaşana dek

Yüzey aktif madde 0,25 g

Su 250 g

0,25 g yüzey aktif madde suda çözüldü. ~20.000 cP’a ulaşana dek kıvamlaştırıcı eklendi. Bu karışıma, periyodik olarak %10’luk Sodyum sülfat çözeltisi eklendi ve karıştırıldı. Her ekleme sonrası viskozite ölçüldü. Bu işlem viskozite ~5000 cP’a düşüne dek devam edildi.

3.4.3. Baskı performansları

Baskı patlarının hazırlanması:

Pat reçetesi:

Kıvamlaştırıcı	% 3,2
Yüzey aktif madde	% 0,2
Binder	% 15
Yumuşatıcı	% 1
Köpük kesici	% 0,05
Boya	% 3
Su	500 g'a tamamlanıncaya kadar.

1400 rpm'de karışmakta olan suya yüzey aktif madde ardından geliştirilmiş kıvamlaştırıcı eklendi. Karışımın pH'ı amonyak ile 9'a getirildi. Karıştırma hızı 2000 rpm'e getirilerek 3-4 dakika bu hızda karıştırıldı. Devir hızı tekrar düşürülerek karışıma binder eklendi, homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırma devam edildi. Homojen bir karışım elde edildikten sonra yumuşatıcı ve köpük kesici eklendi. Devir hızı 300 rpm'e düşürülerek boya eklendi. Boya ekleme öncesi ve sonrası viskoziteler ölçüldü.

Bu çalışma, viskozite testleri sonrası yapılan kıyaslama sonucu yüksek viskozite değerleri veren kıvamlaştırıcılar arasından seçilen örneklerle yapıldı.

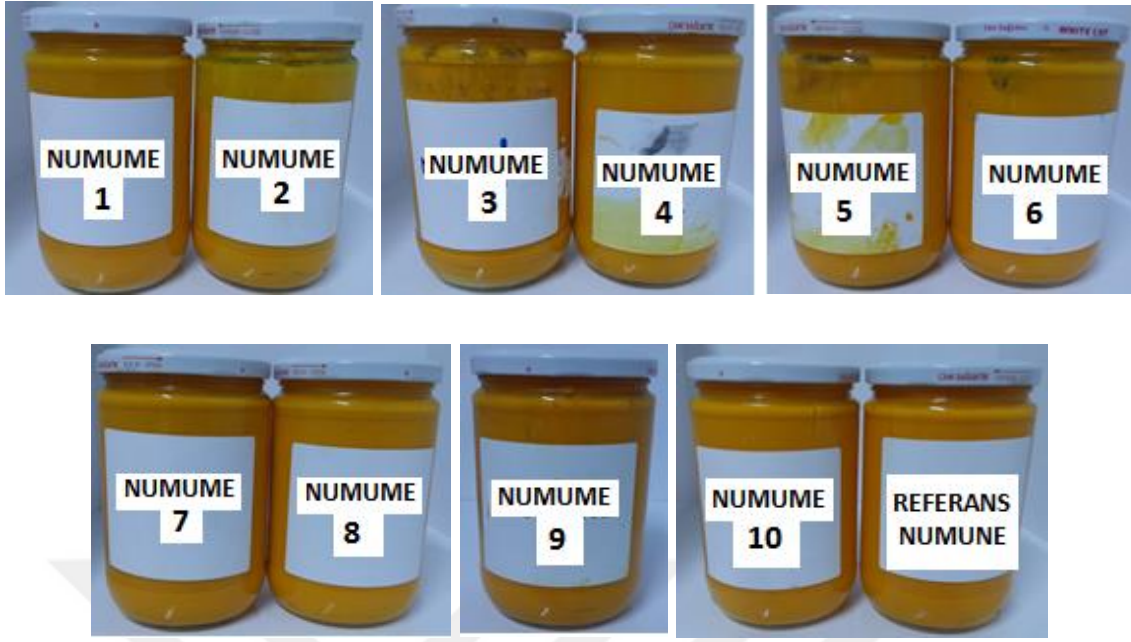
Çalışmada golden yellow, yellow ve blue pigmentleri kullanılmıştır. Renk analizleri ve haslık özelliklerinin tespiti golden yellow pigment ile hazırlanan örnekler üzerine gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.9. Kıvamlaştırıcılar Arasından Seçilerek Baskıları Yapılan Örnekler

Örnek Kodu	B1	C4	B2	G2	B4	G3	H4	E1	H6	G1
Baskı Kodu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Tablo 3.10. Baskı Patı Hazırlanan Örneklerin Boya Ekleme Öncesi ve Boya Ekleme Sonrası Ölçülen Viskozite Değerleri (cP)

Örnek Kodu Viskozite	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Dönüş Hızı
<u>Boya ekleme öncesi</u> Stok Pat	2400	827	2035	2639	3200	2455	4679	2450	3779	5529	100
	3550	1020	2900	3770	4740	3851	6935	3500	5663	8566	50
	5890	1260	4560	6150	7980	6900	11510	5910	9358	14847	20
	8890	1600	6770	9000	11700	9778	16317	8700	13670	23275	10
<u>Boya ekleme sonrası</u> Baskı patı	2843	800	2100	2609	3620	3000	4691	2230	3731	5387	100
	4307	905	2927	3770	5420	4331	766	3239	5420	8314	50
	7400	1320	4379	6250	9448	7348	11930	5360	9178	14127	20
	11098	1560	6719	9418	13970	11098	17570	8030	13700	22615	10



Şekil 3.4. Kıvamlaştırıcılar ile Hazırlanmış Baskı Patlarının Görüntüsü

Baskı uygulaması:

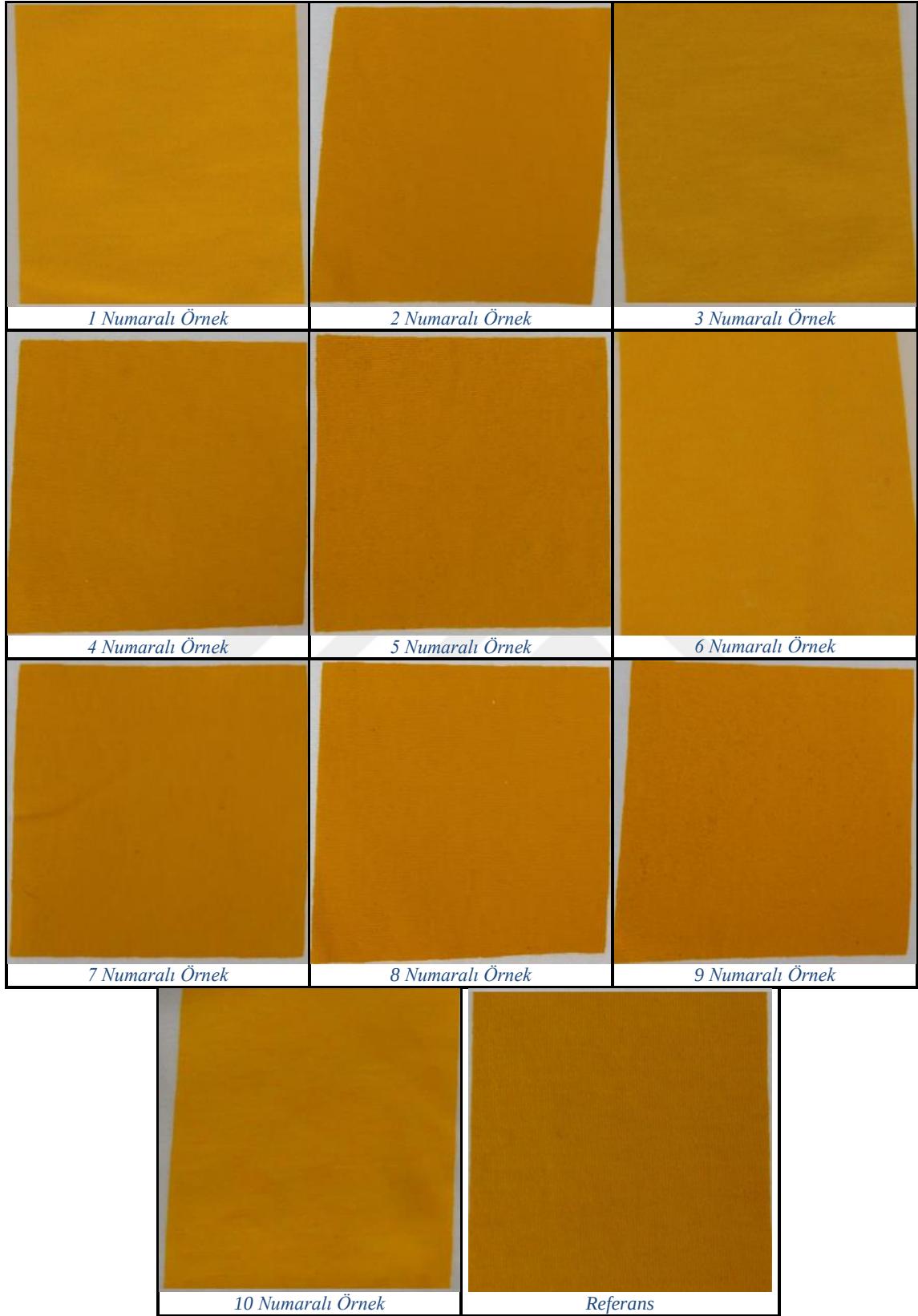
Hazırlanan patların baskıları, tekstil baskı sektörüne hizmet eden, baskı kimyasalları konusunda önemli bilgi ve tecrübeye sahip Süperkim Kimya ve Tekstil San. Tic. Ltd. Şti. ve Anadolu Kimya San. Tic. Ltd. Şti.'nin baskı laboratuvarı tarafından gerçekleştirilmiştir.

Baskılar 43 Mesh ragleler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Baskının ardından basılmış kumaşlar RAM'lara alınarak 165 °C'de 1 dakika fikselenmiştir. Baskılar pamuk interlog kumaş üzerine gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen baskıların kontur netliği, penetrasyon derecesi ve tuşe değerlendirmesi yapılmış, parlaklık, haslık ve renk analizleri yapılmıştır. Kontur netliği ve penetrasyon derecesi değerlendirmesi görsel olarak değerlendirilirken parlaklık analizi Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Enstrümantal analiz laboratuvarında bulunan parlaklık ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Örnekler, haslık ve renk analizleri için TUBİTAK-BUTAL'a gönderilmiştir.



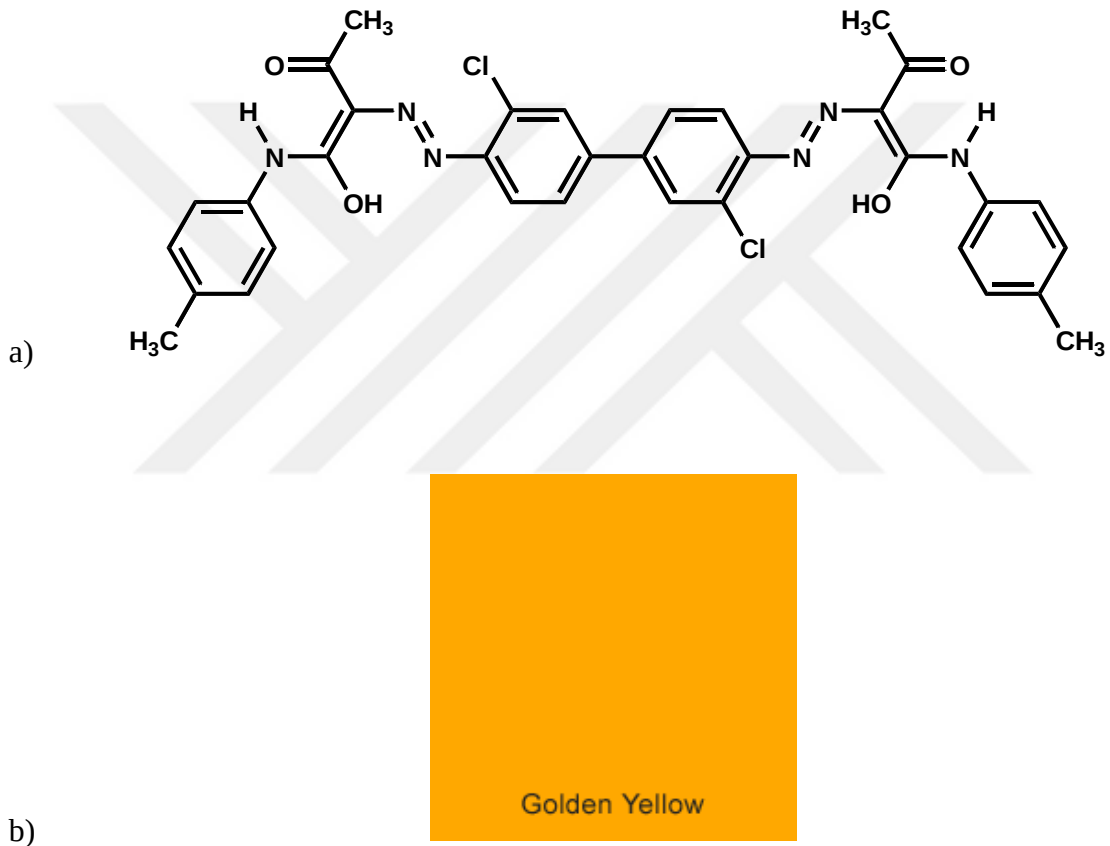
Şekil 3.5. Geliştirilmiş Kıvamlaştırıcılar ile Hazırlanmış Baskı Patlarının Baskı Uygulama Görüntüleri



Şekil 3.6. Baskılı Kumaşların Görüntüleri

Renk analizleri:

Renk analizleri için seçilen numuneler, TÜBİTAK BUTAL Tekstil ve Malzeme Laboratuvarlarına gönderilmiştir. Baskıları yapılmış kumaşların renk analizleri Konika Minolta marka CM-3600A model spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. K/S değerleri 400 ile 700 nm arasında 10 nm aralıklarla ölçülerek elde edilmiştir. Referans kumaş baz alınarak bağıl renk verimliliği (K/S) değerleri belirlenmiştir. Ölçümü gerçekleştirilen tüm numuneler Golden yellow pigment boya kullanılarak hazırlanan baskı patları ile basılmıştır.



Şekil 3.7. Golden Yellow Pigmentinin a) Yapısı b) Rengi

Haslık özelliklerinin ölçülmesi:

Haslık özelliklerinin belirlenmesi amacıyla seçilen numuneler TÜBİTAK BUTAL Tekstil ve Malzeme Laboratuvarlarına gönderilmiştir.

Sürtünmeye karşı renk haslığı

Haslık testi silindir şeklindeki sürtme ayağı kullanılmış ve $9,0 \pm 0,2$ N'luk kuvvet uygulanmıştır. Numune ve sürtme bezleri deneye tabi tutulmadan önce ve sonra en az 4

saat 20 ± 2 °C sıcaklıkta ve % 65 bağıl nem ortamında şartlandırılmış olup, deney aynı şartlardaki ortamda yapılmıştır.

Yaş sürtme testlerinde su emme derecesi: % 100

Bu test TS EN ISO 105 X12:2006 standardı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (80).

Test yöntemi:

Ön Hazırlık

- Test yapılacak kumaş 20 ± 2 °C sıcaklık ve % 65 ± 2 bağıl nem koşulları altında en az 4 saat kondüsyonlanmalıdır.
- Hazırlanan kumaştan 5x14 cm ebatlarında 2 adet numune alınır. Uzun olan kenarın çözgü yönünde olması istenir.
- Sürtme haslığı analizi yaş ve kuru olmak üzere iki çeşittir.

Kuru Sürtme Testi

1. Test kumaşı cihaza test edilecek yüzeyi üste gelecek şekilde ve uzun kenarı (çözgü yönü) sürtme yönünde olacak şekilde yerleştirilir.
2. Beyaz sürtme kumaşı, klips yardımıyla ve klipsin kolları yukarıda olacak biçimde sürtme kolundaki parmağa yerleştirilir.
3. Sürtme kolu 9 N'luk yük uygular. 10 saniyede 10 defa sürtme gerçekleştirilir.

Bir adet kuru sürtme testi yapılır sürtme bezi yerinden çıkarılır, temiz bir yere bırakılıp test kumaşı yeniden alınır.

Yaş Sürtme Testi

1. Kondüsyonlanmış test kumaşı cihaza test edilecek yüzü üste gelecek ve uzun kenarı (çözgü yönü) sürtme yönünde olacak biçimde yerleştirilir.
2. Sürtme kumaşı saf su ile % 100 nemlendirilir. Kurulama kağıdı arasında emdirilir. % 65 ± 5 nem alacak şekilde kurutulup klips yardımıyla parmağa takılır. Sürtme kumaşı ile sürtme yapılır.
3. Sürtme kumaşın kullanım yüzeyine yapılır.
4. Sürtme işlemi sonunda nemli sürtme kumaşı, oda sıcaklığında kurutulur.

5. Testin sonlanması ile elde edilen sürtme kumaşları ile temiz sürtme kumaşları arasındaki lekeleme farkı renk akması gri skalası ile değerlendirilir.

Yüzü tüylü (zımparalı, şardonlu,..) olan kumaşlarda sürtme testi ters yüzünden yapılır. Baskılı kumaşlarda sürtme haslığı baskıdaki tüm renkleri içerecek biçimde kesilen parçanın n yüzüne yapılır.

Renk haslığı testi iki farklı gri skala ile değerlendirilebilir. Bunlar 5 lekli ve 9 ölçekli skalalardır. 9 ölçekli skalada değerlendirme 5 ölçekli skaladaki gibidir fakat her bir değer arasında da ara değerler bulunmaktadır. Bu sebeple daha hassas ölçüm gerçekleştirilebilmektedir. 9 ölçekli skalanın değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir. Geliştirilmiş kıvamlaştırıcılara ait örneklerin test sonuçları 9 ölçekli skalaya göre değerlendirilmiştir.

Değerlendirme:

1 En düşük haslık değeri

1-2

2

2-3

3

3-4

4

4-5

5 En yüksek haslık değeri (81)

Işığa karşı renk haslığı

Işık haslığı tayini, örnek baskıların gün işığına temsilen yapay işığa karşı rengin dayanımının belirlenmesidir. Bu test TS EN ISO 105 B02:2014 standartına uygun olarak gerçekleştirilmiştir (82).

Haslık testi XENOTEST ALPHA marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Test Koşulları:

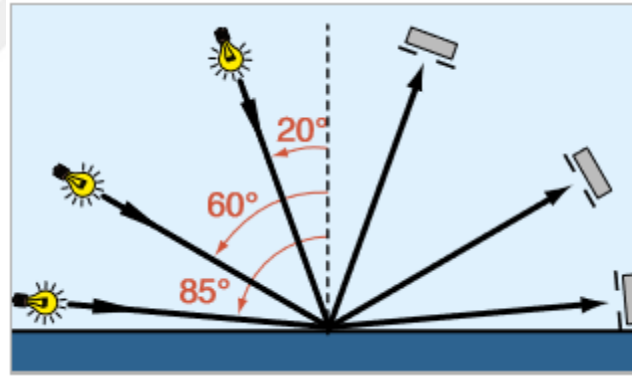
Filtre tipi: 7 IR BST: 50 °C Bağlı rutubet: % 40 E: 42 W/m²

Işığa karşı renk haslığı testi, 4 numaralı mavi yün standartında gri skalaya göre 4'e eşit bir solma olduğunda raporlanmıştır.

Değerlendirme renk karşılaştırma kabininde yapılmıştır, bu kabinde D65 ışık kaynağı kullanılmıştır. Değerlendirme gri skalaya göre yapılmıştır. Gri skala ile örneklerin sonuçlarına 1 - 8 aralığında değerler verilmiştir. 1 en zayıf, 8 en iyi renk haslığı olarak değerlendirilir.

Parlaklık analizi:

Baskıların parlaklık analizler BYK Gardner micro-TRI-gloss Marka glossmetre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Parlaklık ölçümleri 20°, 60° ve 85° açılarda ışık ışınları gönderilerek yapılmış, veriler baskının 5 farklı noktasından alınmıştır. Parlaklık ölçümünün şematik görünümü Şekil 3.7'de verilmiştir (83).



Şekil 3.8. Üç Farklı Açıda Parlaklık Ölçümünün Şematik Görünümü

Kontur keskinliği:

Baskılı tekstillerin teknolojik problemlerinden biri de “bleeding effect” adı verilen kontur keskinliğidir. Bu problem daha çok polyester oranı yüksek pamuk/polyester kumaşlarında gözlemlenmektedir.

Baskılı kumaşların konturleri göz ile kontrol edilerek, keskinliğine göre numaralandırılmıştır (84). Örneklere 0 - 2 aralığında değerler verilmiştir. 0 zayıf, 1 orta, 2 zayıf olarak değerlendirilmiştir.

Penetrasyon derecesi:

Penetrasyon, baskı patının kumaşın arkaya geçme derecesi olarak tanımlanır. Baskı patının akıcılığı, reolojisi, patın penetrasyonu üzerine etkilidir. Dolayısıyla, akıcılığı düzenleyen kıvamlaştırıcıların penetrasyona etkisi büyüktür (85, 86).

Baskılı kumaşların penetrasyon değerlendirmesi görsel olarak yapılmıştır. Penetrasyon derecesi 1-5 aralığında numaralanmıştır. 1 en az penetrasyon, 5 en fazla penetrasyon olarak değerlendirilmiştir.

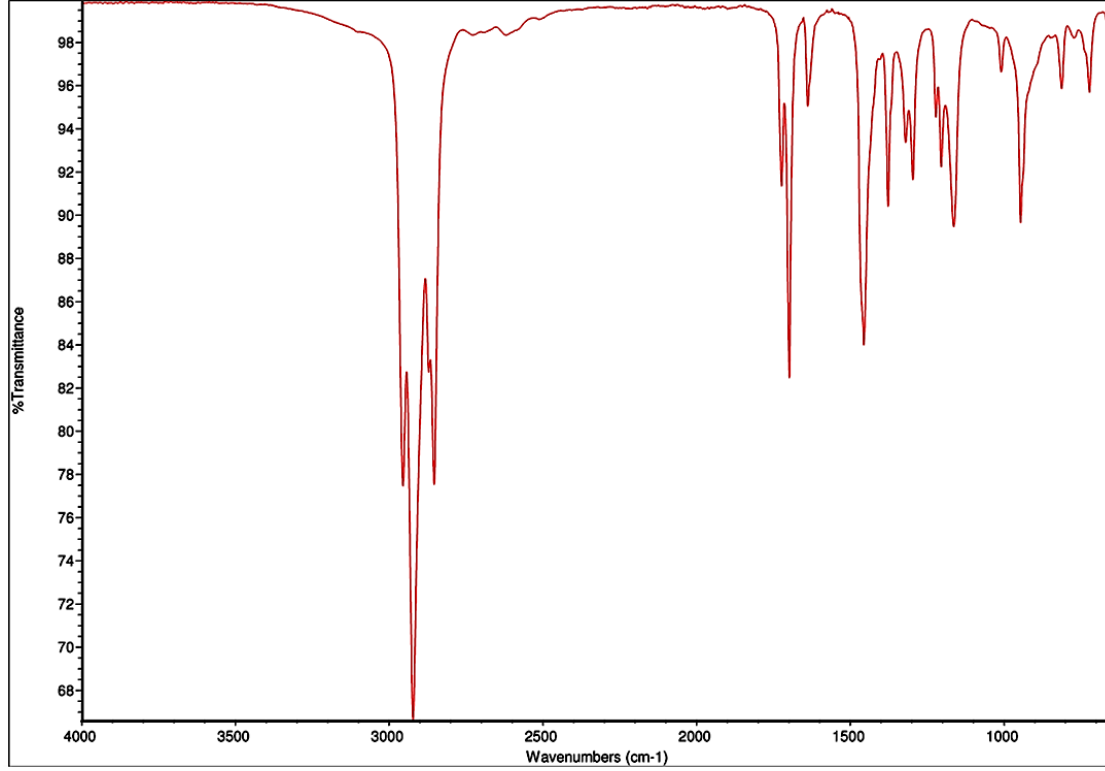
Tuşe değerlendirme:

Tuşe, kumaşın yumuşaklık derecesi olarak tanımlanmaktadır. Pigment baskının dezavantajlarından biri olan sert tuşe, binder ve kıvamlaştırıcının yapısından kaynaklanmaktadır. Tuşenin daha yumuşak hale getirilmesi için baskı patlarına yumuşatıcı ilave edilmektedir. Bu çalışmalarda da baskı patının hazırlanması esnasında pata yumuşatıcı eklenmiştir (87).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Kıvamlaştırıcıların Karakterizasyonu

4.1.1. Stearil metakrilat / metakrilik asit polimerinin karakterizasyonu



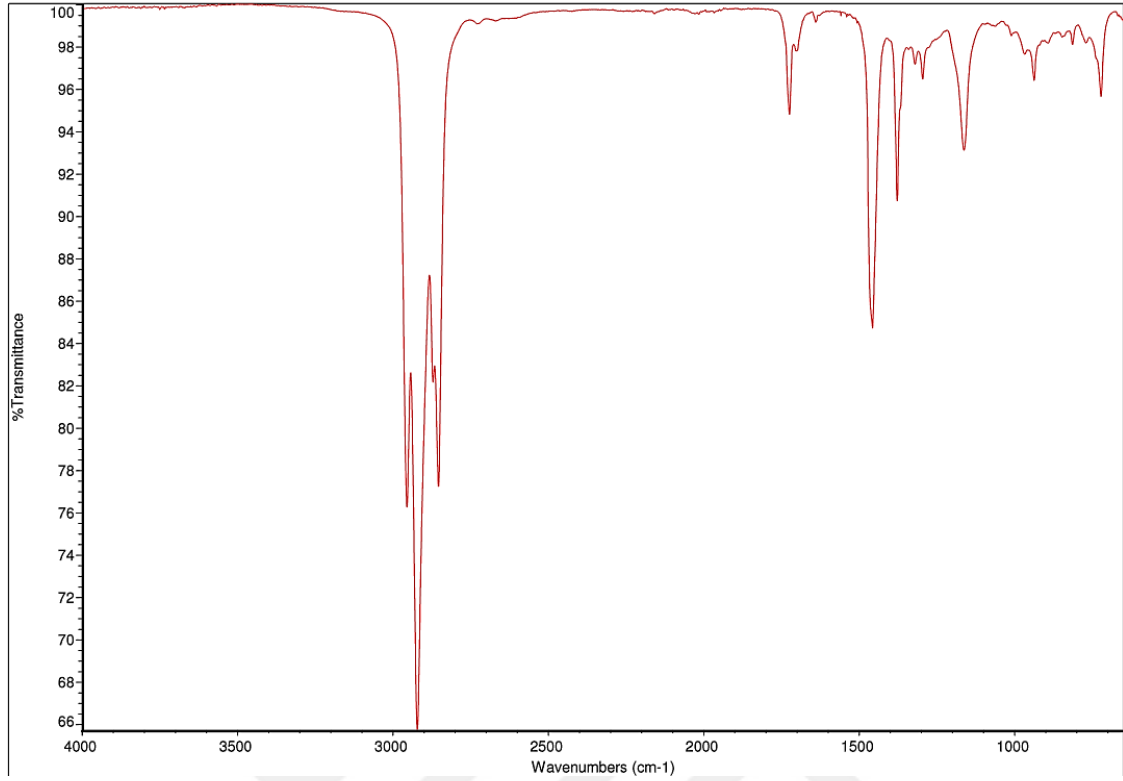
Şekil 4.1. Stearil Metakrilat / Metakrilik Asit Polimerinin Sentezi Esnasında 50°C'de Alınmış Numunenin FTIR Spektrumu

Stearil metakrilat/metakrilik asit kopolimerinin yapı aydınlatılması ve reaksiyon takibi FTIR spektroskopisi yöntemi ile yapılmıştır.

Spektrumlar incelendiğinde Şekil 4.1.'de verilmiş olan spektrumda 2855, 2920 ve 2951 cm^{-1} 'de stearyl metakrilat ve metakrilik asite ait C-H gerilme pikleri görülmektedir.

Reaksiyonun 50 °C'de alınan örneğe ait olan bu FTIR spektrumunda Metakrilik asit C=O bağına ait gerilme pikinin 1698 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 1634 cm^{-1} ve 1205 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler ise sırasıyla metakrilik asitin C=C ve C-O gruplarına aittir (88).

1721 cm^{-1} 'de stearyl metakrilat'ın C=O grubuna ait gerilme piki, 1455 cm^{-1} ve 1378 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarına pikler görülmektedir. Aynı zamanda 1316 cm^{-1} ve 1295 cm^{-1} 'de çift bant şeklinde ester bağına ait pikler gözlenmektedir (89).

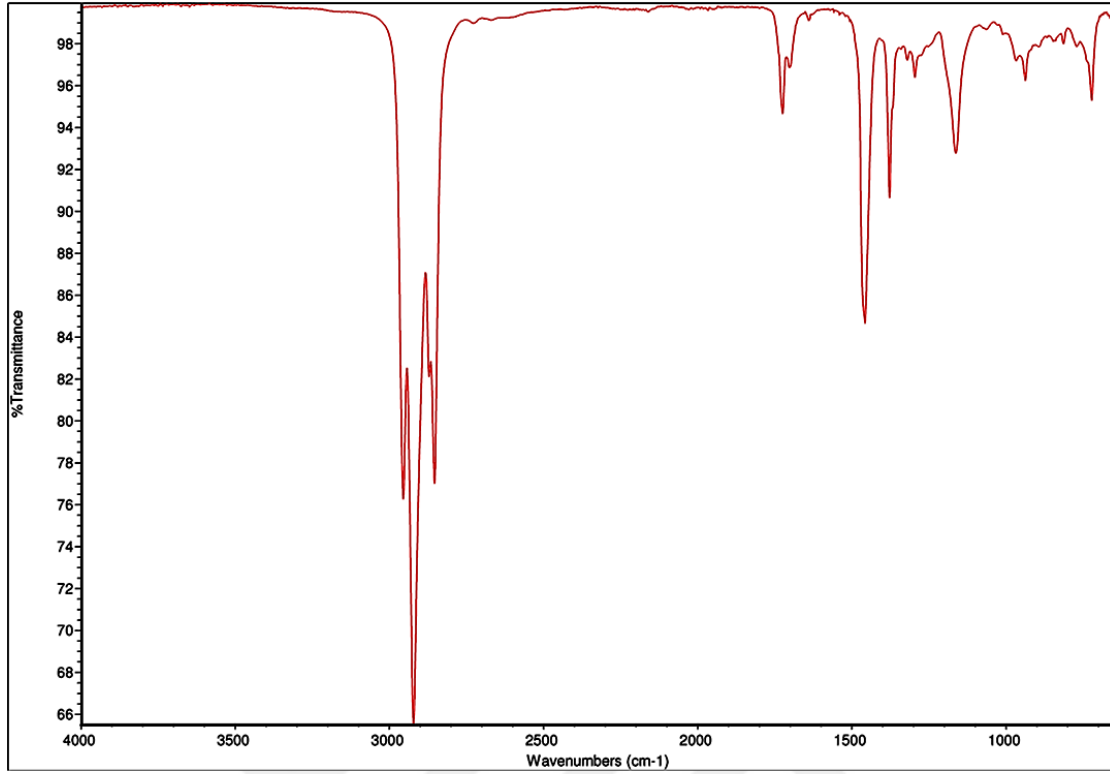


Şekil 4.2. Stearil Metakrilat / Metakrilik Asit Polimerinin Sentezi Esnasında 85 °C'ye Ulaştığı İlk Anda Alınmış Numunenin FTIR Spektrumu

Şekil 4.2 de görülmekte olan bu spektrum reaksiyon karışımının 85 °C ilk ulaştığı anda alınan örneğe ait bir spektrumdur. Spektrum incelendiğinde, 2850, 2920 ve 2953 cm^{-1} 'de stearil metakrilat ve metakrilik asit kaynaklı C-H gerilme pikleri görülmektedir.

Bu spektrumda Metakrilik asitin C=O grubuna ait pik 1724 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Reaksiyonun 50 °C sinde alınan örneğe ait spektrumda (Şekil 4.1.) 1698 cm^{-1} de görülen bu pik polimerizasyonun gerçekleşmesi ile 1724 cm^{-1} e kaymıştır. Yine aynı spektrumda 1634 cm^{-1} ve 1205 cm^{-1} gözlemlenen C=C ve C-O gruplarına ait pikler bu spektrumda görülmemektedirler.

Aynı zamanda reaksiyonun 50 °C'sinde alınan örneğe ait spektrumda (Şekil 4.1.) 1721 cm^{-1} de görülen stearil metakrilata ait C=O grubuna ait pik bu spektrumda 1727 cm^{-1} 'e kaymıştır. Fakat 1455 cm^{-1} ve 1378 cm^{-1} 'de görülen $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarına ait pikler bu örneğin spektrumunda da gözlemlenmektedir. 1316 cm^{-1} ve 1295 cm^{-1} 'de çift bağ şeklinde beliren ester bağına ait pikler ise yapıyı doğrular şekilde bu spektrumda görülmemektedirler.

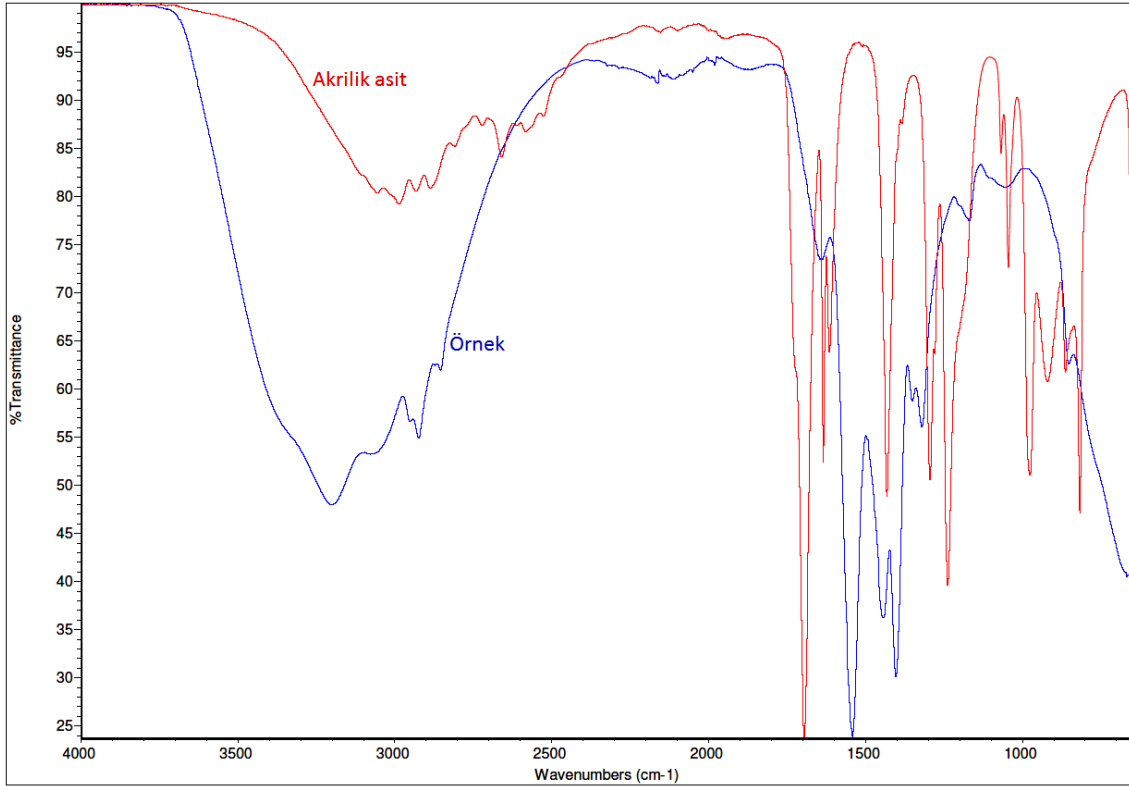


Şekil 4.3. Stearil Metakrilat / Metakrilik Asit Polimerinin Sentezi Esnasında 85 °C’de 30. Dakika Sonunda Alınmış Numunenin FTIR Spektrumu

Stearil metakrilat / Metakrilik asit polimerinin 85 °C de 30. Dakika sonunda alınmış olan bu spektrumda ise C-H gerilme pikleri 2855, 2920 ve 2951 cm^{-1} de gözlenmektedir.

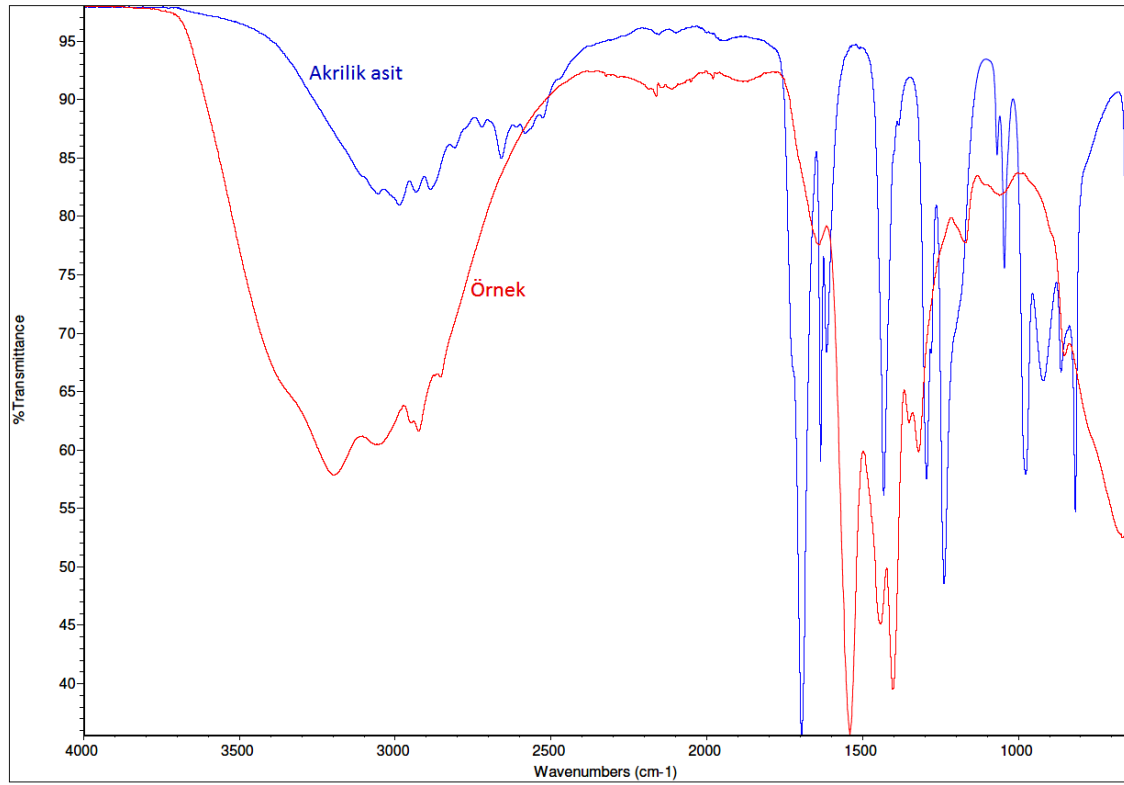
Reaksiyon ısısının 50 °C’den 85 °C’ye ulaşması ile spektrumda stearyl metakrilat ve metakrilat asite ait C=O gruplarının gerilmesinin daha yüksek frekansa kaydığı tespit edilmiştir. Reaksiyonun 85 °C’ye ulaştığı andaki alınan örnek ile 85 °C’de 30 dakika sonunda alınmış örneğe ait spektrumlar birbirine oldukça benzemektedir. Spektrum incelendiğinde benzer şekilde, stearyl metakrilatın C=O grubuna ait gerilme piki 1721 cm^{-1} ’den 1727 cm^{-1} ’e kaymış, Metakrilik asit’e ait C=O pikinin gerilme şiddeti 1698 cm^{-1} ’den 1724 cm^{-1} ’e kaymıştır. Polymerizasyonun gerçekleşmesi ile spektrumda stearyl metakrilat ve metakrilik aside ait karbonil gerilmesinin daha yüksek frekansa kayması, karbonil bağları ve vinilin konjugasyonun eliminasyonunun sebep olduğu bir durum olarak açıklanmaktadır (90). Elde edilen tüm FTIR spektrumları molekül yapısını doğrular niteliktedir.

4.1.2. Akrilik bazlı kıvamlaştırıcıların karakterizasyonu



Şekil 4.4. Akrilik Bazlı Kıvamlaştırıcılardan E1 Kodlu Çalışmaya Ait FTIR Spektrumu

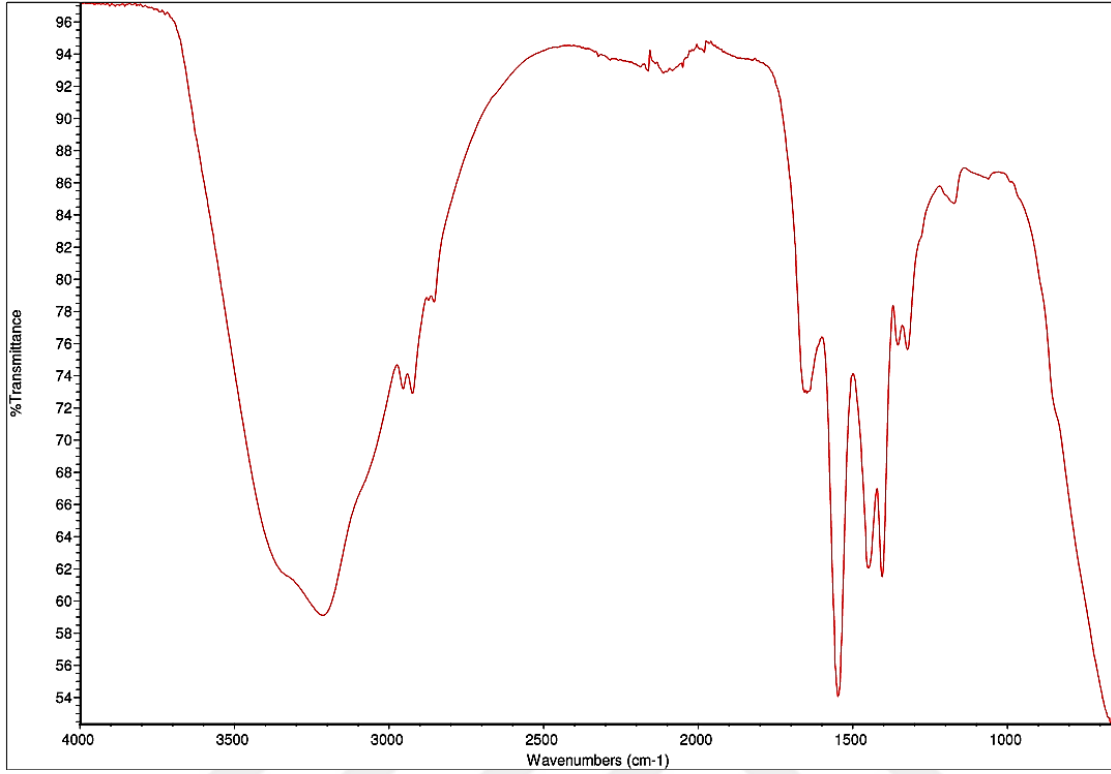
Spektrum incelendiğinde 3201 cm^{-1} 'de MBA çapraz bağlayıcı ajanın NH fonksiyonel grubuna ait geniş band görülmektedir. C-H gruplarına ait gerilme pikleri 2922 ve 2848 cm^{-1} 'de yer almaktadır. 1646 cm^{-1} 'de çapraz bağlayıcıdan kaynaklanan karboksiamid grubuna ait küçük bir pik, 1543 ve 1401 cm^{-1} 'de akrilatın COO^- grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme pikleri gözlenmektedir (91, 92).



Şekil 4.5. Akriklik Bazlı Kıvamlaştırıcılardan G1 Kodlu Çalışmaya Ait FTIR Spektrumu

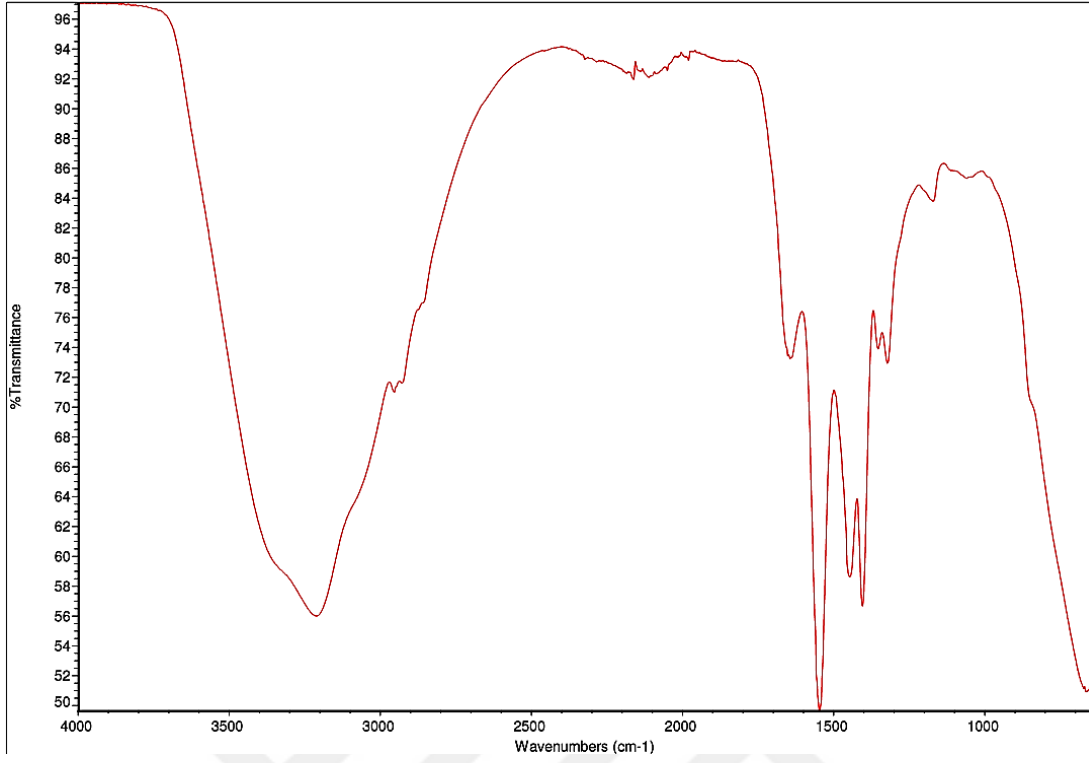
G1 kodlu örnek E1 kodlu örnek ile yapı itibarı ile benzer spektrum sonuçları vermiştir. MBA çapraz bağlayıcı ajanın NH fonksiyonel grubuna ait geniş band 3196 cm^{-1} 'de görülmektedir. C-H gruplarına ait gerilme pikleri 2925 ve 2853 cm^{-1} 'de yer almaktadır. 1640 cm^{-1} 'de çapraz bağlayıcıdan kaynaklanan karboksiamid grubuna ait pik, akrilatın COO^- grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme pikleri ise 1541 ve 1401 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (91, 92).

4.1.2. Akrilik-akrilamid bazlı kıvamlaştırıcıların karakterizasyonu

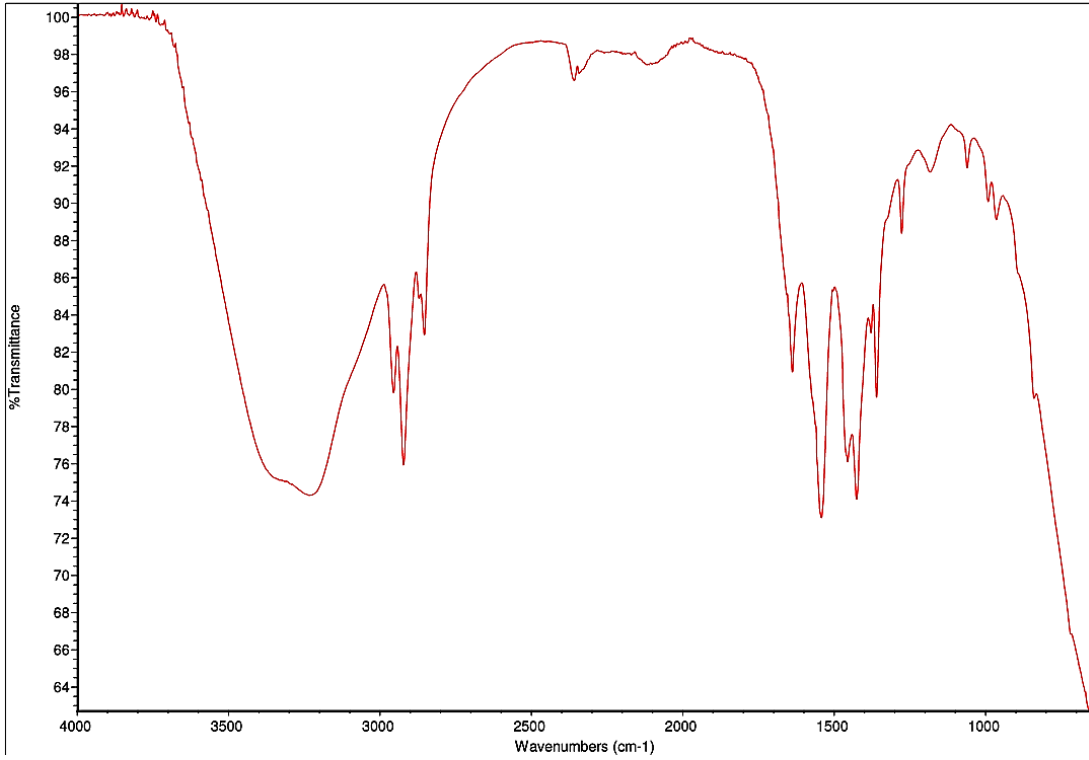


Şekil 4.6. Akrilik-Akrilamid Bazlı Kıvamlaştırıcılardan H4 Kodlu Çalışmaya Ait FTIR Spektrumu

Spektrum incelendiğinde (Şekil 4.6.) akrilamid grubunun N-H bağı gerilmesi 3212 cm^{-1} de geniş ve büyük bir band olarak gözlenmektedir. Bu band 3400 cm^{-1} 'de boynuz vermiştir. Akrilamidin ve çapraz bağlayıcının amid grubuna ait C=O bağı 1654 cm^{-1} de pik vermiştir. Bu pik ve 3212 cm^{-1} 'de absorpsiyonu gözlemlenen NH piki, G1 ve E1 kodlu numunelerin spektrumunda bulunan pikler (E1 örneğinin spektrumunda 3201 ve 1646 cm^{-1} ile G1 kodlu örneğin 3196 1640 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler) ile kıyaslandığında daha büyük ve belirgin piklerdir. 1546 ve 1416 cm^{-1} de akrilatın COO^- grubuna ait asimetric ve simetric gerilme pikleri görülmektedir (92).

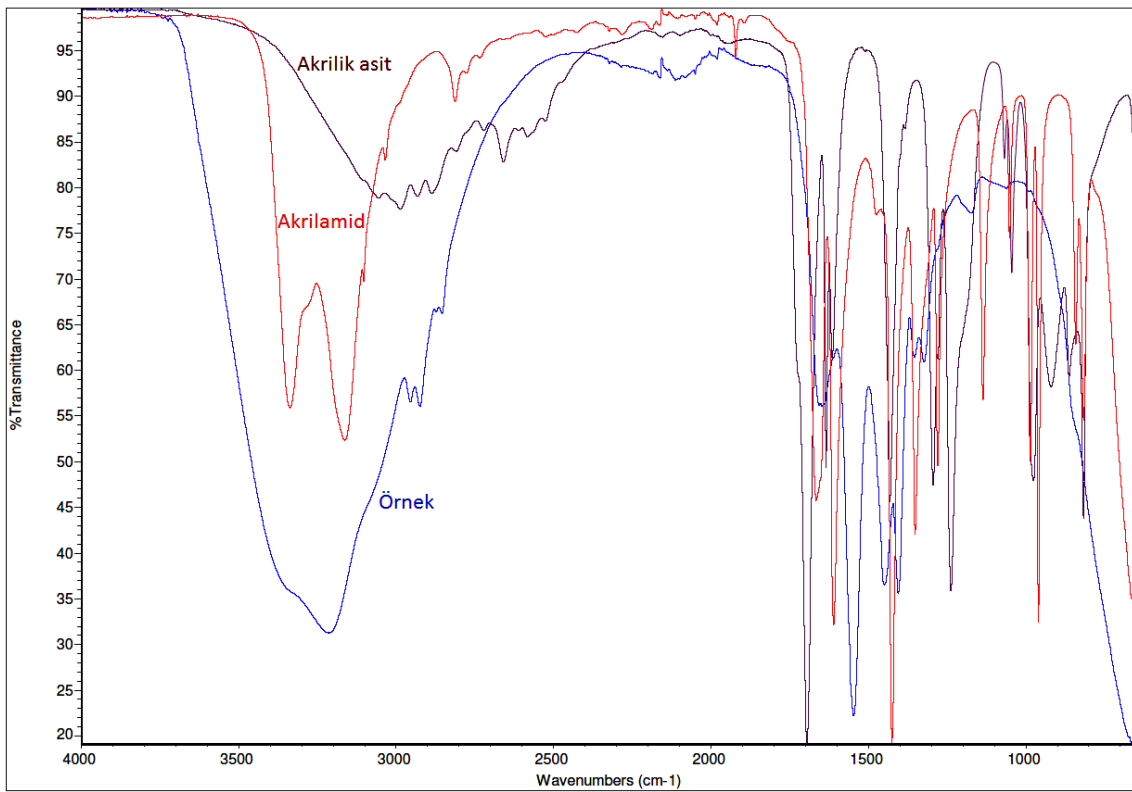


Şekil 4.7. Akrilik-Akrilamid Bazlı Kıvamlaştırıcılardan H5 Kodlu Çalışmaya Ait FTIR Spektrumu



Şekil 4.8. Akrilik-Akrilamid Bazlı Kıvamlaştırıcılardan H6 Kodlu Çalışmaya Ait FTIR Spektrumu

Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de görülmekte olan spektrumlar, sırasıyla 9:1 ve 14:1 molar oranlara sahip sodyum akrilat: akrilamid kopolimerlerine aittir. Şekil 4.6'da görülmekte olan spektrum ise 4:1 akrilat: akrilamid molar oranına sahip H4 kodlu örneğe aittir. Spektrumlarda akrilamid ve çapraz bağlayıcıdan kaynaklanan N-H ve C=O bağına ait absorpsiyonlar sırasıyla 3220 ve 1640 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 2956 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, karakteristik C-H gerilmesini temsil etmektedir (93). Her iki spektrumda akrilatın COO^- grubuna ait asimetric ve simetric gerilme pikleri 1540 - 1550 cm^{-1} ile 1410 - 1425 cm^{-1} aralığında görülmektedir (91, 92).



Şekil 4.9. Akriklik Asit, Akrilamid ve H4 Kodlu Örneğin Karşılaştırmalı FTIR Spektrumu

Şekil 4.9.'daki FTIR spektrumu incelendiğinde, akrilik asitin çift bağına ait 1636 cm^{-1} 'de sinyal veren pikin polimerin oluşması ile kaybolduğu görülmektedir (94).

4.2. Kıvamlaştırıcıların Viskozite Analizleri

Tablo 4.1. Reaksiyon Karıştırma Hızı ve SMBS Besleme Miktarı Parametrelerinin Kıvamlaştırıcıların Viskoziteleri Üzerine Etkisi (cP)

Örnek Kodu	Kıvamlaştırıcı oranı (%)					Dönüş Hızı (rpm)
	0,6	0,8	1	1,2	1,6	
A1	Jelleşme sebebiyle ürün su içinde açılmayıp kıvam oluşturamamıştır					100
						50
						20
						10
A2	Jelleşme sebebiyle ürün su içinde açılmayıp kıvam oluşturamamıştır					100
						50
						20
						10
A3	Jelleşme sebebiyle ürün su içinde açılmayıp kıvam oluşturamamıştır					100
						50
						20
						10
A4	Reaksiyon başlamadığı için örnek kıvam oluşturmadı					100
						50
						20
						10

Kıvamlaştırıcıların sentezine ve özelliklerine, sentezde kullanılan hammaddelerin yanında başlatıcıların besleme miktarı ve reaksiyon karıştırma hızlarının büyük etkisi bulunmaktadır (95, 96). Polimerizasyonun ılımlı bir şekilde ilerlemesi, ani polimerizasyonun yaşanmaması, ısı artışlarının periyodik olması istenmektedir. Bu sebeple bu çalışmalarda optimum karıştırma hızı ve besleme miktarı/hızının belirlenmesine çalışılmıştır.

Tablo 3.1’de reaksiyon şartları özetlenmiş olan denemelerde optimum bir karıştırma hızı ve başlatıcı besleme miktarı ve hızı belirlenmeye çalışılmıştır. A1, A2 ve A3 kodlu çalışmaların besleme hızları 0,5 – 6 ml aralığında, karıştırma karıştırma hızları ise sırasıyla 300, 300, 900 rpm’de çalışılmıştır. Son üç çalışmanın ani ısı artışı ile jelleşmesi sebebiyle besleme miktarının aşırı olduğu. 1. Çalışmada ise reaksiyonun başlamamasının yüksek karıştırma hızı sebebiyle olabileceği düşünülmüştür. Viskozite çalışmaları A4 kodlu kıvamlaştırıcının herhangi bir viskozite yaratmadığı, diğer çalışmaların ise jel yapısı sebebiyle su içinde istenilen değerde yayılma göstermediği gözlemlenmiştir.

A1 kodlu kıvamlaştırıcının viskoziteleri incelendiğinde 26,1 cP (10 rpm) viskozite sergilediği saptanmıştır. Çalışmada % 1 oranında kıvamlaştırıcı, % 0,25 oranında yüzey aktif madde su ile 250 g'a tamamlanarak 2000 rpm'de karıştırılmıştır. Viskozite ölçümleri spindle 3 ile 100, 50, 20 ve 10 rpm'de 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Kıvamlaştırıcı suya eklendiğinde açılma gözlemlenmemiş, topak topak bir görüntü sergilemiştir. Tekstil endüstrisinde kıvamlaştırıcıların sisteme hızlı bir şekilde kıvam kazandırması istenmektedir.

Tablo 4.2. Degaz Süresi ve Emülsiyon Oluşturma Hızının Viskozite Üzerine Etkisi (cP)

Örnek Kodu	Kıvamlaştırıcı oranı (%)					Dönüş Hızı (rpm)
	0,6	0,8	1	1,2	1,6	
B1	500	856,6	998,1	1450	2717	100
	669	1135	1387	2000	3947	50
	875,5	1734	2080	2939	6329	20
	1100	2160	2723	3839	8398	10
B2	99,9	186,3	1008	-	3485	100
	112	213,6	1329	2013	4791	50
	120	263,9	1912	2951	7838	20
	150,5	278,9	2435	4103	10078	10
B3	12,6	20,2	74,3	444	1094	100
	10,4	20,8	96,0	592,4	1339	50
	9,6	21,4	111,0	820,4	2000	20
	8,4	24	115,1	1000	2620	10
B4	187,2	542,3	-	2951	4103	100
	217,2	703,3	1742	4223	6210	50
	265,9	947,8	2555	6959	10528	20
	278,9	1152	3503	9050	15077	10

Çalışmada degaz süresi ve emülsiyon oluşturma hızının viskozite üzerine etkisi incelenmiştir (Tablo 4.2.). 1 saat ve 1,5 saatlik degaz süresi ile iki ayrı çalışmanın viskoziteleri kıyaslanmıştır. 1,5 saatlik degaz süresine sahip B2 kodlu çalışmanın 10078 cP ile daha yüksek viskozite kazandırdığı tespit edilmiştir. Ters emülsiyon polimerizasyonu oksijene duyarlıdır (97). Degaz, reaksiyon karışımında oksijen kalmaması için yapılmaktadır. Karışımındaki oksijen polimerizasyonu inhibe ettiğinden oksijen azot ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır (98, 99).

Emülsiyon hızının karşılaştırıldığı çalışmalarda ise mekanik karıştırıcı ile en yüksek devirde (2000-2200 rpm) hazırlanan emülsiyondan oluşturulan kıvamlaştırıcıların 1400 rpm'de emülsiye edilerek hazırlanan kıvamlaştırıcılardan daha üstün viskozite

kazandırdığı belirlenmiştir. (Reaksiyon şartları Tablo 3.2.’de özetlenmiştir.) En yüksek devirde emülsiyе edilerek hazırlanan B4 kodlu kıvamlaştırıcının 15077 cP viskozite kazandırırken 1400 rpm’de emülsiyе edilerek polimerize edilen B2 kodlu kıvamlaştırıcı 10078 cP kıvam kazandırmıştır.

Tablo 4.3. SMBS Besleme Miktarı ve Emülsiyon Oluşturma Hızının Viskozite Üzerine Etkilerinin İncelenmesi ve Tekrar Çalışmalarının Viskoziteleri (cP)

Örnek Kodu	Kıvamlaştırıcı oranı (%)					Dönüş Hızı (rpm)
	0,6	0,8	1	1,2	1,6	
C1	ÜRÜNÜN JELLEŞMESİ NEDENİYLE VİSKOZİTE ÖLÇÜLEMEDİ					100
						50
						20
						10
C2	ÜRÜNÜN JELLEŞMESİ NEDENİYLE VİSKOZİTE ÖLÇÜLEMEDİ					100
						50
						20
						10
C3	152,7	-	202,5	-	-	100
	176,4	-	235,1	-	-	50
	208,5	-	268,4	-	-	20
	231	-	307,9	-	-	10
C4	728	-	-	3701	3923	100
	943,4	2253	2318	4369	5951	50
	1350	3467	3599	7498	9928	20
	1668	4855	5159	10018	13437	10
C5	25,5	28,5	59,9	68,7	165	100
	22,2	25,8	64,8	74,4	199,6	50
	18	20,5	75,9	81,0	234	20
	7	-	79,4	90,0	287,9	10
C6	REAKSİYON BAŞLAMADI VİSKOZİTELER ÖLÇÜLMEDİ					100
						50
						20
						10

Tablo 4.3’te viskozite sonuçları özetlenen çalışmalar, reaksiyon parametrelerini optimize etmek için yapılan çalışmalardandır. Bu çalışmalarda SMBS ekleme miktarı ve emülsiyon oluşturma hızının viskoziteler üzerine etkisi incelenmiştir. İlk iki çalışmada reaksiyon esnasında jelleşme gerçekleşmiştir. İlk iki çalışma olan, C1 numaralı çalışmanın besleme miktarı 0,5 ml ve C2 numaralı çalışmanın besleme miktarı 0,2 ml’dir (Tablo 3.3.). C2 kodlu çalışmada reaksiyon esnasında dearomatize yağın sistemden istenmeyen

uzaklaşması, jelleşmenin reaksiyon parametreleri olan besleme miktarı ve emülsiyon oluşturma hızından kaynaklanmadığını düşünmemize neden olmuştur. C3 kodlu çalışmada reaksiyon ılımlı koşullarda yürümüş fakat istenilen düzeyde viskozite elde edilememiştir. Benzer durum C5 kodlu çalışmada yaşanmışken C4 kodlu çalışma (0,2 ml/dk besleme hızı, 1400 rpm emülsiyon oluşturma hızı) yüksek viskozite performansı sergilemiştir. C6 kodlu çalışmada ise reaksiyon başlamamıştır, bu çalışmada emülsiyon homojenizatör ile oluşturulmuştur.

Tablo 4.4. Yüzey Aktif Madde Miktarının Viskozite Üzerine Etkileri (cP)

Örnek Kodu	Kıvamlaştırıcı oranı (%)					Dönüş Hızı (rpm)
	0,6	0,8	1	1,2	1,6	
D1	105	206	587	949	2320	100
	118	250	656	1280	3410	50
	134	320	940	1890	5000	20
	183	370	1160	2400	7019	10
D2	248	248	248	249	248	100
	400	486	470	496	496	50
	350	580	850	851	1240	20
	105	390	750	674	2000	10
D3	150	229	229	229	228	100
	100	302	382,1	347	458,1	50
	-	100	210	139	656,4	20
	-	-	-	-	320	10
D4	54,3	60,0	83,7	103,2	153	100
	57,2	63,6	94,1	115,2	175	50
	63,0	66,0	106,0	123	200	20
	66,0	69,0	107,0	135	254	10
D5	181	335	880	1080	1945	100
	200	430	1170	1460	2730	50
	230	580	1710	2130	3830	20
	260	685	2220	2759	5000	10
D6	285	717	1100	2500	-	100
	332	945	1560	3650	9790	50
	475	1410	2500	5969	16550	20
	600	1860	3179	8500	28134	10

Tablo 4.5. Viskozitedeki Sapmanın Doğrulanması Amacıyla Tekrar Testi (cP)

Kıvamlaştırıcı Oranı	Örnek Kodu		Dönüş Hızı (rpm)
	D3	D4	
% 1,6	290	58	100
	580	116	50
	775	205	20
	700	230	10

Yağ fazı içerisinde bulunan yüzey aktif madde miktarının reaksiyon ve viskoziteler üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla (Tablo 4.4.) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yüzey aktif madde % 12; 11; 10,5; 10; 9,75 (sırasıyla D1, D2, D3, D4, D5, D6) oranlarında (monomer miktarı baz alınarak) kullanılarak emülsiyonlar hazırlanmış ve polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Genel anlamda yüzey aktif madde miktar değişikliğinin reaksiyon seyrini (reaksiyon seyri, ısı artış oranları v.s.) çok fazla değiştirmedeği, tüm çalışmaların ılımlı koşullarda gerçekleştiği görülmektedir (Tablo 3.4.). Viskoziteler incelendiğinde en yüksek viskoziteyi % 9,5 oranında yüzey aktif maddenin kullanıldığı D6 kodlu kıvamlaştırıcının verdiği tespit edilmiştir. D3 ve D4 kodlu kıvamlaştırıcıların beklenenden düşük viskozite sergilemesi üzerine viskozite çalışmaları tekrar edilmiştir. % 1,6 oranında kıvamlaştırıcı % 0,25 oranında yüzey aktif madde içeren su ile 250 g'a tamamlanmıştır. Karışım mekanik karıştırıcı ile en yüksek devirde 20 dakika karıştırıldıktan sonra viskozimetre cihazı ile spindle 2'de 25°C'de ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu testte elde edilen sonuçlar, daha önce yapılmış testle benzer sonuçları vermiş, testin sonuçlarını doğrulamıştır. % 10,5 ve % 10 yüzey aktif madde miktarı şeklinde tasarlanan sırasıyla D3 ve D4 kodlu çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin kıvamlaştırma özellikleri oldukça zayıf olduğu görülmektedir.

Tablo 4.6. Sabit SMBS Besleme Hızında Çapraz Bağlayıcı Miktarının Viskozite Üzerine Etkisinin İncelenmesi (cP)

Örnek Kodu	Kıvamlaştırıcı oranı (%)					Dönüş Hızı (rpm)
	0,6	0,8	1	1,2	1,6	
E1	-	-	362	-	1360	100
	-	-	500,1	-	1816	50
	-	-	827,8	-	2749	20
	-	-	1212	-	4084	10
E2	44,4	84,6	176,6	300,5	791,1	100
	47,4	100,8	209	375	1070	50
	49,9	115,5	265,	497	1570	20
	51,0	120,0	305,0	569	1930	10
E3	288,4	-	495	833	1140	100
	350,1	579	681,1	1130	1600	50
	470	770	900	1715	2370	20
	550	100	1120	2130	3251	10

Tablo 4.6.'da verilmiş olan viskozite sonuçları incelendiğinde çapraz bağlayıcı miktarının en yüksek olduğu E1 kodlu çalışmanın 4084 cP (% 1,6 kıvamlaştırıcı, S64 spindle, 10 rpm, 25 °C) viskozite değeri ile en yüksek viskoziteyi sağladığı görülmüştür.

Tablo 4.7. Farklı Reaksiyon Karıştırma ve SMBS Besleme Hızlarının Viskoziteler Üzerine Etkilerini İncelenmesi (cP)

Örnek Kodu	Kıvamlaştırıcı oranı (%)					Dönüş Hızı (rpm)
	0,6	0,8	1	1,2	1,6	
F1	144	179,4	234,8	284,6	425	100
	175	218,4	289,7	353,9	520,2	50
	189,1	253,9	370,4	460,4	700	20
	231,0	605,9	422	524,9	890,1	10
F2	162,3	221,1	688,7	1005	2549	100
	186,0	259,7	873,4	1296	3527	50
	123,0	322,4	1158	1836	5219	20
	245,9	365,9	1404	2280	7318	10
F3	-	581,9	801,4	1021	1944	100
	387,9	731,8	1022	1380	2723	50
	439,4	971,8	1470	1900	3539	20
	539	1116	1700	2340	4730	10
F4	410	500	620	440	596	100
	470	600	785	525	740	50
	640	790	1050	670	1190	20
	790	1050	1250	863	1440	10
F5	26	20	32,1	41	42,5	100
	23	22,1	33,4	42,5	44,6	50
	22,8	23,6	37,5	49,6	46,7	20
	24,6	25,2	38	63,1	49	10
F6	ANİ ISI ARTIŞI İLE JELLEŞME VİSKOZİTELER ÖLÇÜLEMEDİ					100
						50
						20
						10

Tablo 4.7 incelendiğinde 9000 rpm karıştırma hızı ile gerçekleştirilen reaksiyon sonrası elde edilen F1 kodlu ürünün 890,1 cP (% 1,6 kıvamlaştırıcı, spindle 4, 10 rpm, 25 °C) viskozite kazandırdığı görülmektedir. 500, 400 ve 300 rpm’de gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrası elde edilen sırasıyla F2, F3 ve F4 kodlu ürünlerden ise 7318, 4730 ve 1440 cP viskozite elde edildiği görülmektedir. Viskoziteler kıyaslandığında en yüksek performansı 500 rpm karıştırma hızında hazırlanan F2 kodlu çalışma göstermiştir.

300 rpm’de 0,2 ml/2dk başlatıcı besleme hızında gerçekleştirilen bir başka reaksiyonda ise polimerizasyonun başlamadığı gözlemlenmiştir (Tablo 3.6.). Beklendiği gibi F5 kodlu bu ürünün 49 cP gibi düşük bir viskozite sağlamıştır.

Karıştırma hızının 8000 rpm olduğu, besleme hızının 0,5-2 ml aralığında arttırıldığı F6 kodlu çalışmada ise ani ısı artışı ile jelleşme gözlemlendiğinden viskozite çalışması yapılmamıştır.

Özetle emülsiyonların homojenizatör kullanılarak oluşturulduğu çalışmalarda en üstün performansı 500 rpm reaksiyon karıştırma ve 0,2 ml/dk başlatıcı besleme hızında polimerizasyona tabi tutulan F2 kodlu örnek 7318cP viskozite değeri ile sergilemiştir.

Tablo 4.8. Farklı Karıştırma Hızlarının Viskozite Üzerine Etkilerinin İncelenmesi (cP)

Örnek Kodu	Kıvamlaştırıcı oranı (%)					Dönüş Hızı (rpm)
	0,6	0,8	1	1,2	1,6	
G1	435,5	832	1830	3038	5465	100
	554,3	1106	2700	4610	8500	50
	749,9	1690	3989	8000	14157	20
	560	2076	5519	10498	22015	10
G2	280,7	475,1	1074	1662	2513	100
	335,8	602,3	1452	2220	3515	50
	450,9	791,8	2118	3200	5449	20
	500,3	1044	2775	3959	7100	10
G3	383,5	524	649	-	2471	100
	520	659	840	1850	3491	50
	590	851,9	1180	2813	5189	20
	640	1092	1450	3870	7198	10
G4	225,6	-	701,9	831	1047	100
	259,7	536,2	885,9	1034	1341	50
	314,4	656,7	1166	1380	1782	20
	332,9	776,8	1356	1584	2100	10

Emülsiyonları 1400 rpm’de oluşturulmuş örnekler, farklı kıvamlaştırıcı hızlarında ters emülsiyon polimerizasyonuna tabi tutulmuş, elde edilen kıvamlaştırıcıların viskozite testleri gerçekleştirilmiştir. Örneklerin viskozite analiz sonuçları Tablo 4.8’de görülmektedir.

300, 400, 500 ve 800 rpm karıştırma hızları sonucu sırasıyla G1, G2, G3 ve G4 kodlu kıvamlaştırıcılar elde edilmiştir (Tablo 4.7.). Kıvamlaştırıcıların viskoziteleri kıyaslandığında en yüksek viskoziteyi 300 rpm karıştırma hızında hazırlanan G1 kodlu kıvamlaştırıcı sergilemiştir. 800 rpm karıştırma hızı ile hazırlanan G4 kodlu çalışmanın polimerizasyon reaksiyonu başlamamış bu sebeple reaksiyona ısı verilerek müdahale

edilmiştir. Neticede viskozite değeri diğer çalışmalara göre 2100 cP (% 1,6 kıvamlaştırıcı, 10 rpm, spindle 4, 25 °C) ile düşük kalmıştır.

Tablo 4.9. Farklı Oranlarda Hazırlanan Akrilik Asit: Akrilamid Polimerlerinin Viskoziteleri (cP)

Örnek Kodu	Kıvamlaştırıcı oranı (%)					Dönüş Hızı (rpm)
	0,6	0,8	1	1,2	1,6	
H1	95,7	198	815	944,2	4325	100
	105,6	232,8	1052	1279	6584	50
	115	278,9	1644	1914	11218	20
	120	290,1	2064	2471	17036	10
H2	57,6	162,0	234,5	537,5	2046	100
	63,6	190,4	287,9	700,1	2591	50
	78,0	228,5	392,9	905,8	3209	20
	75,1	275,9	434,9	1150	4439	10
H3	JELLEŞME SEBEBİYLE VİSKOZİTE ÖLÇÜLEMEDİ					100
						50
						20
						10
H4	351,5	910,0	-	2549	4820	100
	415,1	1140	2152	3109	6930	50
	515,9	1600	2955	5189	8425	20
	635,9	1835	3925	5290	13250	10
H5	-	1005	-	2340	3680	100
	430,7	1375	2325	3280	5507	50
	569,1	2050	3619	4769	9214	20
	659,1	2651	5180	6000	11997	10
H6	646	1112	1668	2537	4015	100
	815,6	1520	2260	3240	5639	50
	1104	2250	2690	5219	8309	20
	1284	2855	3890	6000	10070	10

Tablo 4.9’da akrilik asit:akrilamid monomerleri kullanılarak hazırlanan kıvamlaştırıcıların viskozite analiz sonuçları özetlenmiştir.

Çalışmalar farklı akrilik asit: akrilamid mol oranlarında gerçekleştirilmiştir. 1400 rpm ve mekanik karıştırıcı en yüksek devirde (2000-2200 rpm) olmak üzere iki farklı hızda emülsiyonlar oluşturulmuştur (Tablo 3.8.).

Viskoziteler incelendiğinde akrilik asite göre akrilamid oranının yüksek olduğu H3 kodlu çalışma, emülsiyon oluşturma esnasında jelleşmiştir. En yüksek viskoziteyi 1400 rpm emülsiyon oluşturma ve 800 rpm reaksiyon karıştırma hızında polimerize edilen, 3:1 oranında akrilik asit:akrilamid mol oranına sahip H1 kodlu kıvamlaştırıcı sağlamıştır. 17036 cP viskozitenin elde edildiği bu sonuca en yakın değeri 13250 cP ile H4 kodlu kıvamlaştırıcı tarafından elde edilmiştir. Bu kıvamlaştırıcı 2000-2200 cP’ da emülsiyeye edilmiş, 500 rpm’de polimerizasyona tabi tutulmuştur. Bu çalışmanın akrilikasit:akrilamid mol oranı 4:1’dir.

4.2.1. Akrilik bazlı kıvamlaştırıcıların viskoziteleri üzerine farklı yüzey aktif maddelerin etkisinin incelenmesi

Evapore edilmiş kıvamlaştırıcı örneklerinden belirli oranlarda alınarak farklı tip emülgatörlerin varlığında stok pat karışımları hazırlanmış, bu patların viskozite ölçümleri Brook Field marka viskozimetre cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Stok Pat Reçetesi:

Kıvamlaştırıcı örneği	% 0,8
Yüzey aktif madde	% 0,1
Su	250 g’a tamamlanıncaya kadar.

Kıvamlaştırıcı örneği yüzey aktif madde içeren suya eklenmiş 20 dakika 1000 rpm’de mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Tablo 4.10. İki Farklı Tip Yüzey Aktif Madde ile Hazırlanmış Stok Patların Viskozite Değerleri (cP)

Yüzey aktif madde Kıvamlaştırıcı	DOWFAX EPM 65	NP 10
E1	180,4	120,0
G1	2112	2076
H1	743,8	290,1
H4	1512	1835
E3	1140	1000
D1	540	370
D2	162	390
D4	75,0	69,0
D6	1800	1860
D5	450	685
F4	890	1050
F5	19,0	25,2

Analizler sonucu, hem DOWFAX hem de NP10 yüzey aktif maddesi varlığında en yüksek viskozite değerlerini G1 ve D6 kodlu numunelerin verdiği tespit edilmiştir. Her iki örneğin sentezinde reaksiyon karıştırma hızları 500 rpm'dir. Besleme miktarı/hızı ise sırasıyla 0,2 ml/dk ve 0,2 ml/2dk'dır. DOWFAX ve NP10 yüzey aktif maddelerinin etkisine bakıldığında, bu her iki örnekle birlikte diğer örneklerde de genel olarak her iki yüzey aktif maddenin, kıvamlaştırıcıların benzer viskoziteleri sağlamalarına sebep oldukları görülmüştür.

Daha yüksek kıvamlaştırıcı oranlarında 2 farklı polimer üzerinde çalışma tekrar edilmiştir.

Stok Pat Reçetesi:

Kıvamlaştırıcı örneği % 4

Yüzey aktif madde % 0,2

Su 250 g'a tamamlanıncaya kadar.

Kıvamlaştırıcı örneği yüzey aktif madde içeren suya eklenmiş 20 dakika 1000 rpm'de mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Tablo 4.11. İki Farklı Tip Yüzey Aktif Maddenin Viskozite Üzerine Etkileri (cP)

Yüzey aktif madde Kıvamlaştırıcı	DOWFAX EPM 65	NP 10
G3	58880	47750
G1	93100	105000

Benzer çalışma kıvamlaştırıcı miktarı artırılarak tekrar edilmiştir. Kıvamlaştırıcı miktarı artırılması halinde de her iki yüzey aktif maddenin kıvamlaştırıcıların viskoziteleri üzerine benzer sonuçları vermesine sebep olmuştur.

4.2.2. Akrilik bazlı kıvamlaştırıcılara viskoziteleri üzerine evaporasyonun etkisinin incelenmesi

Evapore edilmemiş, evapore edilmiş (yüzey aktif madde eklenmiş), evapore edilmiş (yüzey aktif madde eklenmemiş) kıvamlaştırıcı örneklerin stok patları hazırlanarak viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Stok Pat Reçetesi:

Kıvamlaştırıcı örneği	% 1
Yüzey aktif madde	% 0,1
Su	250 g'a tamamlanıncaya kadar.

Kıvamlaştırıcı örneği suya eklenmiş 20 dakika 1000 rpm'de mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Yüzey aktif madde içeren örneklerde ise kıvamlaştırıcının suya eklenmesi öncesi yüzey aktif madde eklenmiş, homojen hale gelen karışım üzerine kıvamlaştırıcı eklenmiştir.

Tablo 4.12. Evapore Edilmiş/Edilmemiş Kıvamlaştırıcıların Viskozite Değerleri (cP)

Kıvamlaştırıcı İşlem	F1	H1	G4	B2	F2	G2	F3	B4
Evaporasyondan Önce	114	44,5	2208	1308	377,9	2843	901,1	-
Evaporasyondan Sonra Yüzey Aktif Madde eklenmiş	673,5	2064	1356	1920	1404	2775	1700	3503
Evaporasyondan Sonra Yüzey Aktif Madde eklenmemiş	578,1	1402,9	1152	2855	657,5	3010	2148	1728

Sentez sonrası karışım içerisinde bulunan dearomatize hidrokarbon ve su evaporasyon ile uçurulmaktadır. Bu çalışmanın endüstriye yönelik bir çalışma olması sebebiyle, üretim prosesinin daha kısa tutulması için evaporasyon adımının atlanmasının viskoziteler üzerine etkisi incelenmiştir. Evapore edilmemiş kıvamlaştırıcı örnekleri ile evapore edilmiş kıvamlaştırıcılar kıyaslandığında, viskoziteleri arasında çok belirgin bir farkın olmadığı saptanmıştır. Evapora edilmemiş örneklerin konsantrasyonlarının daha düşük olması sebebiyle viskozitede ciddi bir düşüşün olabileceği beklenmiş fakat viskozitelerde ciddi bir düşüşün olmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, müşteri talebine bağlı olarak kıvamlaştırıcıların evapore edilmeden kullanılabilmesinin önünü açmıştır.

4.3. Elektrolit dayanımı:

Sentetik kıvamlaştırıcıların elektrolitlere hassas olduğu bilinmektedir. Bir elektrolitin varlığı viskozitede düşmeye sebep olur. Fakat bu hassasiyet değişkendir, kullanılan sentetik kıvamlaştırıcıya bağlıdır. Bununla birlikte, elektrolite duyarlı bir kıvamlaştırıcı varlığında, elektrolit içermeyen boyar maddeler kullanılabilir. Bu bağlamda sert sular da baskı patı oluşturma aşamasında kullanılmamalıdır. Baskı esnasında elektrolit varlığı önlenemez durumda ise, örneğin boyar maddenin bir asit boya olduğu durumda, istenilen viskoziteye ulaşmak için elektrolit yokluğunda kullanılan miktardan daha fazla miktarda sentetik kıvamlaştırıcı kullanılması gerekecektir (100). Böyle bir durum baskı maliyetini arttıracaktır. Bu sebeple geliştirilen kıvamlaştırıcıların elektrolit dayanımları son derece önemlidir.

Kıvamlaştırıcıların elektrolit dayanımlarının belirlenmesi amacıyla yüksek viskozite kazandıran üç örnek üzerinde, ticari ürün ile karşılaştırmalı testler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.13. Amonyak Varlığında Viskoziteye Elektrolit Etkisi

Kıvamlaştırıcı kodu	Sodyum Sülfat Miktarı
G1	% 0,156
D6	% 0,049
B4	% 0,493
Ticari Kıvamlaştırıcı	% 0,079

Tablo 4.14. Yüzey Aktif Madde Varlığında Viskoziteye Elektrolit Etkisi

Kıvamlaştırıcı kodu	Sodyum Sülfat Miktarı
G1	% 0,0785
D6	% 0,0394
B4	% 0,593
Ticari Kıvamlaştırıcı	% 0,0298

Sonuçlar incelendiğinde, G1, D6 ve B4 kodlu geliştirilmiş kıvamlaştırıcıların elektrolit dayanımlarının ticari kıvamlaştırıcının elektrolit dayanımından çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Hem elektrolit varlığında, hem de yüzey aktif madde varlığında gerçekleştirilmiş çalışmalarda en üstün performansı B4 kolu örnek sergilemiştir.

4.4. Baskı Performansları

4.4.1. Parlaklık analizleri

Baskı yapılan numunelerin yüzey parlaklık ölçümleri BYK Gardner micro-TRI-gloss Marka parlaklık ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 20, 60 ve 85° de, baskılı kumaşların 5 ayrı noktasından yapılmıştır. Parlaklık ölçme cihazı her ölçümün öncesinde kalibre edilmiştir. Kalibrasyonlar, düzgün bir yüzeye sahip siyah cam üzerinde yapılmıştır. 60°’de parlaklık ön ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu ön ölçümün ardından esas ölçüm açısı olan açı belirlenmiş ve değerlendirmeler bu açı üzerinden yapılmıştır. Esas ölçümden elde edilen veriler yüzeyleri mat, yarı mat, yarı parlak, parlak ve çok parlak olarak sınıflandırmada kullanılmaktadır. Esas açının bulunmasında Tablo 4.15’deki değerler kullanılmaktadır.

Tablo 4.15. Esas Ölçüm Açısının Belirlenmesi İçin Kullanılan Kontrol Tablosu

Ön ölçüm açısı	Parlaklık değeri	Asıl ölçüm açısı
60°	< 10	85°
60°	10 – 70 Aralığında	60°
60°	> 70	20°

Tablo 4.16. Parlaklık Analiz Sonuçları

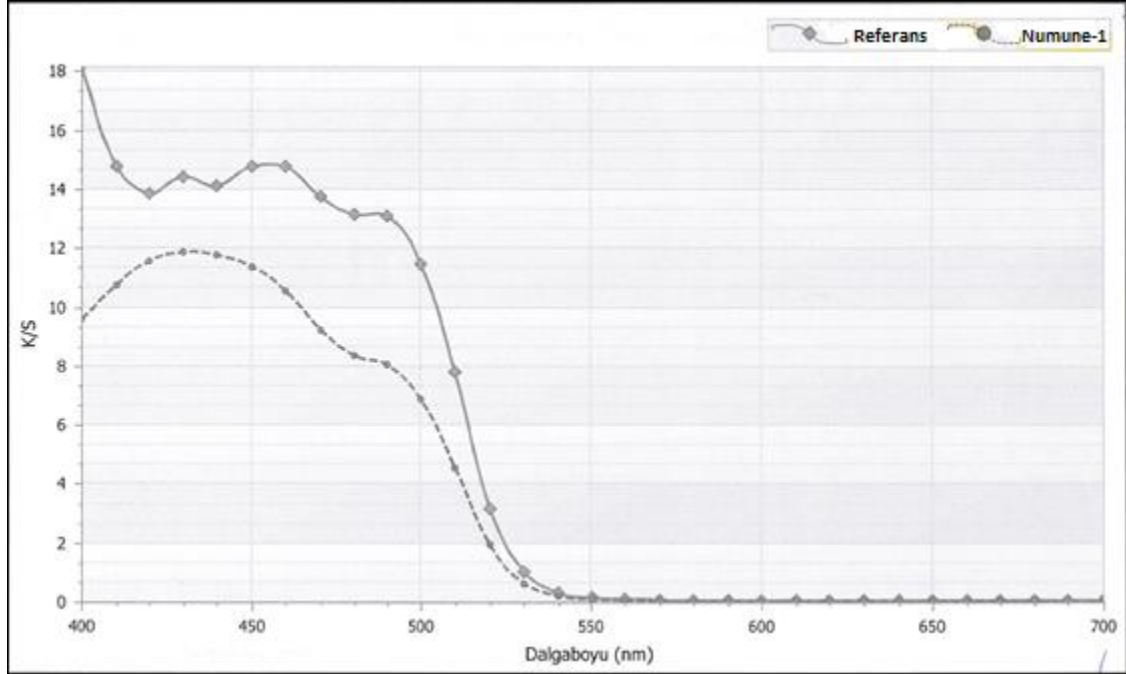
ÖRNEK	20°	60°	85°
Referans	0,7	1,7	0,8
1	0,8	2,0	1,0
2	0,7	1,7	0,8
3	0,9	2,0	1,0
4	0,7	1,7	0,7
5	0,7	1,7	0,8
6	0,8	2,0	1,0
7	0,7	1,7	0,8
8	0,7	1,6	0,7
9	0,9	2,3	1,0
10	0,8	2,0	1,0

Veriler incelendiğinde, 60° açı ile yapılmış ölçümlerin sonuçlarının 10'dan küçük olduğu görülmüştür. “Esas ölçüm açısı belirlenmesi için kullanılan kontrol tablosu” (Tablo 4.15.) na göre asıl ölçüm açısı 85° olarak belirlenmiş ve değerlendirme bu açıdan elde edilen sonuçlara göre yapılmıştır.

Ticari kıvamlaştırıcının kullanıldığı baskı patı ile baskısı yapılmış Referans kumaşın 85° açıdaki parlaklık sonucu 0,8 olduğu görülmüştür. Geliştirilmiş kıvamlaştırıcılar ile hazırlanan baskılı kumaşlar analiz edildiğinde 4 ve 9 numaralı iki örneğin daha düşük performans sergilediği, diğer örneklerin ise referans kumaş ile benzer veya daha üstün performanslar sergilediği tespit edilmiştir.

4.4.2. Renk kuvveti ve % Reflektans değerlerinin tespiti:

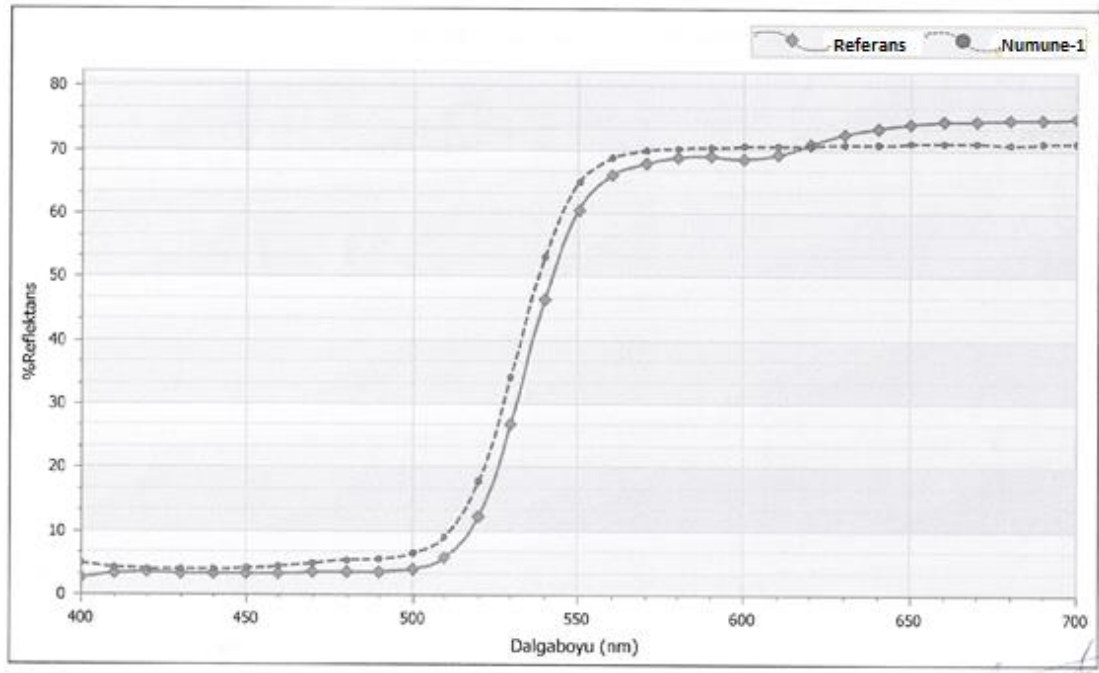
Numune 1:



Şekil 4.10. Referans ve Numune 1 K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.17. Referans ve Numune Kumaşın Ölçülen Renk Kuvveti (K/S) Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	9,5722
450	14,73917	11,36593
500	11,45791	6,89344
550	0,12843	0,09560
600	0,07141	0,06142
650	0,04526	0,05918
700	0,04194	0,05859



Şekil 4.11. Referans ve Numune 1 % Reflektans – Dalgaboyu Grafiği

Tablo 4.18. Numune 1 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

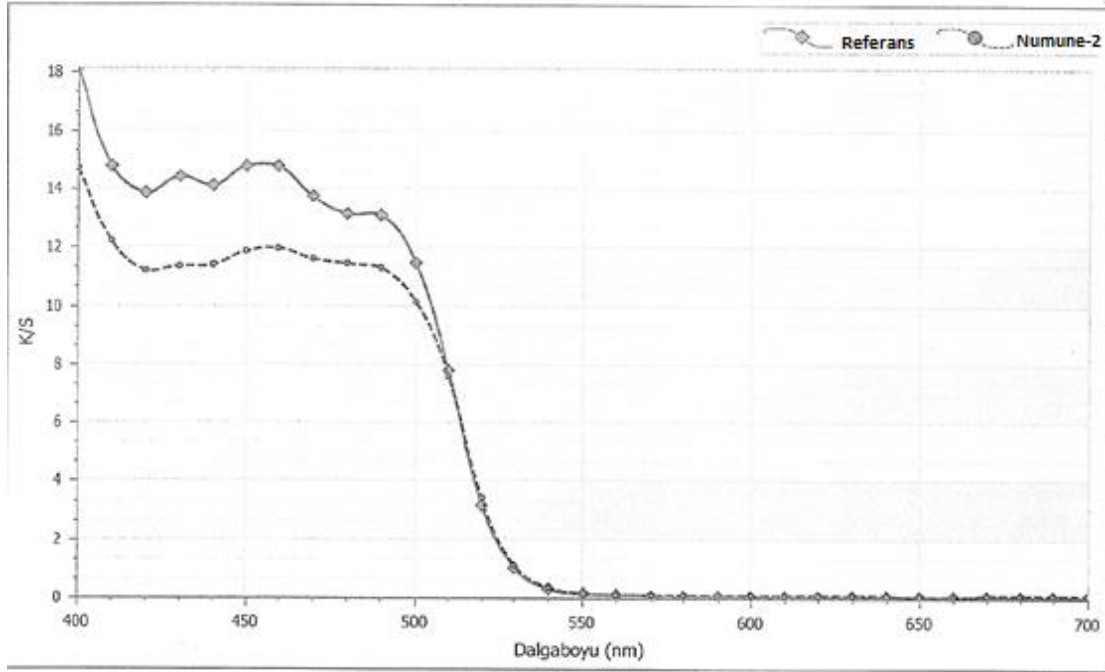
Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	4,74
450	3,18	4,05
500	4,02	6,36
550	60,56	64,80
600	68,68	70,56
650	74,10	71,01
700	74,93	71,13

Renk spektrofotometresi ile yapılan analizlerde cihaz, renk değerleri dışında % R (reflektans) değerlerini belirlemiş ve yazılımı sayesinde renk kuvveti K/S değerleri otomatik olarak hesaplanmıştır. Cihazdan okunan K/S değerleri doğrudan kullanılmış, cihazın verdiği değerler dışında herhangi bir hesaplama yapılmamıştır. Bu çalışmanın endüstriyel bir çalışma olması dolayısıyla sentezler ve analizler sanayinin koşulları göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir.

Her bir numunenin K/S değerleri ile referans kumaşın K/S değerlerinin karşılaştırmalı hesaplaması sonucu bağıl renk verimlilik sonuçları elde edilmiştir. Bağıl renk verim değerleri hesaplanırken referans kumaşın maksimum K/S değerinin elde edildiği dalga boyu belirlenmiş, numune ve referans kumaş için bu dalga boyundaki K/S değerleri karşılaştırılarak bağıl renk verimlilik değerleri hesaplanmıştır. Cihazın yazılımı sayesinde vermiş olduğu bağıl renk verimlilik değerleri TÜBİTAK-BUTAL'ın sunmuş olduğu raporda verilmiştir.

Grafikler incelendiğinde K/S değerlerinin Referans kumaş için 420 - 440, 450 - 470 ile 480 - 500 nm aralıklarında, 1 numaralı numune için 420 – 450 ve 480 – 500 nm aralıklarında maksimum değere ulaştığı gözlenmektedir. Referans kumaşın ulaşılmış olduğu maksimum K/S değeri 400 nm'de 18,17014 iken, 1 numaralı numune kumaşın ulaşılmış olduğu maksimum K/S değeri 430 nm'de 11,87292'dir (Şekil 4.10.). Maksimum elde edilen K/S değerleri karşılaştırıldığında referans kumaşın daha yüksek renk verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Bağıl renk verimlilik değerlendirmesi için 1 numaralı numunenin 400 nm'deki K/S değeri olan 9,5722 kullanılmış, yapılan hesaplama sonucunda bağıl renk verimliliği % 52,68 olarak bulunmuştur.

Numune 2:

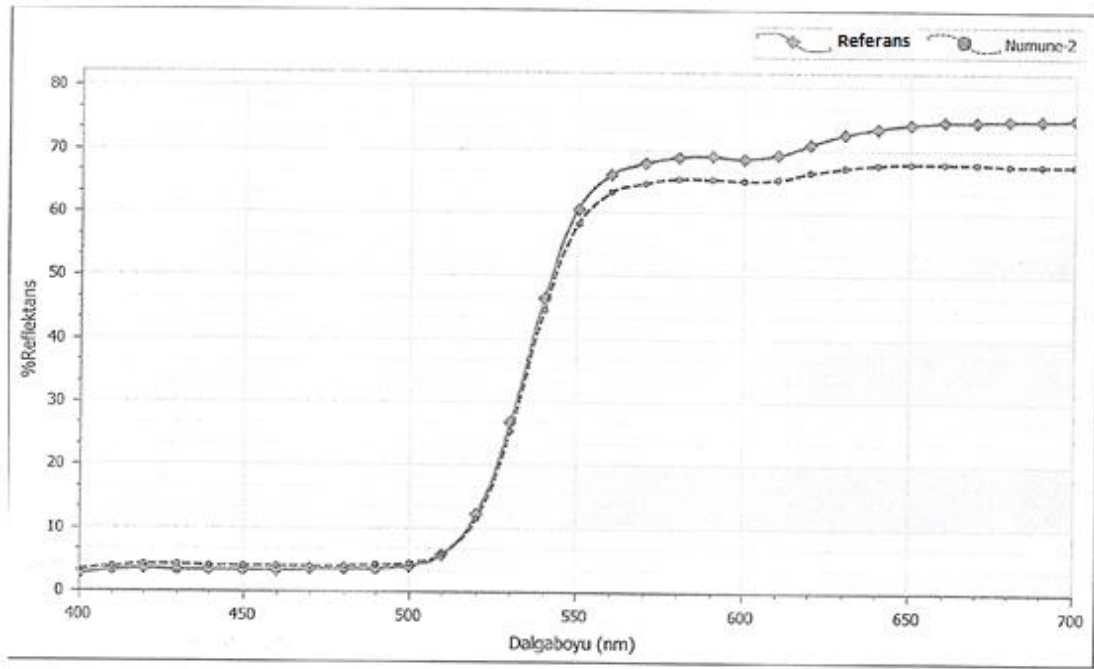


Şekil 4.12. Referans ve Numune 2 K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.19. Referans ve Numune Kumaşın Ölçülen Renk Kuvveti (K/S) Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	14,68993
450	14,73917	11,87292
500	11,45791	10,13361
550	0,12843	0,15020
600	0,07141	0,09287
650	0,04526	0,07599
700	0,04194	0,07717

Grafikler incelendiğinde K/S değerlerinin 2 numaralı numune için 400, 410 ve 460 nm’lerde maksimum değere ulaştığı gözlenmektedir. En yüksek renk kuvveti, referans kumaş ile benzer şekilde 400 nm’de elde edilmiştir. Referans kumaşın ulaştığı maksimum K/S değeri 18,17014, 2 numaralı numune kumaşın ulaştığı maksimum K/S değeri 14,68993’dür (Şekil 4.12.).



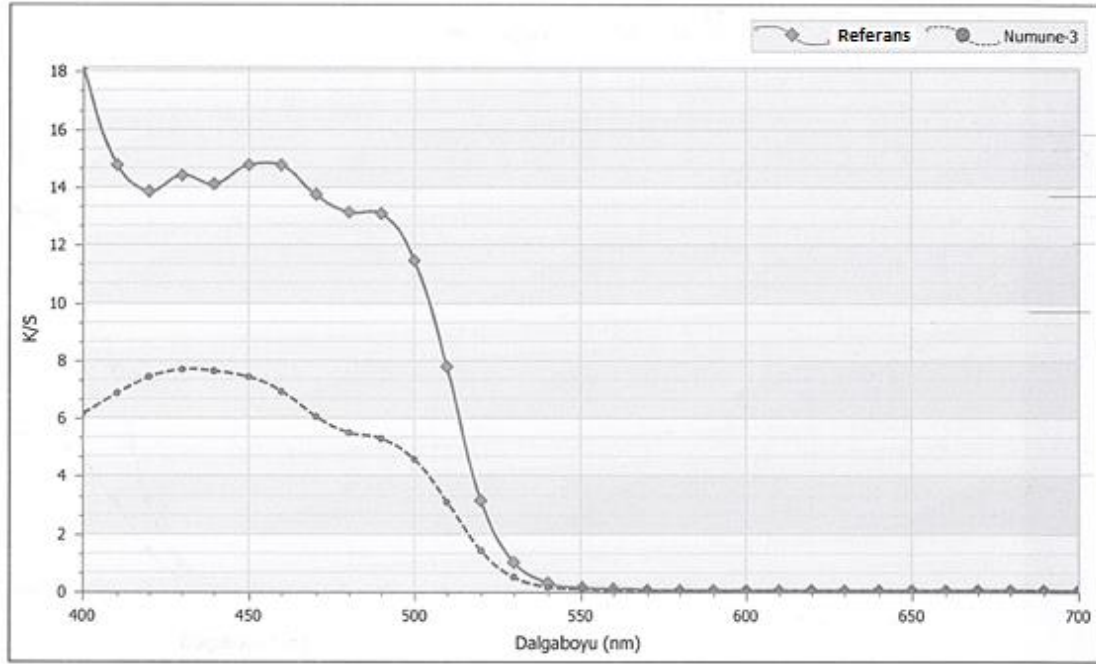
Şekil 4.13. Referans ve Numune 2 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.20. Numune 2 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	3,19
450	3,18	3,89
500	4,02	4,50
550	60,56	58,19
600	68,68	65,20
650	74,10	67,88
700	74,93	67,68

Referans kumaş ile 2 numaralı numunenin K/S değerleri karşılaştırıldığında referans kumaşın daha yüksek renk kuvveti sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca raporda bağlı renk veriminin % 80,85 olarak hesaplandığı belirtilmektedir.

Numune 3:

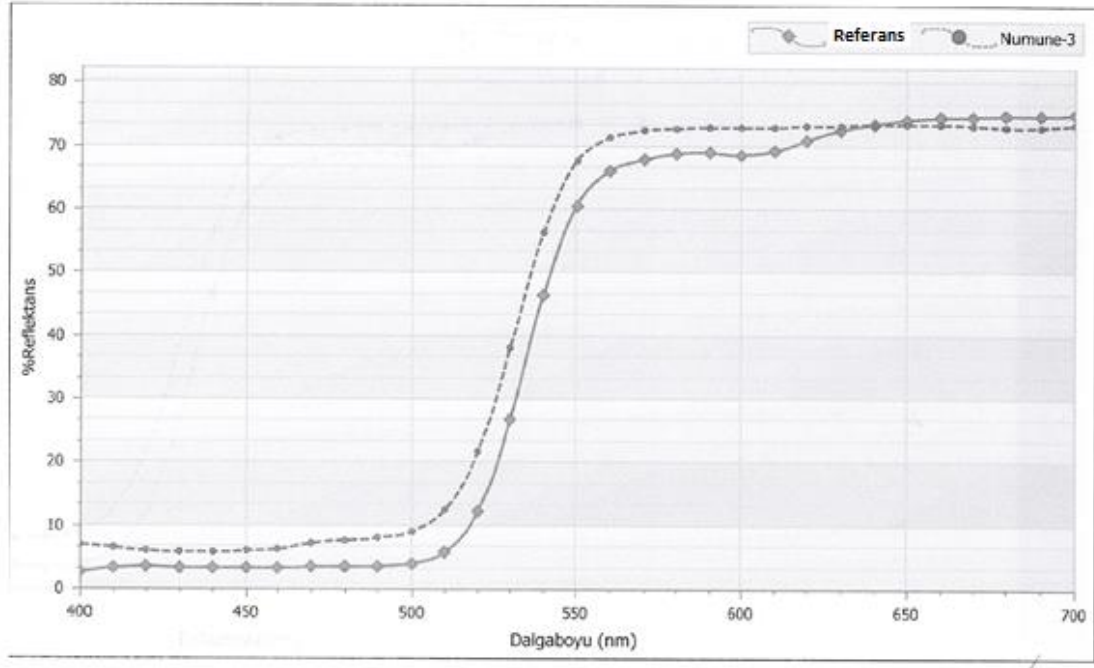


Şekil 4.14. Referans ve Numune 3 K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.21. Referans ve Numune Kumaşın Ölçülen Renk Kuvveti (K/S) Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	6,13747
450	14,73917	7,41906
500	11,45791	4,57011
550	0,12843	0,07800
600	0,07141	0,04993
650	0,04526	0,04803
700	0,04194	0,04824

3 numaralı numune ile referans kumaşın K/S – Dalga boyu grafiği incelendiğinde, 3 numaralı numunenin 430 ve 490 nm’de maksimum K/S değerine ulaştığı gözlenmektedir. En yüksek renk kuvveti, referans kumaştan farklı olarak 430 nm’de elde edilmiştir. Referans kumaşın ulaşmış olduğu maksimum K/S değeri 18,17014, 3 numaralı numune kumaşın ulaşmış olduğu maksimum K/S değeri 7,69436’dır (Şekil 4.14.). Grafikten Referans kumaşın daha üstün renk kuvvetine sahip olduğu görülmektedir.



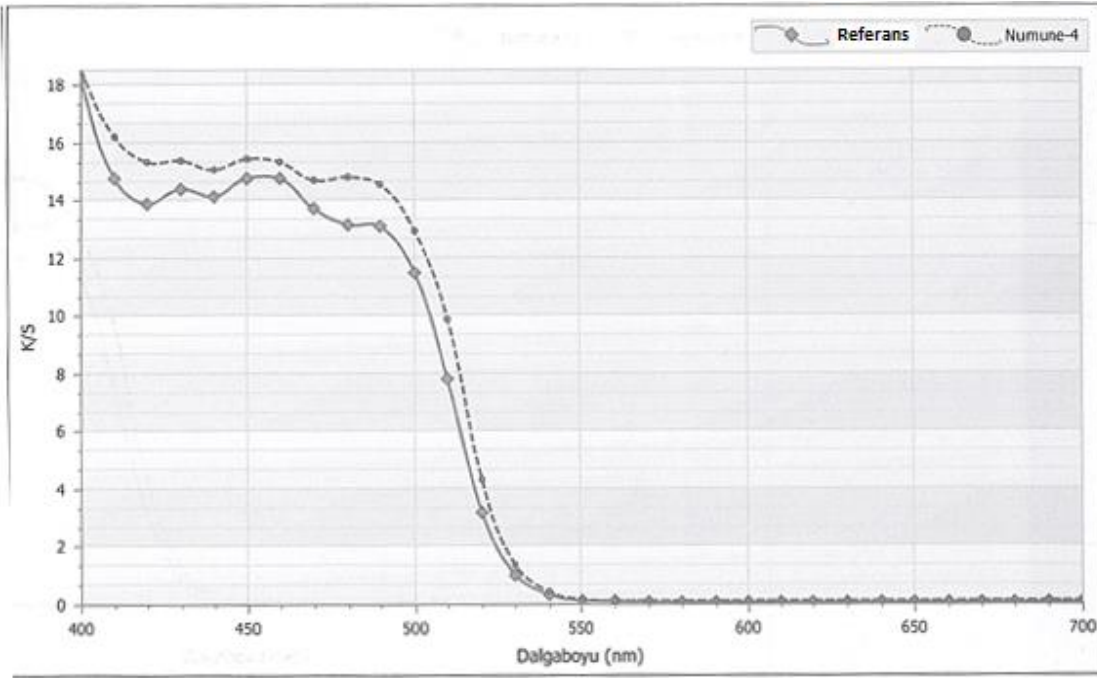
Şekil 4.15. Referans ve Numune 3 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.22. Numune 3 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	7,04
450	3,18	5,96
500	4,02	9,05
550	60,56	67,54
600	68,68	73,00
650	74,10	73,44
700	74,93	73,39

Bağıl renk verimlilik değerlendirmesi için 3 numaralı numunenin 400 nm'deki K/S değeri olan 6,13747 kullanılmış, yapılan hesaplama sonucunda bağıl renk verimliliği %33,678 olarak bulunmuştur.

Numune 4:

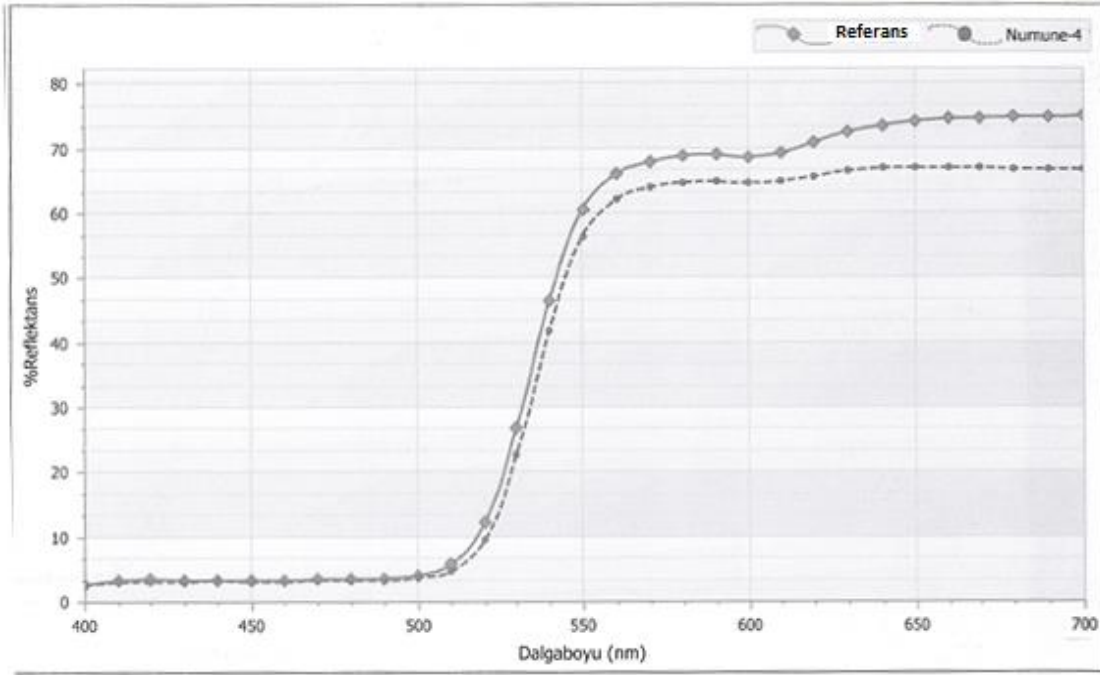


Şekil 4.16. Referans ve Numune 4 K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.23. Numune 4 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	18,54405
450	14,73917	15,40869
500	11,45791	12,94553
550	0,12843	0,16885
600	0,07141	0,09727
650	0,04526	0,08121
700	0,04194	0,08250

4 numaralı numune ile referans kumaşın K/S – Dalga boyu grafiği incelendiğinde, 4 numaralı numunenin 400, 430 ve 460 nm’de maksimum K/S değerine ulaştığı gözlenmektedir. En yüksek renk kuvveti 400 nm’de gözlenmektedir. Referans kumaşın ulaşmış olduğu maksimum K/S değeri 18,17014, 4 numaralı numune kumaşın ulaşmış olduğu maksimum K/S değeri 18,54405’dir. Grafikten de 4 numaralı numune kumaşın referans kumaştan daha üstün renk kuvvetine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.16.).



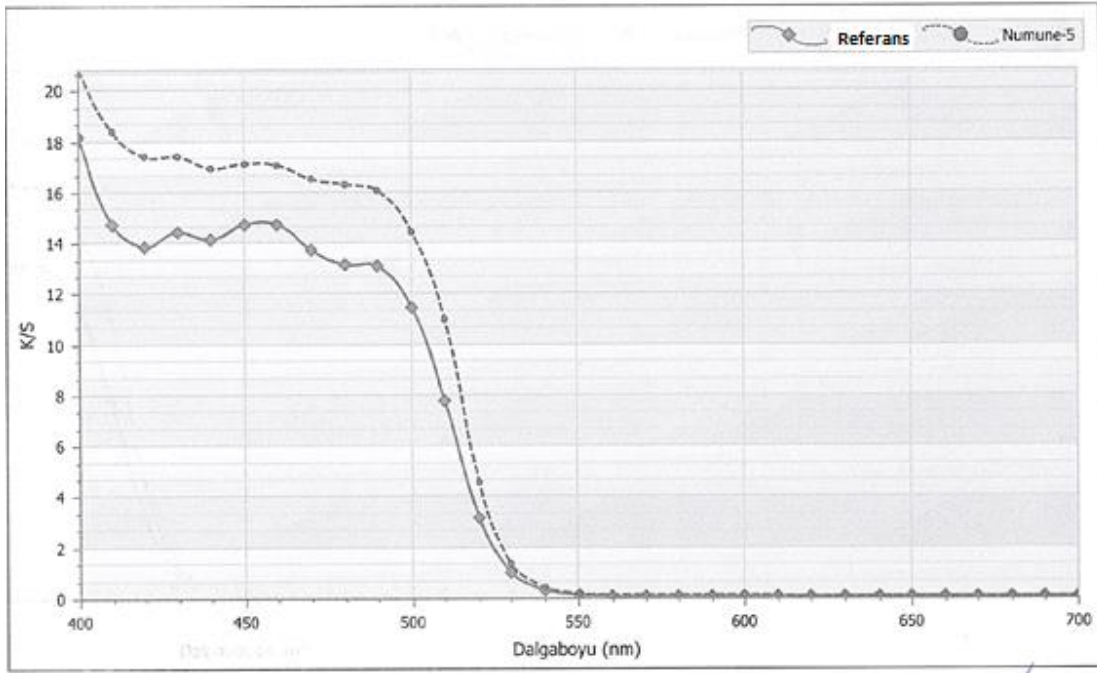
Şekil 4.17. Referans ve Numune 4 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.24. Numune 4 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	2,56
450	3,18	3,05
500	4,02	3,59
550	60,56	56,37
600	68,68	64,56
650	74,10	67,01
700	74,93	66,80

4 numaralı numune ile referans numunenin karşılaştırmalı bağıl renk değerlendirmesi 400 nm'deki maksimum K/S değerleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. Hesaplama sonucunda bağıl renk verimliliği %102,06 olarak bulunmuştur. Bu değer, 4 numaralı numunenin referans kumaştan daha üstün renk performansı sergilediğini göstermektedir.

Numune 5:

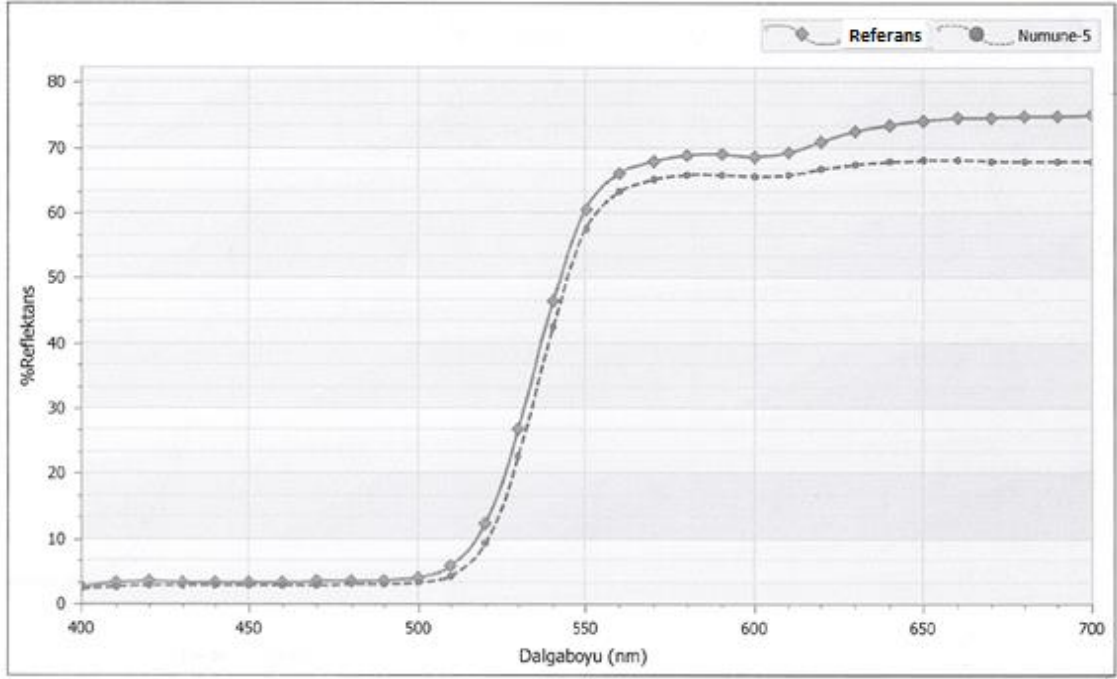


Şekil 4.18. Referans ve Numune 5 K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.25. Numune 5 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	20,84551
450	14,73917	17,12974
500	11,45791	14,44830
550	0,12843	0,15798
600	0,07141	0,09026
650	0,04526	0,07524
700	0,04194	0,07611

5 numaralı numune ile referans kumaşın K/S – Dalga boyu grafiği incelendiğinde, 5 numaralı numunenin 400, 430 ve 450 nm’de maksimum K/S değerine ulaştığı gözlenmektedir. En yüksek renk kuvveti 400 nm’de gözlenmektedir. Referans kumaşın ulaşmış olduğu maksimum K/S değeri 18,17014, 5 numaralı numune kumaşın ulaşmış olduğu maksimum K/S değeri 20,84551’dir. 5 numaralı numune kumaşın referans kumaştan daha üstün renk kuvvetine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.18.).



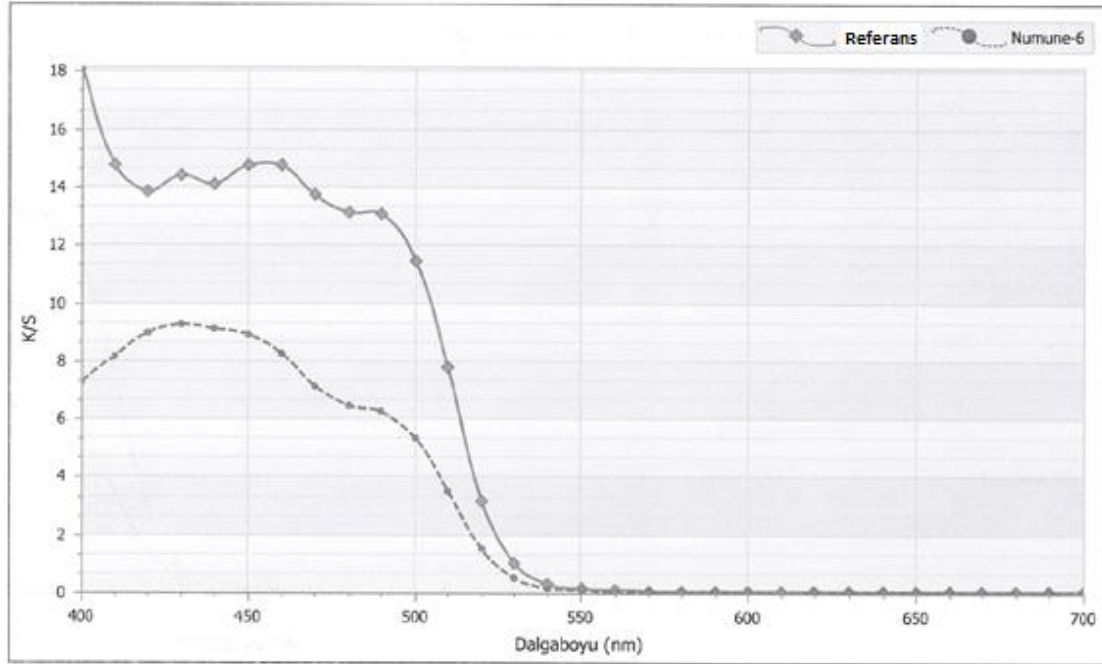
Şekil 4.19. Referans ve Numune 5 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.26. Numune 5 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	2,29
450	3,18	2,76
500	4,02	3,24
550	60,56	57,41
600	68,68	65,59
650	74,10	68,01
700	74,93	67,86

Her iki kumaş için maksimum K/S değerinin elde edildiği 400 nm'deki bağıl renk değerlendirmesi sonucu renk verimliliğinin %114,72 olduğu hesaplanmıştır. Bağıl renk verim değeri de 5 numaralı örneğin daha üstün renk verimine sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

Numune 6:

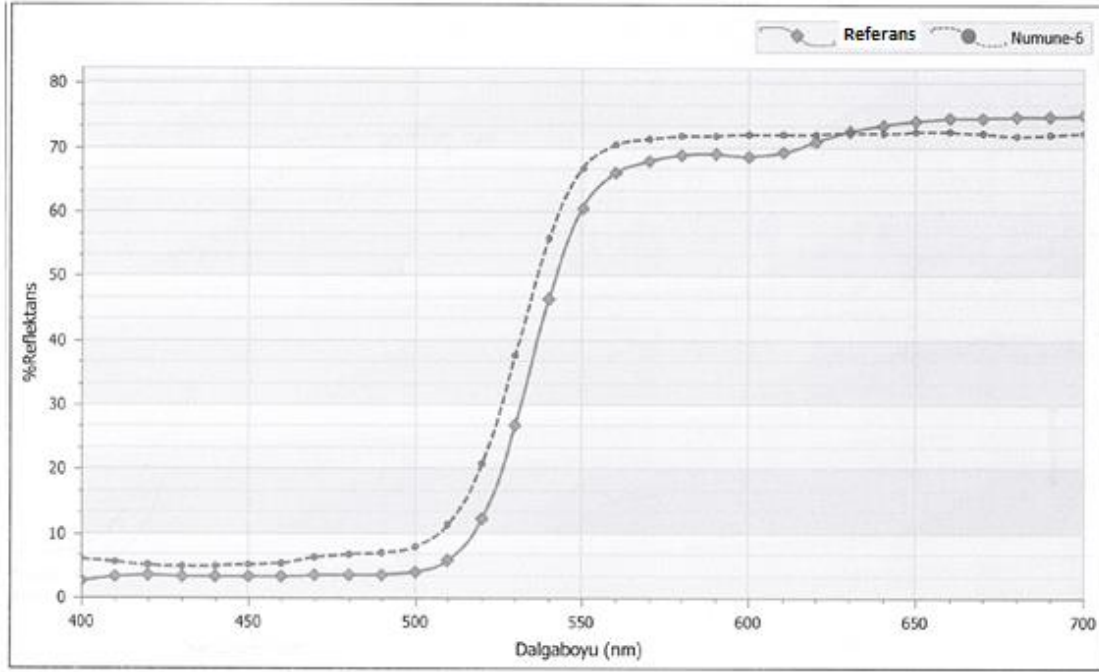


Şekil 4.20. Referans ve Numune 6 K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.27. Numune 6 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	7,29471
450	14,73917	8,90672
500	11,45791	5,32121
550	0,12843	0,08238
600	0,07141	0,05472
650	0,04526	0,05270
700	0,04194	0,05279

6 numaralı örneğe ait K/S – Dalga boyu grafiği incelendiğinde K/S değerinin maksimum olduğu dalga boylarının 430, 450 ve 490 nm olduğu görülmektedir. En yüksek renk verimi ise 430 nm’de elde edilmiştir. 6 numaralı numunenin maksimum K/S değeri 9,24940 olarak ölçülmüştür. Referans kumaş ile kıyaslandığında, referans kumaşın daha yüksek renk kuvvetine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.20.).



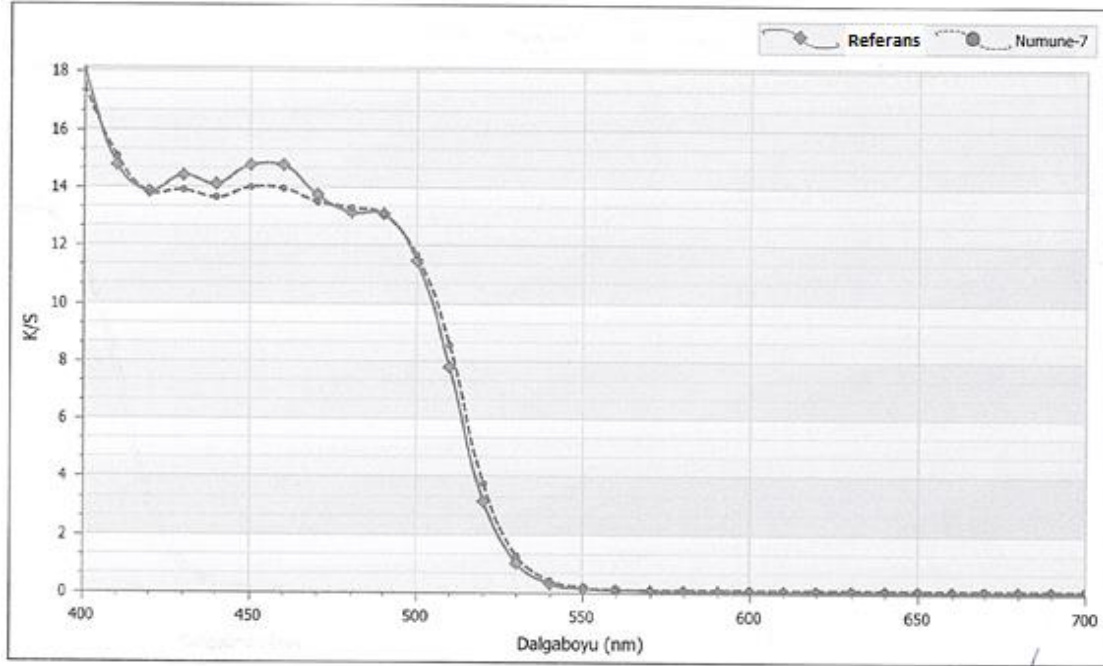
Şekil 4.21. Referans ve Numune 6 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.28. Numune 6 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	6,05
450	3,18	5,06
500	4,02	7,96
550	60,56	66,82
600	68,68	71,94
650	74,10	72,38
700	74,93	72,36

6 numaralı numune ile referans numunenin bağıl renk değerlendirilmesi 400 nm'deki referans kumaşın maksimum K/S değeri üzerinden gerçekleştirilmiştir. Hesaplama sonucunda bağıl renk verimliliği % 40,15 olarak bulunmuştur. Bu değer, referans kumaşın, 6 numaralı numune kumaştan daha üstün renk performansı sergilediğini göstermektedir.

Numune 7:

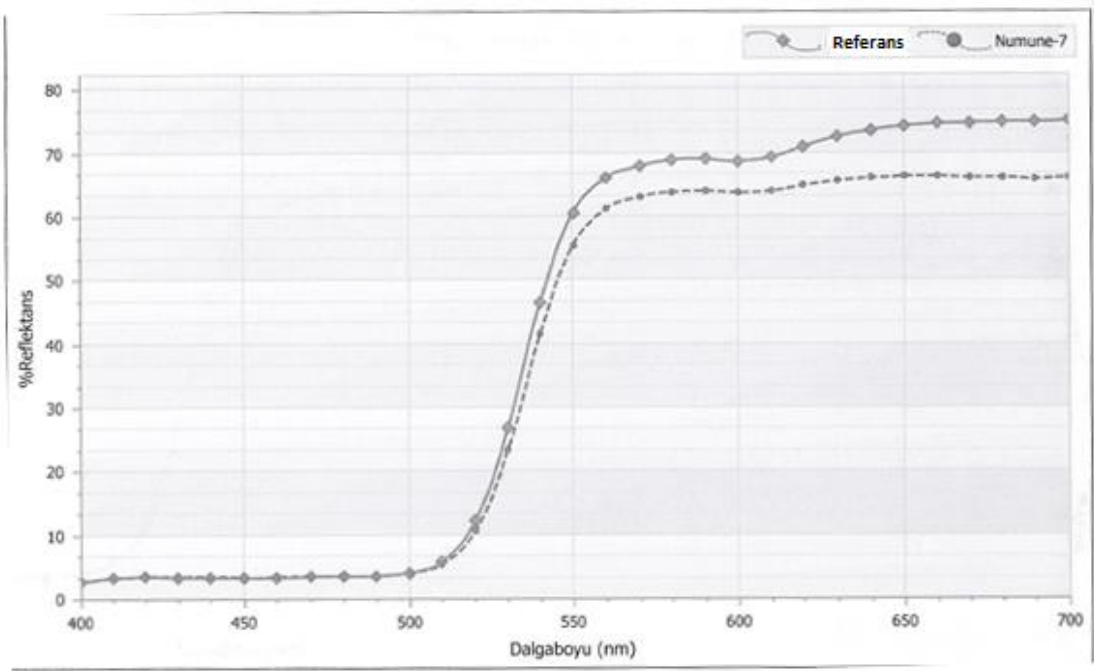


Şekil 4.22. Referans ve Numune 7 K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.29. Numune 7 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	17,53202
450	14,73917	13,98676
500	11,45791	11,64606
550	0,12843	0,18066
600	0,07141	0,10328
650	0,04526	0,08654
700	0,04194	0,08777

7 numaralı numunenin maksimum K/S değerlerini 400, 430 ve 460 nm’de sergilediği grafikten görülmektedir (Şekil 4.22.). 7 numaralı numune en yüksek renk kuvvetini 17,53202 ile 400 nm’de sergilemiştir. Referans kumaş ile kıyaslandığında referans kumaşın daha üstün renk verimine sahip olduğu görülmektedir.



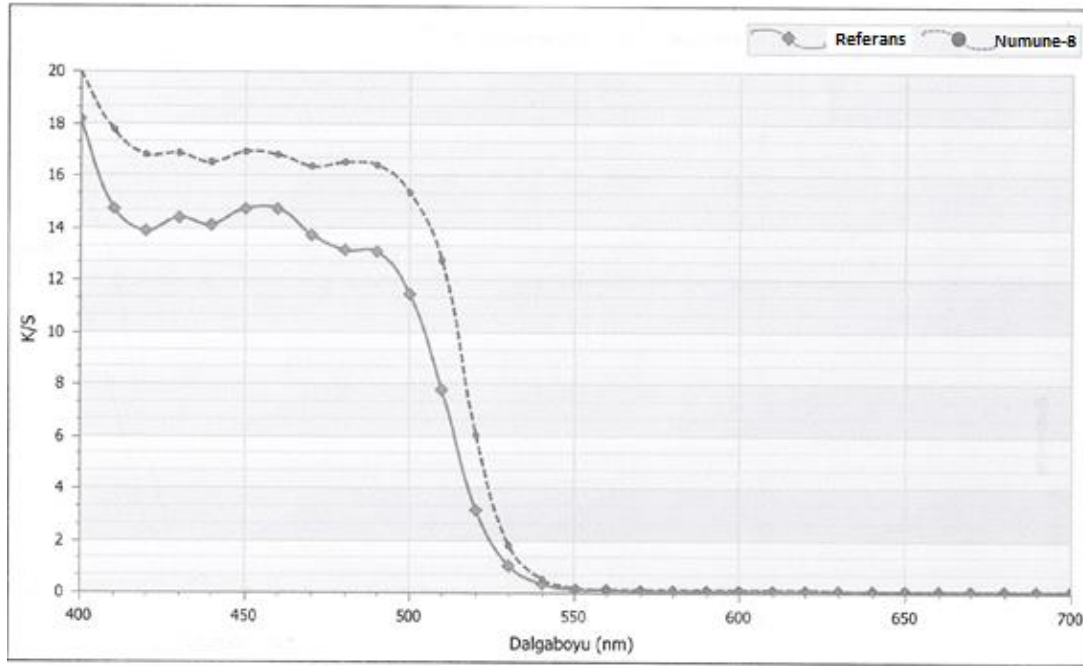
Şekil 4.23. Referans ve Numune 7 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.30. Numune 7 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	2,70
450	3,18	3,34
500	4,02	3,96
550	60,56	55,30
600	68,68	63,72
650	74,10	66,16
700	74,93	65,97

Bağıl renk verimlilik değerlendirmesi en yüksek K/S değerlerinin elde edildiği 400 nm’de yapılmıştır. Referans numuneye göre bağıl renk verimliliği % 96,49 olarak ölçülmüştür. Bu değere göre referans numune renk veriminin 7 numaralı numuneye göre bir miktar daha yüksek olduğu görülmektedir.

Numune 8:

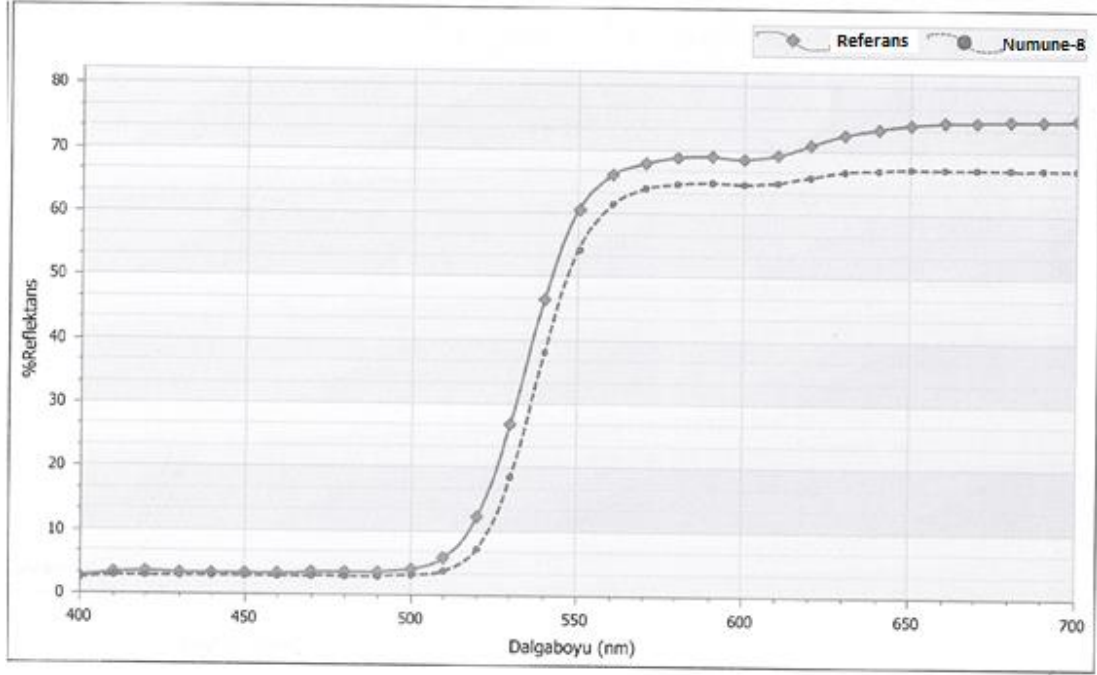


Şekil 4.24. Referans ve Numune 8 K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.31. Numune 8 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	20,02030
450	14,73917	16,93510
500	11,45791	15,35517
550	0,12843	0,19207
600	0,07141	0,09616
650	0,04526	0,07987
700	0,04194	0,08041

8 numaralı numune ile referans kumaşa ait K/S – Dalga boyu grafiği incelendiğinde, 8 numaralı numunenin 400, 430, 450 ve 480 nm’de maksimum K/S değerine ulaştığı gözlenmektedir. En yüksek renk kuvveti 400 nm’de gözlenmektedir (Şekil 4.24.). Referans kumaşın ulaşmış olduğu maksimum K/S değeri 18,17014 iken 8 numaralı numune kumaşın ulaşmış olduğu maksimum K/S değeri 20,0203’dür. 8 numaralı numune kumaşın referans kumaştan oldukça üstün renk kuvvetine sahip olduğu görülmektedir.



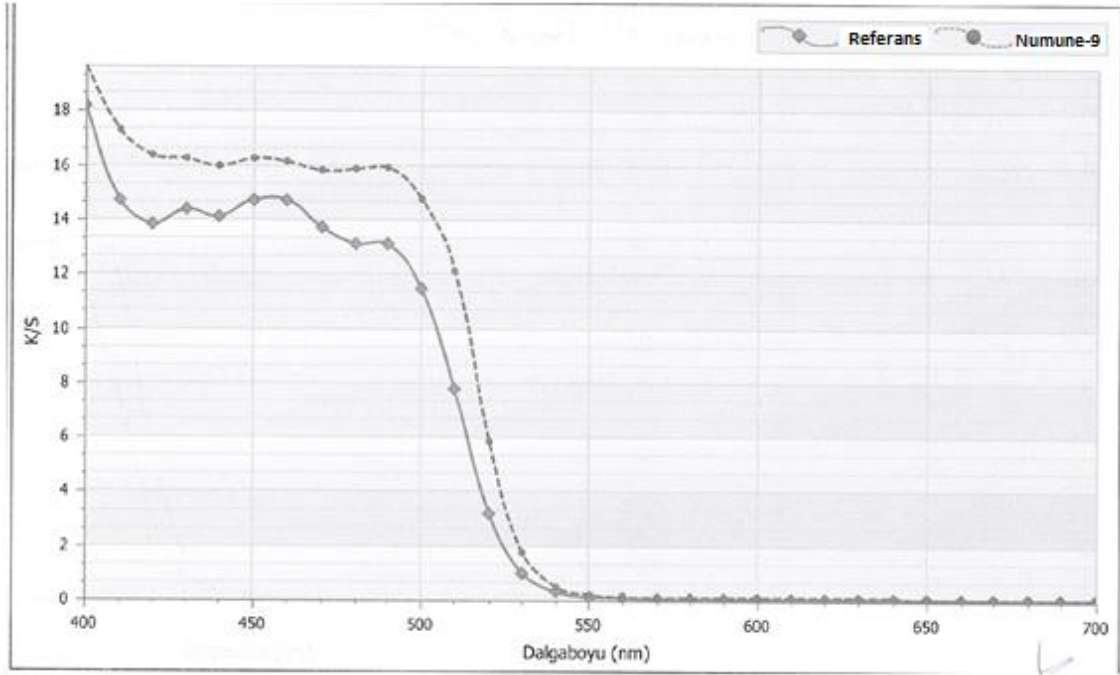
Şekil 4.25. Referans ve Numune 8 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.32. Numune 8 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	2,38
450	3,18	2,79
500	4,02	3,06
550	60,56	54,32
600	68,68	64,72
650	74,10	67,23
700	74,93	67,14

Bağıl renk verimlilik değerlendirmesi hem referans kumaşın hem de 8 numaralı numune kumaşın en yüksek K/S değerlerinin elde edildiği 400 nm’de yapılmıştır. Referans numuneye göre bağıl renk verimliliği % 110,18 olarak ölçülmüştür. Hesaplanan bu değere göre geliştirilmiş kıvamlaştırıcı ile hazırlanan numunenin yüksek renk performansına sahip olduğu görülmektedir.

Numune 9:

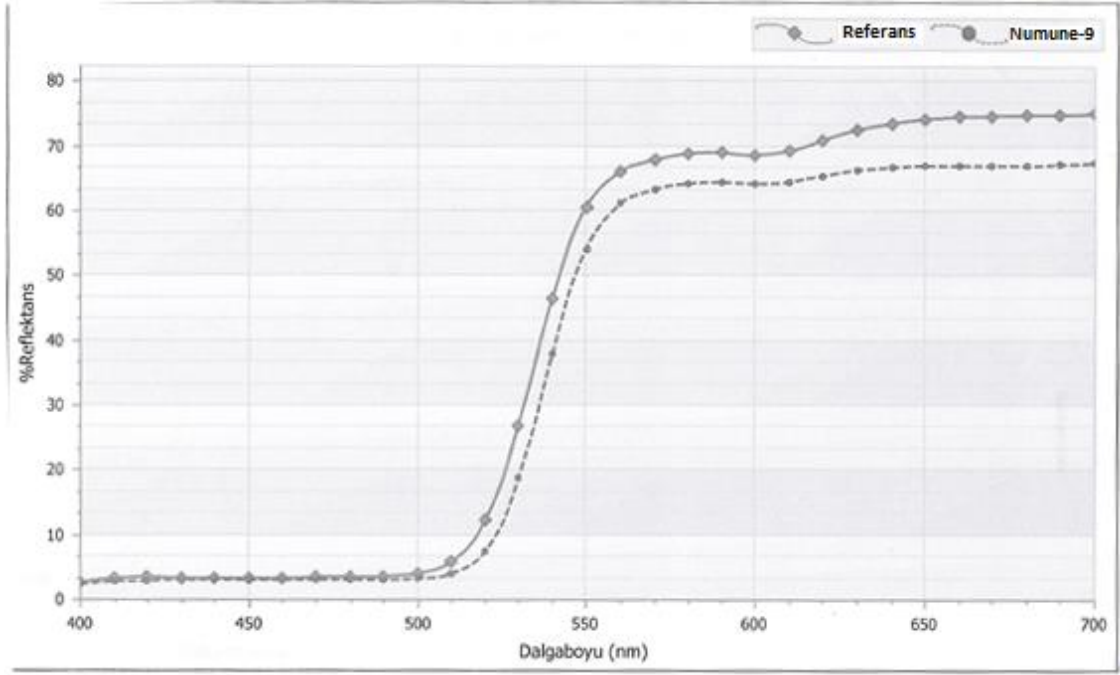


Şekil 4.26. Referans ve Numune 9 K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.33. Numune 9 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	19,67326
450	14,73917	16,25588
500	11,45791	14,78872
550	0,12843	0,19653
600	0,07141	0,09953
650	0,04526	0,08176
700	0,04194	0,07872

K/S – Dalga boyu grafiği incelendiğinde (Şekil 4.26.) 9 numaralı numune kumaşın 400, 430, 450 ve 490 nm’de maksimum K/S değeri verdiği görülmektedir. 19,67326 ile en yüksek K/S değerinin görüldüğü 400 nm’de referans kumaşın K/S değerinin 18,17014 olduğu görülmektedir. Her iki değer karşılaştırıldığında, 9 numaralı örnek daha yüksek renk kuvvetine sahiptir.



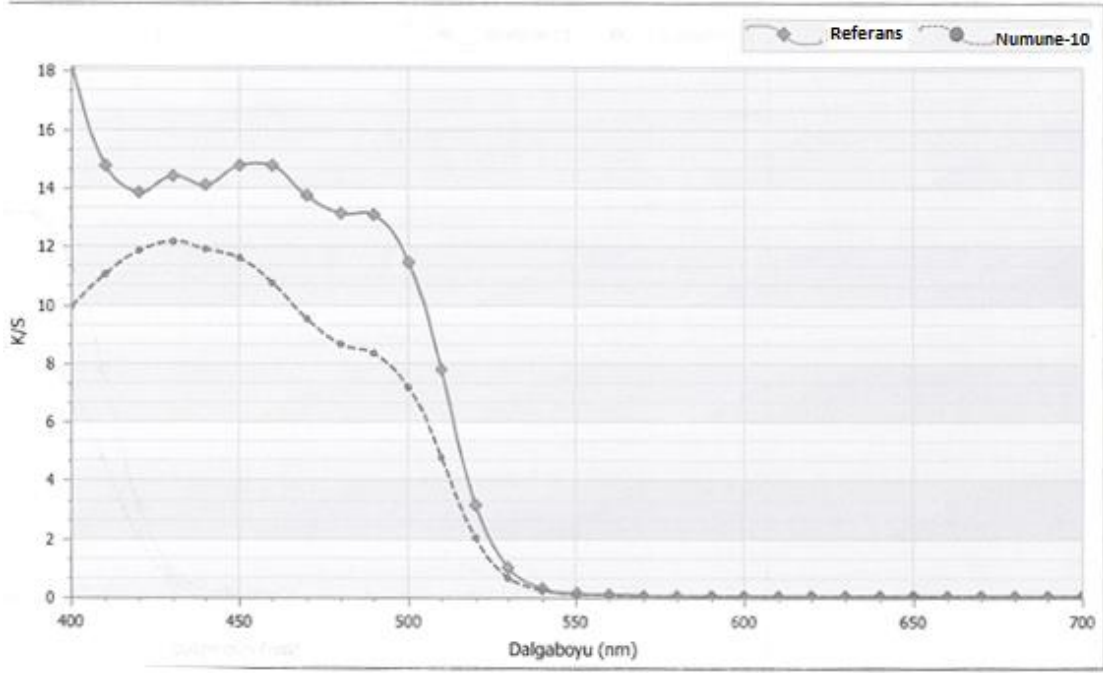
Şekil 4.27. Referans ve Numune 9 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.34. Numune 9 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	2,42
450	3,18	2,90
500	4,02	3,17
550	60,56	53,95
600	68,68	64,24
650	74,10	66,92
700	74,93	67,42

Bağıl renk verimlilik değerlendirmesi en yüksek K/S değerlerinin elde edildiği 400 nm’de yapılmıştır. Referans numuneye göre bağıl renk verimliliği % 108,27 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilmiş kıvamlaştırıcı ile hazırlanan 9 numaralı örneğin ticari kıvamlaştırıcı ile hazırlanan referans numuneden daha yüksek renk performansı sergilediği belirlenmiştir.

Numune 10:

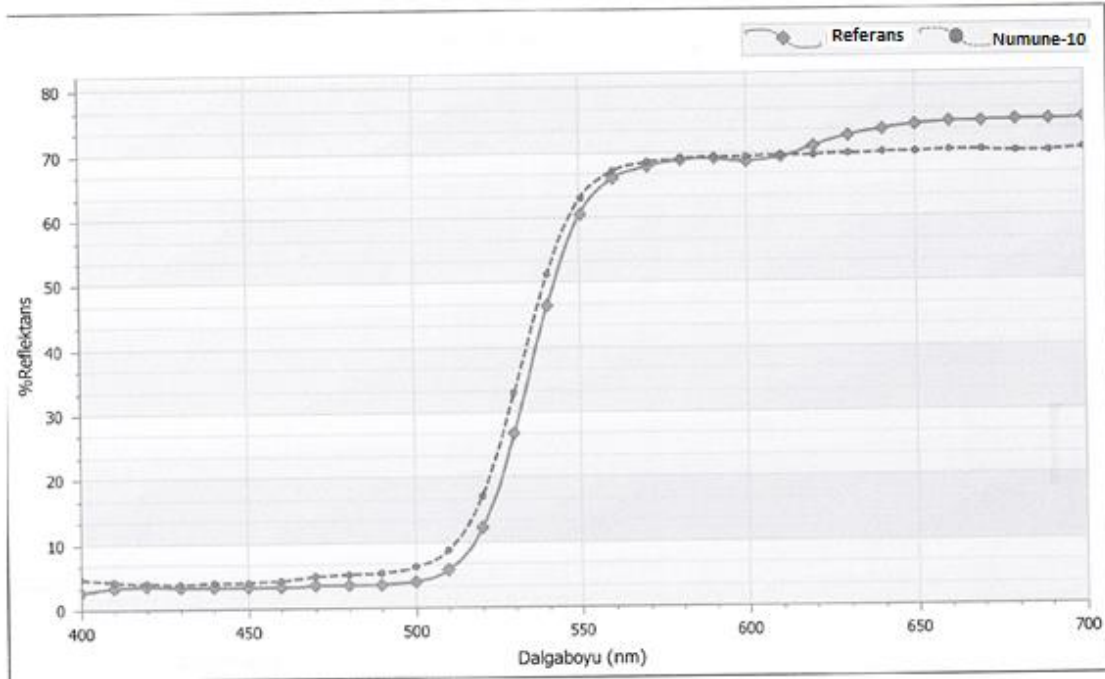


Şekil 4.28. Referans ve Numune 10 K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.35. Numune 10 ve Referans Kumaşın K/S Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	9,93993
450	14,73917	11,58271
500	11,45791	7,18726
550	0,12843	0,10850
600	0,07141	0,06768
650	0,04526	0,06423
700	0,04194	0,06248

10 numaralı numunenin maksimum K/S değerlerini 400, 430 ve 490 nm’de sergilediği grafikten görülmektedir (Şekil 4.28.). En yüksek renk verimini ise 12,17689 ile 430 nm’de sergilemiştir. Referans kumaş ile kıyaslandığında referans kumaşın daha üstün renk kuvvetine sahip olduğu görülmektedir.



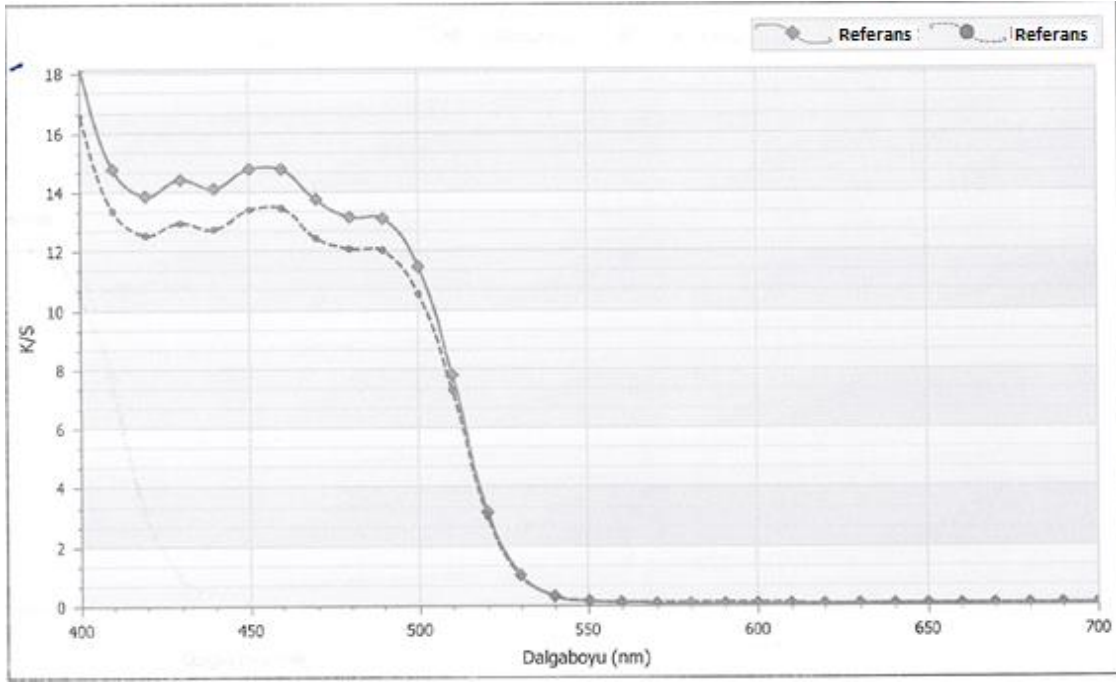
Şekil 4.29. Referans ve Numune 10 % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.36. Numune 10 ve Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	4,58
450	3,18	3,98
500	4,02	6,13
550	60,56	63,02
600	68,68	69,36
650	74,10	70,01
700	74,93	70,35

Bağıl renk verimlilik değerlendirmesi referans kumaşın en yüksek K/S değerlerinin elde edildiği 400 nm’de yapılmıştır. Referans numuneye göre bağıl renk verimliliği % 54,70 olarak ölçülmüştür. Bu değere göre referans numunenin renk performansı numaralı numuneye göre daha üstündür.

Referans numune:

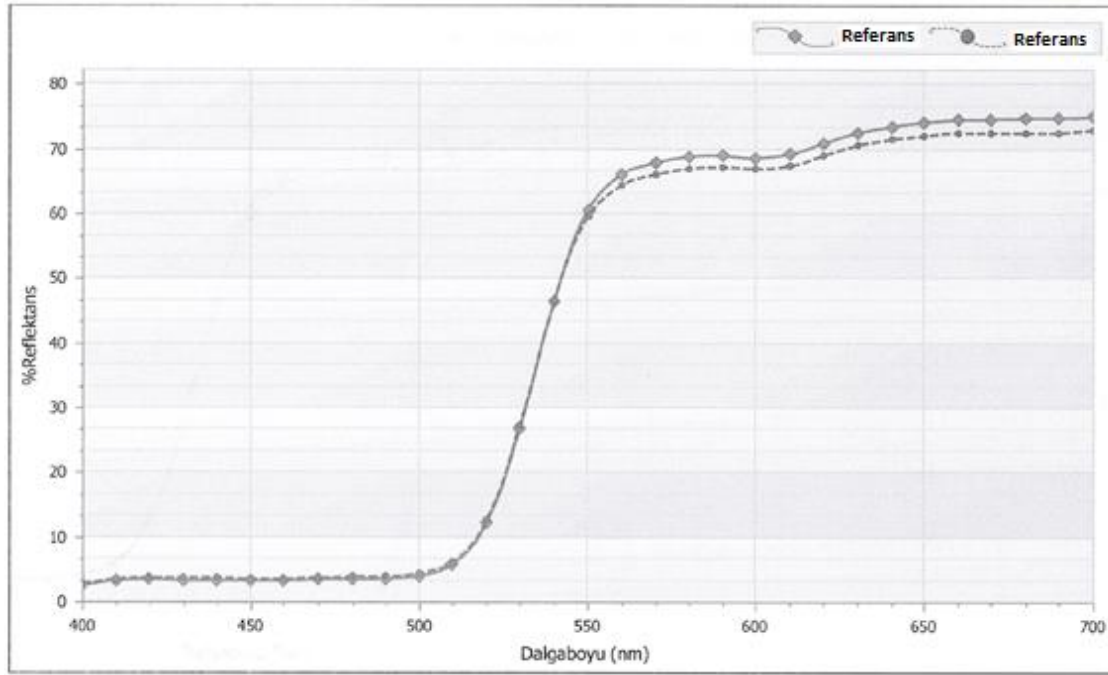


Şekil 4.30. Referans Numune K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.37. Referans Kumaşın K/S Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	18,17014	16,55811
450	14,73917	13,38522
500	11,45791	10,51600
550	0,12843	0,13656
600	0,07141	0,08158
650	0,04526	0,05398
700	0,04194	0,05024

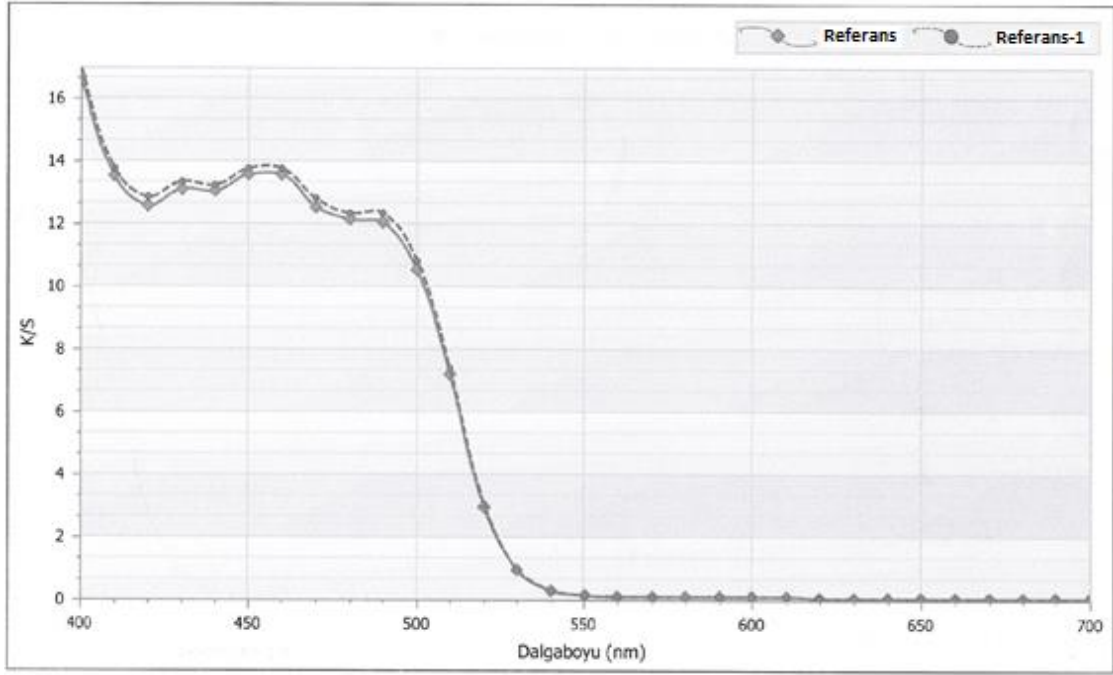
Referans numune, ticari kıvamlaştırıcı kullanılarak hazırlanan patın basılması ile elde edilen kumaş örneğidir. Referans örneğin de kendi içinde iki ayrı noktadan karşılaştırmalı testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.31. Referans Numune % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.38. Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,61	2,85
450	3,18	3,48
500	4,02	4,35
550	60,56	59,64
600	68,68	66,95
650	74,10	72,10
700	74,93	72,93

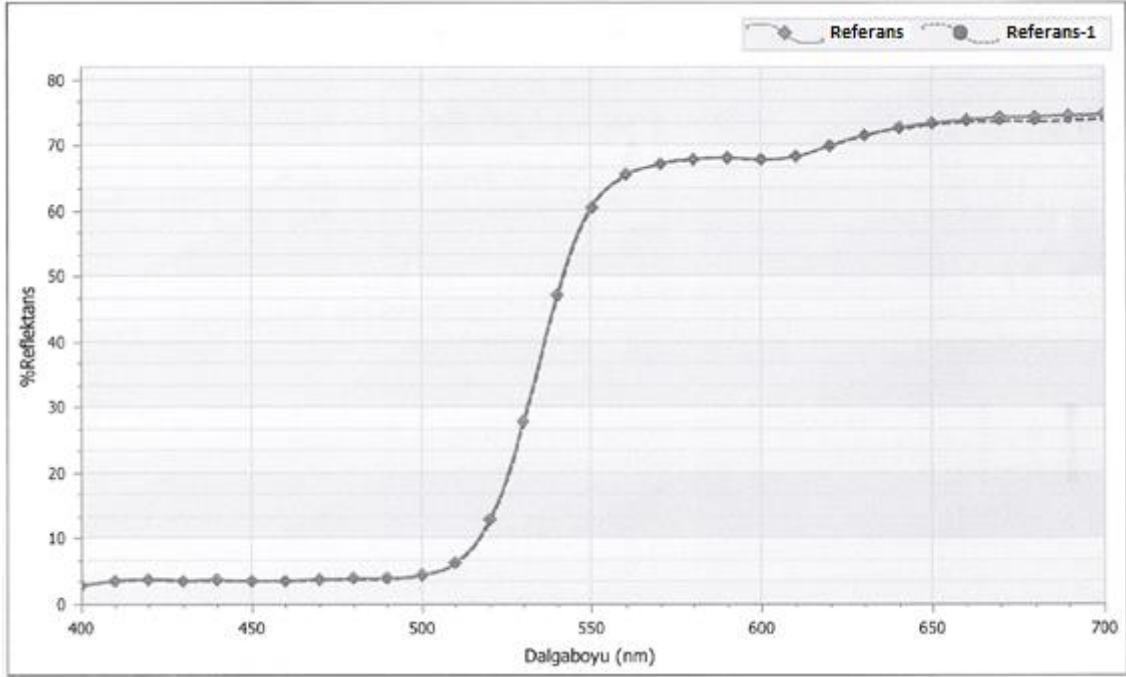


Şekil 4.32. Referans Numune K/S – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.39. Referans Kumaşın K/S Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans K/S	Numune K/S
400	16,68199	16,9951
450	13,55208	13,76621
500	10,51600	10,81365
550	0,12886	0,13069
600	0,07693	0,07705
650	0,04880	0,04993
700	0,04332	0,04584

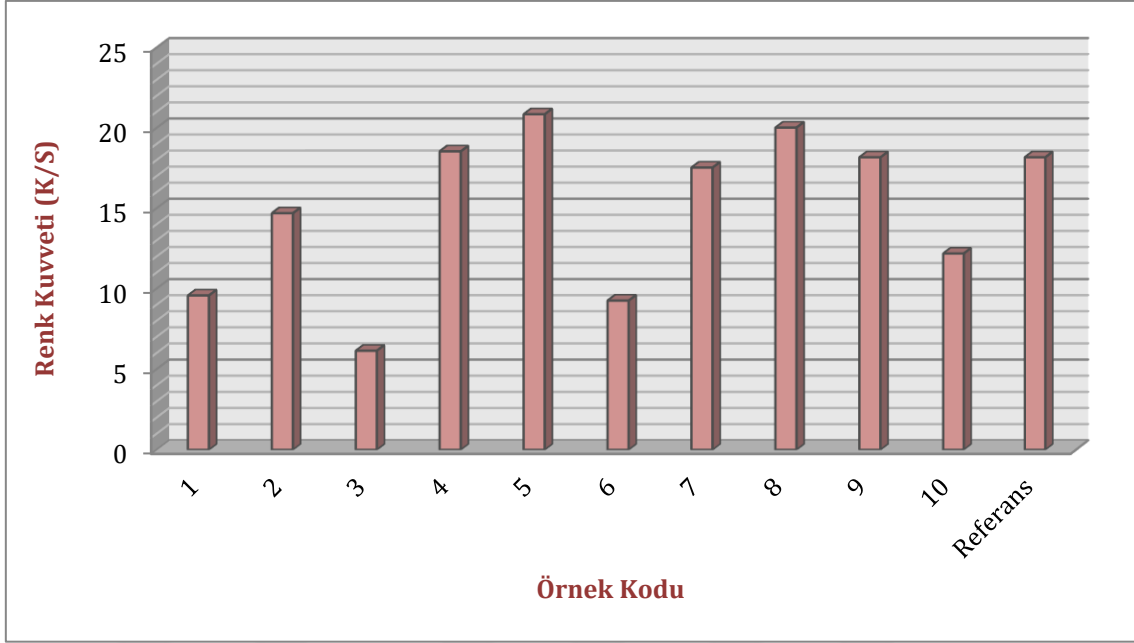
Ayrıca referans kumaş için farklı noktadan ölçüm tekrar edilerek karşılaştırmalı analizi de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.33. Referans Numune % Reflektans – Dalga Boyu Grafiği

Tablo 4.40. Referans Kumaşın Reflektans Değerleri

Dalga Boyu (nm)	Referans %Reflektans	Numune %Reflektans
400	2,83	2,78
450	3,44	3,39
500	4,35	4,24
550	60,51	60,30
600	67,72	67,70
650	73,26	73,00
700	74,58	73,96



Şekil 4.34. Örnekler ve Referans Baskıya Ait Renk Verim Grafiği

Şekil 4.34.'de, örnekler ve referans kumaşa ait K/S değerleri özetlenerek kıyaslanmıştır. Bu grafikten de görüldüğü gibi 4, 5, 8 ve 9'uncu örnekler referans baskıya göre daha üstün renk verimlilik performansı sergilemiştir. İçlerinde en yüksek renk kuvvetinin 5 numaralı örneğe ait olduğu görülmektedir.

4.4.4. Sürtünmeye karşı renk haslığı

Sürtünmeye karşı renk haslığı testi, geliştirilmiş kıvamlaştırıcılar ve ticari kıvamlaştırıcı kullanılarak hazırlanan baskılar TÜBİTAK-BUTAL'a gönderilerek yaptırılmıştır. BUTAL bu testi TS EN ISO 105 X12:2006 standartına göre gerçekleştirmiştir.

Kuru ve yaş sürtme haslığına ait sonuçlar (Tablo 4.41.) incelendiğinde kuru sürtme haslıklarının, geliştirilen kıvamlaştırıcılar ve ticari kıvamlaştırıcılar ile hazırlanan baskılarda aynı yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Yaş sürtme haslıklarında ise farklılıklar göze çarpmaktadır. Referans numunemiz olan ticari kıvamlaştırıcı kullanılarak hazırlanmış Referans baskının'nın yaş sürtme haslığı gri skalada 2 - 3 olarak okunmuştur. Referans'a benzer şekilde Numune 1'in de yaş sürtme haslığı 2 - 3 olarak okunmuşken diğer tüm numunelerin yaş sürtme haslıklarının Referans numuneden daha üstün olduğu belirlenmiştir.

Sonuçlara bakıldığında en üstün performansı, 4 değerinde sürtme haslığına sahip 4, 5 ve 8 numaralı numunelerin gösterdiği, bu numunelerin ardından 3-4 haslık değeri ile 6 ve 9 numaralı numunelerin geldiği görülmektedir. 2, 3, 7 ve 10 numaralı numunelerin 3 haslık değeri ile referans numuneden daha üstün sürtme haslığına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

4.4.5. Işığa karşı renk haslığı

Işığa karşı renk haslığı için örnekler TÜBİTAK-BUTAL Malzeme ve Tekstil Laboratuvarına gönderilmiştir.

Örneklerin ışık haslık sonuçları incelendiğinde (Tablo 4.42), ticari kıvamlaştırıcı ile hazırlanan referans kumaş ile geliştirilmiş kıvamlaştırıcılar ile hazırlanmış kumaşların aynı haslık değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Geliştirilmiş kıvamlaştırıcı ile referans kumaşın ışık haslık performanslarının benzer olduğu elde edilen sonuçlar ile anlaşılmıştır. Analizi yapılan tüm örneklerin “6” değeri ile yüksek haslığa sahip olduğu tespit edilmiştir.

4.4.6. Kontur keskinliği

Kontur keskinliği özellikle hidrofobik sentetik tekstillerde, yüksek polyester içeriğine sahip polyester/pamuklu kumaşlarda gözlemlenen “bleeding” olarak adlandırılan problemi belirlemek ve ortadan kaldırmak için önemlidir (48). Baskının kenarlarından ve köşelerinden herhangi bir yayılmanın olmaması, baskı taslağı dışına taşmanın gerçekleşmemesi, çizgilerin net olması istenmektedir.

Geliştirdiğimiz kıvamlaştırıcılar ile hazırlanan baskılı kumaşların kontur netliğinin değerlendirmesi görsel olarak yapılmıştır. Kullanılan ölçekli desen dışına taşmalar gözle değerlendirilerek 0 ile 2 aralığında sayısal değerler verilmiştir. 0 düşük, 1 orta, 2 yüksek olarak belirlenmiştir.

Sonuçlara bakıldığında (Tablo 4.43.), ticari kıvamlaştırıcı kullanılarak hazırlanmış referans baskılı kumaş ile geliştirilen kıvamlaştırıcılar kullanılarak hazırlanan baskılı kumaşlarda kontur netliğinin son derece iyi olduğu görülmüştür. Baskı patının ölçekli desen dışına çıkmadığı, kenar ve köşelerin keskin hatlara sahip olduğu tespit edilmiştir.

4.4.7. Penetrasyon derecesi

Geliştirilmiş kıvamlaştırıcılar ve ticari kıvamlaştırıcı kullanılarak hazırlanmış baskıların, arka penetrasyon dereceleri görsel olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, 1 ile 5 değerleri arasında değerlendirilmiştir (Tablo 4.44.).

Baskıların arkalarına bakıldığında, baskı patının kumaşın arka yüzüne ne düzeyde penetre olduğu görülebilmektedir. Tablo 4.44.'de özetlendiği gibi, en fazla penetrasyonu 2 ve 4. Numuneler ardından 9 numaralı numune yapmıştır. 1, 5, 8 ve 10. Numunelerin çok az miktarda penetrasyonu bulunurken, 3, 6 ve 7. Numunelerde hemen hemen hiç penetrasyon gözlenmemiştir. Aynı şekilde referans kumaşa da penetrasyon gözlenmemiştir.

4.4.8. Tuşe değerlendirme

Baskılı numunelerin tuşe değerlendirme, kumaşların baskılı kısımlarına dokunarak yapılmıştır. Baskının yumuşaklık derecesi 1-5 arasında puanlanmıştır (101-103).

Tuşeler incelendiğinde (Tablo 4.45.); 1, 2, 3, 5, 6, 7 ve 10 numaralı örneklerin tuşelerinin referans baskılı kumaştan daha güzel bir dokunuş hissi verdiği, 4, 8 ve 9 numaralı örneklerin ise daha sert bir dokunuşa sahip olduğu belirlenmiştir. En iyi dokunuşu ise 6 numaralı örnek hissettirmiştir. Genel anlamda geliştirilmiş kıvamlaştırıcılardan hazırlanan örneklerin tuşelerinin, ticari kıvamlaştırıcı ile hazırlanan referans kumaşa göre daha üstün olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.41. Sürütünmeye Karşı Renk Haslığı Değerleri

	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Numune 6	Numune 7	Numune 8	Numune 9	Numune 10	Referans
Kuru	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Yaş	2-3	3	3	4	4	3-4	3	4	3-4	3	2-3
Değerlendirme	1 – 5 aralığında (9 ölçekli skala) 1 = En düşük haslık değeri, 5 = En yüksek haslık değeri										

Tablo 4.42. Işığa Karşı Renk Haslığı Değerleri

	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Numune 6	Numune 7	Numune 8	Numune 9	Numune 10	Referans
Işık haslığı	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Değerlendirme	1 - 8 aralığında 1 = En zayıf, 8 = En iyi										

Tablo 4.43. Kontur Keskinlik Değerlendirmesi

	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Numune 6	Numune 7	Numune 8	Numune 9	Numune 10	Referans
Kontur Keskinliği	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Değerlendirme	0 = Düşük, 1 = Orta, 2 = Yüksek										

Tablo 4.44. Penetrasyon Derecesi

	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Numune 6	Numune 7	Numune 8	Numune 9	Numune 10	Referans
Penetrasyon	2	4	1	4	2	1	1	2	3	2	1
Değerlendirme	1 – 5 aralığında, 1 = En az penetrasyon 5 = En fazla penetrasyon										

Tablo 4.45. Tuş Değerlendirmesi

	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Numune 6	Numune 7	Numune 8	Numune 9	Numune 10	Referans
Tuşe	4	4	4	2	4	5	4	2	3	4	3
	1 – 5 aralığında, 1 = En zayıf tuşe (sert) 5 = En güçlü tuşe (yumuşak)										

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında akrilik bazlı çapraz bağlı polimerler ters emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak sentezlenmiş, karakterize edilmiş, viskozite ve baskı performansları incelenmiştir. Polimerlerin tekstil baskı sektörüne yönelik kıvamlaştırıcı olarak hizmet etmeleri amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk adımında, akrilik asit ve akrilik asit/akrilamid monomerleri ile ters emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak akrilik bazlı polimerler hazırlanmıştır. Optimum sentez şartlarının belirlenmesi amacıyla sentez parametrelerinin ürün ve reaksiyon gidişatı üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, başlatıcı besleme miktarı/hızı, reaksiyon karıştırma hızı, emülsiyon oluşturma hızı, yüzey aktif madde ve çapraz bağlayıcı miktarı parametrelerinde çeşitlendirme yapılarak, endüstriyel bazda üretime en uygun sentez prosedürü ile viskozite ve baskı performansı yüksek ürünler elde edilmesi hedeflenmiştir.

Akrilik asitin nötralize edilerek çapraz bağlı polimerinin oluşturulması için yürütülen çalışmalarda karıştırma hızı ve başlatıcı besleme hızının reaksiyon gidişatı dolayısıyla ürün üzerine doğrudan etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle başlatıcı besleme miktarı/hızı ve reaksiyon karıştırma parametreleri optimize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 300-500 rpm aralığında reaksiyon karıştırma hızı ve 0,2 – 0,5 ml/dk başlatıcı besleme hızında polimerizasyonun ılımlı koşullarda yürüdüğü, daha uzun degaz süresinde polimerizasyonun daha uzun sürdüğü gözlemlenmiştir. Emülsiyon oluşturma hızı üzerine yapılan çalışmalar; homojenizatör ile yüksek devirde (>2000 rpm) hazırlanan emülsiyonların polimerizasyonu aşamasında tekrarlanabilir sonuçlar vermediğini göstermiştir. 2000 rpm ve daha düşük hızlarda hazırlanan emülsiyonların polimerizasyonları ılımlı koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Farklı yüzey aktif madde miktarları ile hazırlanan emülsiyonların polimerizasyon süreci incelenmiş, yüzey aktif madde miktarının polimerizasyon seyrinde çok etkili olmadığı gözlemlenmiştir.

Akrilik asit / akrilamidin farklı oranlarında gerçekleştirilen çalışmalar, yüksek akrilamid oranlarının polimerizasyonda istenmeyen jelleşme ve topaklanmalara sebep olduğunu göstermiştir. (104)

Ters emülsiyon polimerizasyonunda stabilizatör olarak kullanılan stearil metakrilat / metakrilik asit kopolimerinin hazırlanması esnasında FTIR ile reaksiyon takibi ve reaksiyon sonunda kopolimerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. 1634 cm^{-1} de gözlemlenen metakrilik asit çift bağına ait pik reaksiyonun ilerlemesi ile kaybolmuştur. Ayrıca metakrilik asit ve stearil metakrilat karbonil grubuna ait 1721 ve 1698 cm^{-1} 'de gözlemlenen piklerin 1727 ve 1724 cm^{-1} 'e kayması reaksiyonun başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermektedir.

Akrilik bazlı polimerlerden E1 ve G1 kodlu iki ürünün FTIR spektrumları incelendiğinde karakteristik olarak $1640 - 1650\text{ cm}^{-1}$ bandında çapraz bağlayıcıdan kaynaklanan karboksiamid piki ile $1400 - 1550\text{ cm}^{-1}$ aralığında akrilatın karboksilat grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme pikleri gözlenmiştir.

Farklı akrilik asit-akrilamid oranlarında hazırlanan polimerlerin FTIR spektrumlarında 3200 cm^{-1} 'de gözlemlenen azot hidrojen bağına ait gerilme bandı ile karbonil gruplarını temsil eden piklerin polimer spektrumunda kaymış olması polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Çalışmanın ikinci adımında sentezlenen akrilik bazlı polimerlerin kıvamlaştırıcı özelliğe sahip olup olmadıkları, viskozite analizleri ile belirlenmiştir. Reaksiyon parametrelerinin optimizasyon çalışmaları sonucunda ılımlı yürüyen polimerizasyonlardan elde edilmiş örneklerin genel anlamda üstün viskozite sergilediği saptanmıştır. 10.000 cP ve üzeri viskozite kazandıran polimerden B2 ve B4 kodlu kıvamlaştırıcılar, polimerizasyon öncesi sırasıyla 1400 ve 2000 rpm 'de emülsiyonları oluşturulmuştur (500 rpm reaksiyon karıştırma hızı ve $1,5$ saat degaz süresi). Bu örneklerden B2 kodlu ürün 10078 cP viskozite sağlarken B4 kodlu örnek 15077 cP viskozite kazandırmıştır (%1,6 kıvamlaştırıcı, 10 rpm , 25°C , S64 spindle).

Yüzey aktif madde miktarı etkilerinin karşılaştırıldığı çalışmada ise % 9,5 yüzey aktif madde (monomer miktarı baz alınarak) kullanılarak oluşturulan emülsiyondan hazırlanan polimerin diğer çalışmalara nispeten daha üstün viskozite performansı sergilediği görülmüştür (105).

Çapraz bağlayıcı miktarının polimerler üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalarda, optimum çapraz bağlayıcı miktarının onbinde beş oranında olduğu görülmüştür. Daha

düşük çapraz bağlayıcının kullanıldığı çalışmalarda ise örneklerin oluşturuldukları viskozitelerde düşmenin yaşandığı saptanmıştır (106).

Homojenizatör ile oluşturulan emülsiyonlardan hazırlanan polimerlerin nispeten daha düşük viskoziteler oluşturduğu görülmüştür. Homojenizatör kullanılarak emülsiye edilen ve ardından 500 rpm’de polimerize edilen F2 kodlu ürün 7318 cP viskozite oluştururken, aynı koşullarda 1400 ve 2000 rpm ile emülsiye edilerek polimerize edilen sırasıyla B2 ve B4 kodlu örnekler 10078 ve 15077 cP viskozite sergilemiştir.

Emülsiye oluşturma hızının 1400 rpm’de sabit tutulduğu farklı reaksiyon karıştırma hızlarında yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen polimerlerden G1 kodlu örnek 22015 cP viskozite ile en yüksek performansa sahiptir. Bu örnek 300 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir.

Farklı akrilik asit / akrilamid oranlarında hazırlanan polimerlerden en üstün viskozite performansını H1 ve H4 kodlu çalışmalar sergilemiştir. Bu iki örnek sırasıyla 3:1 ve 4:1 akrilik asit:akrilamid mol oranlarında, iki ayrı tip polimerizasyon üzerinden elde edilmiştir (I. Reaksiyon hızı: 800 rpm, Emülsiye oluşturma hızı: 1400 rpm; II. Reaksiyon hızı: 500 rpm, Emülsiye oluşturma hızı: 2000 rpm).

Geliştirilen polimerlerin NP10 yüzey aktif maddesi haricinde DOWFAX EPM-65 ile stok pat karışımları hazırlanmış ve viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile, tekstil sektöründe yasaklı olan alkil fenollerin yerine kullanılabilecek yüzey aktif maddenin viskozite performansına etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Her iki yüzey aktif madde ile hazırlanan patların sonuçları birbirine yakın çıkmış, DOWFAX EPM-65’in NP10 yerine kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca kıvamlaştırıcıların, sentez sonrası evapore edilmeden kullanılmasına yönelik farklı bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışma ile kıvamlaştırıcıların endüstriyel boyutta üretiminde enerji maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla hazırlanan kıvamlaştırıcıların evapore edilmeden kullanılabilirliği incelenmiştir. Evapore edilmeden ve edildikten sonra yapılan viskozite analizleri doğrultusunda çok yüksek bir düşüşün yaşanmadığı viskoziteler, kıvamlaştırıcıların evapore edilmeden de piyasaya kullanıma sunulabileceğini göstermiştir.

Yapılan elektrolit dayanım testleri, teste tabi örneklerin ticari kıvamlaştırıcıdan daha üstün performansa sahip olduğunu göstermiştir. Sonuçlar ters emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan çapraz bağlı kıvamlaştırıcıların üstün elektrolit dayanımlarını kanıtlanmıştır.

Özellikle, B4 kodlu örneğin Ticari kıvamlaştırıcı haricinde diğer örneklerden de çok daha yüksek elektrolit dayanımına sahip olduğu görülmüştür (107).

Tez çalışmasının üçüncü adımında geliştirilen polimerlerin baskı performansları incelenmiştir. Bakı performansı incelenecek örnekler; viskozite çalışmaları sonucu yüksek viskozite değeri veren ve istenilen fiziksel özellikleri sergileyen (renk, doku, görünüm) polimerler arasından seçilmiştir. Bu çalışmalar kapsamında geliştirilen polimerlerin baskı patları hazırlanmıştır. İki ayrı firmada patlar ile baskılar yaptırılmış, parlaklık, renk verimlilik, sürtünmeye ve ışığa karşı haslık testleri gerçekleştirilmiş, baskıların kontur keskinlik, penetrasyon ve tuşe değerlendirilmesi yapılmıştır. Parlaklık analizleri sonucu örnekler ve ticari kıvamlaştırıcı ile hazırlanan baskıların genel anlamda benzer sonuçları verdiği görülmüştür. Elde edilen değerlerin 0 ile 10 arasında olması sebebiyle baskıların mat olduğu tespit edilmiştir. 2, 5 ve 7 numaralı örneklerin referans kumaş ile aynı parlaklık değerine sahip olduğu ve 1, 3, 6, 9 ve 10. örneklerin ise referans baskıya nispeten parlak sonuçlar verdiği saptanmıştır.

Hazırlanan her bir baskının renk kuvvetleri belirlenmiştir. Renk verimlerinin belirlenmesi adına, ticari kıvamlaştırıcı kullanılarak hazırlanan baskı referans alınarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Tüm baskı patları aynı formülasyon ile hazırlanmıştır. Yapılan karşılaştırmalar sonucu 4, 5, 8 ve 9 numaralı örnekler olmak üzere 4 ayrı baskılı kumaşın referans kumaştan daha yüksek renk kuvvetine sahip olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen baskılara uygulanan bu analiz sonucunda, geliştirilen 4 kıvamlaştırıcının ticari kıvamlatırıcıdan daha üstün renk performansı sağladığı kanıtlanmıştır.

Baskısı yapılmış kumaş örneklerine sürtünmeye ve ışığa karşı renk haslığı analizleri yaptırılmıştır. Sürtünmeye karşı renk haslığı analizlerinin tüm kuru sürtme haslıklarının aynı yüksek sonucu verdiği yaş sürtme haslıklarında ise farklılıkların olduğu görülmüştür. Referans numunenin yaş sürtme haslığı 2 - 3 olarak değerlendirilmiş, 1 numaralı örnek haricinde diğer tüm örneklerin referans örnekten daha üstün yaş sürtünmeye karşı renk haslığı sergilediği saptanmıştır. En yüksek performansı ise 4, 5 ve 8 örnekler göstermiştir.

İşığa karşı renk haslığı analizinde ise tüm örnek ve referans baskının “6” değeri ile iyi ışık haslığı sonucunu verdiği görülmüştür.

Yapılan inceleme sonucunda, tüm örnek ve referans kumaşın kontur keskinliklerinin çok iyi olduğu görülmüş, herhangi bir yayılma ya da sızmanın (“bleeding”) olmadığı şeklinde değerlendirilmiştir.

Penetrasyonlar karşılaştırıldığında ise Referans baskıda penetrasyonun hemen hemen hiç olmadığı, 3, 6 ve 7. örneklerin de Referans baskıya benzer şekilde penetrasyonlarının bulunmadıkları tespit edilmiştir. 1, 5, 8 ve 10. Örneklerin ise çok az miktarda penetre oldukları gözlenmiştir.

Örneklerin, tuşe yani dokunma hisleri 1 ile 5 arasında numaralandırılarak değerlendirilmiştir. Referans örneğin orta düzeyde bir tuşeye sahip olduğu, 4 ve 8. örneklerin oldukça sert bir dokunuş hissi verdiği tespit edilmiştir. 1, 2, 3, 5, 6, 7 ve 10 numaralı örneklerin referans örnekten daha yumuşak bir dokunuşa sahip oldukları ve bu örneklerin arasından en yumuşak his ise 6 numaralı örnekten elde edilmiştir.

Tüm polimerizasyon gidişatları, viskozite analizleri, elektrolit dayanımları ve baskı performansları değerlendirildiğinde; emülsiyon oluşturma hızının 1400 – 2000 rpm de, reaksiyon hızının 300 – 500 rpm de çalışıldığı, besleme miktarı ve hızının 0,2 ml/dk veya 0,2 ml/2 dk olduğu polimerizasyonların ılımlı şekilde yürüdüğü görülmüştür. Ve bu polimerizasyonlardan elde edilmiş örneklerin (B4, G1, E1; 5, 10, 8) baskı patına kazandırdıkları viskozite değerlerinin istenilen düzeyde olduğu ve elektrolit dayanımlarının ticari kıvamlaştırıcıya göre oldukça yüksek olduğu saptanmıştır. Seçilen 10 adet örneğe uygulanan baskı performans analizleri yine bu örneklerin diğer örneklerden ve ticari kıvamlaştırıcı ile hazırlanmış baskıdan daha üstün performans sergilediğini göstermiştir. Özellikle, renk kuvveti, sürtünmeye (kuru-yaş) ve ışığa karşı renk haslıkları, kontur keskinliği penetrasyon ve tuşe değerlendirmeleri sonucu, ticari kıvamlaştırıcının çok üstünde performans sergileyen B4 kodlu örneğin elektrolit dayanımının da ticari kıvamlaştırıcının çok çok üstünde olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasının tüm sonuçları değerlendirildiğinde, ters emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak polimerik kıvamlaştırıcılar başarı ile sentezlenmiştir. Sentez prosedürleri tezin amacına uygun olarak endüstriyel boyutta üretimde kullanılabilir şekilde tasarlanmıştır. Geliştirilen polimerler, üstün viskozite performansı sergileyerek kıvamlaştırıcı özelliklerini kanıtlamıştır. Ayrıca ticari ürüne kıyasla yüksek elektrolit dayanımları yanında baskı uygulamalarında sergilemiş oldukları iyi haslık özellikleri ve

renk kuvvetleri endüstriyel kullanımları bakımından yüksek potansiyele sahip olduklarını göstermiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Asua J.M., (2007) Introduction to Polymerization Process, Polymer Reaction Engineering, 1st Edition, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK.
- [2] Guerra E.S., Lima E. V., (2013) Introduction to polymers and polymer types, Handbook of Polymer Synthesis, Characterization and Processing, 1st Edition, Jhon Willey & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- [3] Flory PJ. (1953) Principles of polymer chemistry, 1st Edition, Cornell Universty Press, Ithaca, NY, USA.
- [4] Saldivar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima, E. (2013). Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing. John Wiley & Sons.
- [5] Carraher Jr, C. E. (2012). Introduction to polymer chemistry. CRC press.
- [6] Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H., & Voit, B. (2012). Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments. Springer Science & Business Media.
- [7] Kumbar, S., Laurencin, C., & Deng, M. (Eds.). (2014). Natural and synthetic biomedical polymers. Newnes.
- [8] Allen, G., & Bevington, J. C. (1989). Comprehensive polymer science: the synthesis, characterization, reactions & applic ations of polymers. Pergamon Press.
- [9] Rudin, A., & Choi, P. (2012). The Elements of Polymer Science & Engineering. Academic Press.
- [10] Aerdts, A. M., Herk, A. M., Klumperman, B., Kurja, J., & German, A. L. (1999) Emulsion Polymerization. Materials Science and Technology.
- [11] Odian, G. (2004). Principles of polymerization. John Wiley & Sons.
- [12] Werway, E. J. W., & Overbeek, J. T. G. (1948). Theory of Stability of Lyophobic ColloidsElsevier. Amsterdam-New York, 34.
- [13] Tadros, T. F. (Ed.). (2007). Colloid stability: the role of surface forces. Wiley-Vch. Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

- [14] Chern, C. S. (2008). Principles and applications of emulsion polymerization. John Wiley & Sons.
- [15] Qiu, J., Charleux, B., & Matyjaszewski, K. (2001). Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Progress in Polymer Science*, 26(10), 2083-2134.
- [16] Lovell, P. A., & El-Aasser, M. S. (Eds.). (1997). Emulsion polymerization and emulsion polymers. Wiley.
- [17] Al-Sabagh, A. M., Kabel, K. I., El-Din, M. N., & Elsharaky, E. A. (2012). Synthesis of polyalkylacrylate nanolatexes by microemulsion polymerization method. *Egyptian Journal of Petroleum*, 21(2), 81-87.
- [18] Vanderhoff, J. W., Bradford, E. B., Tarkowski, H. L., Shaffer, J., & Wiley, R. (1962). Inverse emulsion polymerization. *Adv Chem Ser*, 34(12), 32-51.
- [19] Ungefug, G. A., Wicker, B. M., Bible, J. R., & Worley Jr, B. T. (1999). U.S. Patent No. 5,939,496. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [20] Hawe, M. (2007). Acrylic Polymers as Rheology Modifiers for Water-Based Systems. *Handbook of Industrial Water Soluble Polymers*, 32.
- [21] Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. (1989). An introduction to rheology (Vol. 3). Elsevier.
- [22] Polon, J. A. (1970). The mechanisms of thickening by inorganic agents. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 21(5), 347-363.
- [23] ScholarlyBrief (2013) Vinyl Compounds-Advances in Research and Application:2013 Edition
- [24] Shay, G. D. (1989). Alkali-swellable and alkali-soluble thickener technology: a review. *Adv. Chem. Ser*, 223, 457-49.
- [25] Bajaj, P., Goyal, M., & Chavan, R. B. (1993). Synthetic thickeners in textile printing: a critique. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 33(3), 321-348.
- [26] Yeh, M. H. (1995). U.S. Patent No. 5,387,675. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- [27] Guillaume, J. L., Pichot, C., & Guillot, J. (1988). Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate. II. Kinetic studies in the presence of ionogenic comonomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 26(7), 1937-1959.
- [28] Guillaume, J. L., Pichot, C., & Guillot, J. (1990). Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate. III. Kinetic studies in the presence of a surface active comonomer, the sodium acrylamido undecanoate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 28(1), 137-152.
- [29] Pan, T. C., Kuo, J. F., & Chen, C. Y. (1991). The effect of sodium methacrylate on the soapless emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 29(5), 709-718.
- [30] Amalvy, J. I. (1996). Semicontinuous emulsion polymerization of methyl methacrylate, ethyl acrylate, and methacrylic acid. *Journal of applied polymer science*, 59(2), 339-344.
- [31] Shoaf, G. L., & Poehlein, G. W. (1991). Kinetics of emulsion copolymerization with acrylic acids. *Journal of applied polymer science*, 42(5), 1213-1237.
- [32] Abraham, T., & Masler III, W. F. (1995). U.S. Patent No. 5,475,047. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [33] Zanotti R. M., & Berte F. (1997). Improved polycarboxylic acids. EP 0814101 A2
- [34] Bieleman, J. (Ed.). (2008). Additives for coatings. John Wiley & Sons.
- [35] Metzner, A. B., & Reed, J. C. (1955). Flow of non-newtonian fluids—correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions. *Aiche journal*, 1(4), 434-440.
- [36] Huang, C. R. (1972). A thermodynamic approach to generalised rheological equations of state for time-dependent and time-independent non-Newtonian fluids. *The Chemical Engineering Journal*, 3, 100-104.
- [37] Björn, A., Karlsson, A., Svensson, B. H., Ejlertsson, J., & de La Monja, P. S. (2012). Rheological characterization. INTECH Open Access Publisher.
- [38] Askar, I. A., & Treptow, I. H. (1993). Physical Measurements. In *Quality Assurance in Tropical Fruit Processing* (pp. 57-81). Springer Berlin Heidelberg.

- [39] <http://sciencelearn.org.nz/Science-Stories/Strange-Liquids/Sci-Media/Images/Thixotropic-and-rheopectic>
- [40] Bajaj, P., Chavan, R. B., & Bhatia, M. (1986). Crosslinked Acrylic Acid Based Thickeners: Preparation and Performance in Reactive Printing of Cotton. *textile research journal*, 56(1), 63-67.
- [41] Schlatzer, J. R. K. (1975). Unsaturated carboxylic acid-long chain alkyl ester copolymers and tri-polymers water thickening agents and emulsifiers U.S. Patent No. 3,915,921. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [42] Schlatzer Jr, R. K. (1976). Polymerization of carboxylic acid monomers and alkyl acrylate esters in chlorofluoroethane U.S. Patent No. 3,940,351. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [43] Batty N. S., Barrett N. A. Harris N. (1996). Thickening of print pastes. WO 1996035757 A2
- [44] Bresciani, A. (1993). Synthetic thickeners, obtained by water-in-oil emulsion polymerization, having Improved characteristics for the use in textile printing. European Patent 0 383 057 B1
- [45] Jassal, M., & Bajaj, P. (2001). Developments in acrylic-based thickeners as substitute of emulsion thickeners for pigment printing. *INDIAN JOURNAL OF FIBRE AND TEXTILE RESEARCH*, 26(1/2), 143-155.
- [46] Flesher, P., Farrar, D., & Allen, A. (1990). U.S. Patent No. 4,950,725. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [47] Chavan, R. B., Bajaj, P., & Goyal, M. (1994). Pigment printing of cotton with methacrylic acid-based synthetic thickeners. *INDIAN JOURNAL OF FIBRE AND TEXTILE RESEARCH*, 19, 22-22.
- [48] Berte, F. (1997). U.S. Patent No. 5,656,706. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [49] Jassal, M., Acharya, B. N., Bajaj, P., & Chavan, R. B. (2002). ACRYLIC-BASED THICKENERS FOR PIGMENT PRINTING—A REVIEW. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 42(1), 1-34.

- [50] van der Wielen, M., Winston, P., Swazey, J., Clark, R., & Lahtinen, M. (2007). U.S. Patent Application No. 11/717,418.
- [51] Tsaor, S. L. (1991). U.S. Patent No. 5,073,591. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [52] Dumitru, P., & Jitaru, I. (2011). The impact of rheology modifiers on the viscosity of decorative water based paint upon tinting. *UPB Sci Bull Ser B*, 73(1).
- [53] Maestro, A., González, C., & Gutiérrez, J. M. (2005). Interaction of surfactants with thickeners used in waterborne paints: A rheological study. *Journal of colloid and interface science*, 288(2), 597-605.
- [54] Barnes, H. A. (1997). Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics*, 70(1), 1-33.
- [55] Maestro, A., Gonzalez, C., & Gutierrez, J. M. (2002). Shear thinning and thixotropy of HMHEC and HEC water solutions. *Journal of Rheology* (1978-present), 46(6), 1445-1457.
- [56] Jetzinger, F., Kozich, M., & Wastyn, M. M. (2012). U.S. Patent No. 8,246,738. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [57] Suau, J. M., & Ruhlmann, D. (2014). U.S. Patent No. 8,921,479. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [58] Dumitru, P., & Jitaru, I. (2010). The influence of rheology modifiers and dispersing agents on the quality of water-based decorative paints. *Revista de Chimie*, 61, 651-656.
- [59] Seng, W. P., Tam, K. C., & Jenkins, R. D. (1999). Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) polymer in ionic and non-ionic surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154(3), 365-382.
- [60] Mitarotonda, A., Benetti, A., & Bassi, G. L. (2007). U.S. Patent Application No. 11/832,402.
- [61] Mitsui, T. (Ed.). (1997). *New cosmetic science*. Elsevier.

- [62] Lochhead, R. Y. (2007). The role of polymers in cosmetics: recent trends. In ACS symposium series (Vol. 961, pp. 3-56). Oxford University Press.
- [63] de la Mettrie, R., & Boudy, F. (2000). U.S. Patent No. 6,010,541. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [64] Ito, K., & Mori, Y. (2008). U.S. Patent No. 7,449,439. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [65] Ankjærgaard C., Laursen J., Dobel S. (2002). Cleaning materials and polishes for metal. Danish Environmental Protection Agency.
- [66] Yagi, M., Sado, M., & Inageta, A. (2008). U.S. Patent No. 7,375,068. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [67] Tadrowski, T. J., & Rigley, K. O. (2004). U.S. Patent No. 6,784,148. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [68] Imeson, A. P. (2012). Thickening and gelling agents for food. Springer Science & Business Media.
- [69] Saric-Coric, M., Liotta, F., & Khayat, K. H. (2002). Influence of thixotropy on stability characteristics of cement grout and concrete. *ACI Materials Journal*, 99(3), 234-241.
- [70] Newman, J., & Choo, B. S. (Eds.). (2003). *Advanced concrete technology 3: processes*. Butterworth-Heinemann.
- [71] Valore, R. C. (1980). U.S. Patent No. 4,188,231. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [72] Chen, S., He, R., Li, Y., Xing, M., Cong, P. (2013). Influence of thickeners on cement paste structure and performance of engineered cementitious composites. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 28(2), 285-290.
- [73] Ecobichon, D. J. (1966). An Introduction to Pharmaceutical Formulation. *The Canadian Veterinary Journal*, 7(8), 160.
- [74] Bajaj, P., Chavan, R. B., & Manjeet, B. (1984). A Critique of Literature on Thickeners in Textile Printing. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 24(3), 387-417.

- [75] Yeh, M. H. (1995). U.S. Patent No. 5,387,675. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [76] Schuppiser, J. L., & Besnard, M. M. (1989). U.S. Patent No. 4,855,069. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [77] Schwindt, W., & Faulhaber, G. (1984). The development of pigment printing over the last 50 years. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 14(1), 166-175.
- [78] Koch, R., & Nordmeyer, J. H. (2000). Textile printing. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [79] Hughes, D. W. (1979). The Development Utilization of and Synthetic Thickeners in Textile Printing. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 95(11), 381-383.
- [80] TS EN ISO 105-X12, (2006) Tekstil-Renk Haslığı Deneyleri- Bölüm X12: Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- [81] derstekstil.name.tr/component/k2/item/276-surtmeye-karsi-renk-hasliginin-tespiti.html
- [82] TS EN ISO 105-B02, (2014) Tekstil-Renk Haslığı Deneyleri-Bölüm B02: Yapay Işığa Karşı Renk Haslığı - Ksenon Ark Soldurma Lambası Deneyi (ISO 105-B02:2014), Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara
- [83] Intro Gloss “<https://www.byk.com/en/instruments/products/appearance-measurement.html>”
- [84] Raspanti, G. (1999). U.S. Patent No. 5,861,456. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [85] Miles, L.W.C. (2003). The production and properties of printing pastes in Textile Printing (Revised Second Edition), Society of Dyers and Colourists.
- [86] Yuen, C. W. M., Ku, S. K. A., Choi, P. S., & Kan, C. W. (2003). A Study of The Factors Affecting the Colour Yield of An Ink-Jet Printed Cotton Fabric. *Research Journal of Textile and Apparel*, 7(2), 43-52.
- [87] Schwindt, W., Faulhaber, G., & Moore, A. J. (1971). Resin-bonded Pigment Printing and Dyeing. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 2(1), 33-41.

- [88] Asman, S., Mohamad, S., & Sarih, N. M. (2015). Exploiting β -cyclodextrin in molecular imprinting for achieving recognition of benzylparaben in aqueous media. *International journal of molecular sciences*, 16(2), 3656-3676.
- [89] Butchert, E., & Manley, T. R. (1978). The vibrational spectra of n-dodecyl methacrylate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 34(7), 781-784.
- [90] Shang, S., Huang, S. J., & Weiss, R. A. (2009). Synthesis and characterization of itaconic anhydride and stearyl methacrylate copolymers. *Polymer*, 50(14), 3119-3127.
- [91] Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., Badertscher, M. (2009). *Structure determination of organic compounds Tables of Spectral Data*, Springer Berlin Heidelberg.
- [92] Nesrinne, S., & Djamel, A. (2013). Synthesis, characterization and rheological behavior of pH sensitive poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. *Arabian Journal of Chemistry*.
- [93] Owens, D. E., Jian, Y., Fang, J. E., Slaughter, B. V., Chen, Y. H., & Peppas, N. A. (2007). Thermally responsive swelling properties of polyacrylamide/poly (acrylic acid) interpenetrating polymer network nanoparticles. *Macromolecules*, 40(20), 7306-7310.
- [94] Umemura, J., & Hayashi, S. (1974). Infrared Spectra and Molecular Configurations of Liquid and. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ*, 52(4).
- [95] Yamak, H. B. (2013). Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers. INTECH Open Access Publisher.
- [96] Barari, M., Abdollahi, M., & Hemmati, M. (2011). Synthesis and characterization of high molecular weight polyacrylamide nanoparticles by inverse-emulsion polymerization. *Iranian Polymers Journal*, 20(1), 65-76.
- [97] Benda, D., Šňupárek, J., & Čermák, V. (2001). Oxygen inhibition and the influence of pH on the inverse emulsion polymerization of the acrylic monomers. *European polymer journal*, 37(6), 1247-1253.

- [98] Levy, L. B., Dougherty, E. F., Hobbs Jr, C. C., Perez, J. F., Scates, M. O., & Singh, M. (2001). U.S. Patent No. 6,207,859. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [99] Rivera, J. G., Barajas, J. H., Carrillo, A. G., & Aguilera Alvarado, A. F. (2016). Preparation of highly concentrated inverse emulsions of acrylamide-based anionic copolymers as efficient water rheological modifiers. *Journal of Applied Polymer Science*.
- [100] Lindemann, W. (1982). U.S. Patent No. 4,330,293. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [101] Jatoi, A. W., Khatri, Z., Ahmed, F., & Memon, M. H. (2015). Effect of silicone nano, nano/micro and nano/macro-emulsion softeners on color yield and physical characteristics of dyed cotton fabric. *Journal of Surfactants and Detergents*, 18(2), 205-211.
- [102] <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/26-1071-01.pdf>
- [103] Islam, M. M., Islam, A., & Huiyu, J. (2015). Silicone softener synthesis and application on knit and woven white cotton fabrics. *American Journal of Polymer Science & Engineering*, 3(1), 129-138.
- [104] Erbil, Y. H. (2000). Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers. CRC press.
- [105] Abdi, A., Shahrokhi, M., & Vafa, E. (2015). Theoretical and experimental investigations of the inverse emulsion polymerization of acrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(22).
- [106] Hajighasem, A., & Kabiri, K. (2015). Novel crosslinking method for preparation of acrylic thickener microgels through inverse emulsion polymerization. *Iranian Polymer Journal*, 24(12), 1049-1056.
- [107] Chaudhry A. (1988). Thickeners for thickening aqueous media. European Patent 0186361 A3.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hilal YALÇIN
Doğum Yeri ve Tarihi : Silivri / İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-Posta : hilal.esen@yahoo.com.tr

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Fen	Silivri Lisesi	2001
Üniversite	Kimya	Trakya Üniversitesi	2006
Y. Lisans	Organik Kimya	Trakya Üniversitesi	2008

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2003	Bilim İlaç San. ve Tic. A.Ş.	Stajer
2004	Kemira Kimya San. ve Tic. A.Ş.	Stajer
2011 - 2013	Arıteks Boyacılık San. ve Tic. A.Ş.	Ar-Ge Organik Sentezler Sorumlusu
2013 - 2016	Marlateks Teknoloji Tekstil Makine ve Kimya San. Tic. A.Ş.	Kalite Güvence ve İş Geliştirme Birim Sorumlusu
2016 -		Proje Müdürü

Bilimsel Eserler:

- YALÇIN, H., & KAHRAMAN, M. V. (2016). Akrilik Polimerlerin Hazırlanması ve Elektrolit Ortama Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi. Marmara Fen Bilimleri Dergisi, 28(1), 1-6.
- Esen, H., Demirkıran, Ö., Yağar, H., & Topçu, G. (2011). MAO Inhibitory Activity of Xanthenes from Dichloromethane Extract of Polygala supina. Planta Medica, 77(12), PG93.
- Boz, M., Zaim, O., & Esen, H. (2009). A Convenient Synthesis of 2-Azido and 2-Thiocyanato-2, 3-Unsaturated Cyclic Ketones. Turkish Journal of Chemistry, 33(1), 59-65.

Projelerde Yaptığı Görevler:

- Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi: 2007-2008 “3,3-Dimetil -1,2-siklopentandion’un Dimetiltiyokarbamatının sentezi ve Dimetiltiyokarbamatın Azür ve Tiyosiyannür Nüleofilleriyle Reaksiyonları” Yüksek Lisans Tezi.
- Uluslar Arası TÜBİTAK Projesi: 2008-2010 “Türkiye’de Yetişen Polygala Türlerinden Ksanton Bileşiklerinin İzolasyonu ve Yapılarının Açıklanması, Antioksidan ve Monoamin Oksidaz İnhibitör Aktivitelerinin İncelenmesi” (Bursiyer)
- Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi: 2010-2012 “Cotinus Coggygria (Tetra Yaprığı) Bitkisinden HPLC ile Biyolojik Aktif Bileşiklerin İzolasyonu, Yapılarının Açıklanması ve Antioksidan ve Tirozonaz İnhibitör Aktivitelerinin İncelenmesi” (Araştırmacı)
- TÜBİTAK – TEYDEB 1501 Sanayi Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı, Araştırmacı, (2 Adet)
- TÜBİTAK – TEYDEB 1505 Üniversite Sanayi İşbirliği Destek Programı, Müşteri Kuruluş Proje Sorumlusu, (1 Adet)
- TÜBİTAK – TEYDEB 1507 KOBİ Ar-Ge Başlangıç Destek Programı, Araştırmacı, (3 Adet)