

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOYMAMIŞ POLİESTER ESASLI POLİHİPE
MALZEMELERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
REAKSİYON KOŞULLARININ ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ

Kimyager Yasemin BALÇIK TAMER

FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1 GİRİŞ	1
2 POLİMERLER	3
2.1 Genel Bilgi	3
2.2 Tarihsel Gelişimi	4
2.3 Polimer Moleküllerinin Sınıflandırılması ve Yapısı.....	7
2.3.1 Polimerlerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması	7
2.3.2 Polimerlerin Zincir Yapısına Göre Sınıflandırılması	8
2.3.2.1 Ana Zincirlerinin Kimyasal Bileşimlerine Göre	8
2.3.2.2 Zincirlerindeki Birimlerine Göre	9
2.3.2.3 Zincirlerindeki Dallanmaya Göre	10
2.3.3 İşlenme Şekillerine Göre Sınıflandırma	11
2.3.3.1 Termoplastik Polimerler	11
2.3.3.2 Termoset Polimerler	11
2.3.4 Fiziksel Durumlarına Göre Sınıflandırma	12
2.3.5 Sentez Yöntemlerine Göre Sınıflandırma	13
2.3.6 Mekanik Özelliklerine Göre Sınıflandırma	13
2.4 Polimerizasyon Reaksiyonları	14
2.4.1 Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	14
2.4.1.1 Serbest Radikal Zincir Polimerizasyonu	15
2.4.1.2 İyonik Zincir Polimerizasyonu	18
2.4.2 Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon	18
2.5 Polimerizasyon Prosesleri.....	20
2.5.1 Kütle (Yığın) Polimerizasyonu	20
2.5.2 Çözeltili Polimerizasyonu	20
2.5.3 Süspansiyon Polimerizasyonu	21
2.5.4 Emülsiyon Polimerizasyonu	21
2.5.5 Dispersiyon Polimerizasyonu	22
2.5.6 Yüzeyarası Polimerizasyon	23
2.5.7 Katı-Hal Polimerizasyonu	23
2 EMÜLSİYONLAR.....	26
3.1 Emülsiyonların Bileşimi	29
3.2 Emülgatörlerin Seçimi	35

3.3	Emülsiyonların Kararlılığının Bozulması.....	40
3.3.1	Kremalaşma	41
3.3.2	Flokülasyon	42
3.3.3	Koagülasyon	43
3.3.4	Agregasyon	43
3.3.5	Faz Ayrışması	43
3.3.6	Ostwald Damalcık Büyümesi (Ostwald Ripening).....	44
3.3.7	Faz Çevrilmesi	44
3.3.8	Diğer Fiziksel ve Kimyasal Etkiler	47
3.4	Emülsiyonların Kullanım Alanları	47
3.4.1	Besin Endüstrisinde Kullanılan Emülsiyonlar	47
3.4.2	Eczacılıkta Kullanılan Emülsiyonlar	49
3.4.3	Kozmetikte Kullanılan Emülsiyonlar	50
3.4.4	Diğer Kullanım Alanları	50
4	POLİESTERLER.....	51
4.1	Lineer Doymamış Poliesterler	56
4.1.1	Doymamış Poliesterlerin Üretimi İçin Gereken Hammaddeler.....	56
4.1.1.1	Doymuş Asitler	57
4.1.1.2	Doymamış Asitler	57
4.1.1.3	Dioller	58
4.1.1.4	Monomerler	58
4.1.1.5	İnhibitörler	59
4.1.2	Doymamış Poliester Reçinelerin Sertleştirilmesi	59
4.1.2.1	Başlatıcılar	61
4.1.2.2	Hızlandırıcılar	63
4.1.2.3	İkinci Hızlandırıcılar (Promotörler).....	64
4.1.2.4	Sertleşme Reaksiyonu Üzerine Diğer Maddelerin Etkisi	65
4.2	Düşük Molekül Ağırlıklı Lineer Doymuş Poliesterler	65
4.3	Yüksek Molekül Ağırlıklı Lineer Doymuş Poliesterler.....	66
4.4	Polikarbonatlar	66
4.5	Artan Sıcaklıklarda Poliester Reçinenin Mekanik Özelliklerinin Değişimi	67
4.6	Poliesterlerin Kullanım Alanları.....	68
5	HİPE (YÜKSEK İÇ FAZLI EMÜLSİYON) VE POLİHİPE.....	69
5.1	PoliHİPE Kullanım Alanları.....	77
6	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	79
6.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	79
6.2	Deney Düzeneği.....	82
6.3	DeneySEL Yöntem.....	82
6.3.1	HİPE'lerin Hazırlanması	83
6.3.2	Çapraz Bağlı ve Gözenekli PoliHİPE Malzemelerinin Üretimi	85
6.3.3	Çapraz Bağlı ve Gözenekli PoliHİPE Malzemelerinin Karakterizasyonu	86
6.3.3.1	Yoğunluk Tayini	86
6.3.3.2	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	86
6.3.3.3	Şişme Davranışları.....	86

7	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	87
7.1	Reaksiyon Koşullarının Etkisi	87
7.1.1	Reçinenin Etkisi.....	87
7.1.2	Emülgatör Tipinin Etkisi	89
7.1.3	Başlatıcı Tipinin Etkisi	91
7.1.4	Su Oranının Etkisi	93
7.1.5	Emülgatör Konsantrasyonunun Etkisi	97
7.1.6	Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi	98
7.1.7	Karıştırma Hızının Etkisi	100
7.1.8	Stiren İçeriğinin Etkisi	103
7.2	Şişme Davranışları.....	107
	KAYNAKLAR	110
	İNTERNET KAYNAKLARI	113
	ÖZGEÇMİŞ	114

KISALTMA LİSTESİ

AIBN	Azoizobisbütironitril
BA	Butil Akrilat
BPO	Benzoil Peroksit
CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
CoNap	Kobalt Naftaat
CP	Bulanıklaşma (Sislenim) Noktası
EHA	2-etilhekzil Akrilat
EHMA	2-etilhekzil Metakrilat
EO	Etilen Oksit
HİPE	Yüksek İç Fazlı Emülsiyon
HLB	Hidrofil-Lipofil Dengesi
IBA	İzobornil Akrilat
K ₂ S ₂ O ₈	Potasyum Persülfat
MEKP	Metil Etil Keton peroksit
MMA	Metil Metakrilat
NaPaC	Sodyum Poliakrilat
Oleat 30	30 etoksilatlı oleat
o/w	Su İçinde Yağ Emülsiyonu (yağ/su)
o/w/o	Yağ/Su/Yağ Emülsiyonu
Pes-ST	Poliester Reçine-Stiren
PET	Poli(etilen terftalat)
PHP	PoliHİPE
PIT	Faz Dönüşüm Sıcaklığı
SBR	Stiren-Bütadien Kauçuğu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Span 20	Sorbitan monolaurat
Span 60	Sorbitan monostearat
Span 80	Sorbitan monooleat
St-DVB	Stiren-Divinilbenzen
Stearat 2	2 etoksilatlı stearat
Stearat 20	20 etoksilatlı stearat
TBHP	Ter-Butil Hidroperoksit
TEA	Trietenolamin
Tween 20	Polioksietilen sorbitan monolaurat
Tween 60	Polioksietilen sorbitan monostearat
Tween 80	Polioksietilen sorbitan monooleat
w/o	Yağ İçinde Su Emülsiyonu (su/yağ)
w/o/w	Su/Yağ/Su Emülsiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Etilen monomerinden polietilen polimerinin oluşum şeması	3
Şekil 2.2.a Homopolimerin moleküler şeması.....	9
Şekil 2.2.b Rastgele kopolimerin moleküler şeması.....	9
Şekil 2.2.c Seçenekli kopolimerin moleküler şeması.....	9
Şekil 2.2.d Blok kopolimerin moleküler şeması.....	9
Şekil 2.2.e Graft kopolimerin moleküler şeması	9
Şekil 2.3.a Zincir segmentlerinin birleşmesine göre blok kopolimerin moleküller şeması....	10
Şekil 2.3.b Zincir segmentlerinin birleşmesine göre aşılı kopolimerin moleküller şeması....	10
Şekil 2.4 Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin gösterimi	10
Şekil 2.5 Termoplastik polimerlerin ısı karşısında davranışı	11
Şekil 2.6 Termoset polimerlerin ısı karşısında davranışı.....	11
Şekil 2.7.a Kristal polimerlerin zincir yapılarının şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.7.b Amorf polimerlerin zincir yapılarının şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.7.c Yarı-kristal polimerlerin zincir yapılarının şematik gösterimi	12
Şekil 2.8 Elastomer, yumuşak plastik, sert plastik ve fiberin gerilme-gevşeme eğrileri.....	13
Şekil 2.9 Örnek bir zincir (katılma) reaksiyonu	14
Şekil 2.10 Zincir ve adım büyümesinin karşılaştırılması	15
Şekil 2.11 AIBN'nin ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturmaları	15
Şekil 2.12 Serbest radikalik polimerizasyonun başlama basamağı	16
Şekil 2.13 Serbest radikalik polimerizasyonun çoğalma basamağı.....	16
Şekil 2.14 Birleşme ile sonlanma	16
Şekil 2.15 Orantısız sonlanma	17
Şekil 2.16 Örnek bir kondenzasyon reaksiyonu	19
Şekil 3.1 Su/yağ ve yağ/su emülsiyonlarının şematik gösterimi	27
Şekil 3.2 Multiple emülsiyonlar	28
Şekil 3.3 Emülgatör molekülünün şekli.....	30
Şekil 3.4 Emülgatör molekülünün su yağ arayüzeyinde yönelmesi	30
Şekil 3.5 Misel yapısı ve misel oluşumu	31
Şekil 3.6 Emülgatör moleküllerinin etkisi ile emülsiyon oluşumu.....	32
Şekil 3.7 Emülgatörlerin HLB değerine bağlı olarak emülsiyon tipinin belirlenmesi	40
Şekil 3.8 Emülsiyon sistemlerinin kararlılığının bozulma şekilleri.....	41
Şekil 3.9 Kremalaşma olayının şematik gösterimi	42
Şekil 3.10 Flokülasyon olayının şematik gösterimi.....	42
Şekil 3.11 Koagülasyon olayının şematik gösterimi	43
Şekil 3.12 Ostwald damlacık büyümesi olayının şematik gösterimi	44
Şekil 3.13 Faz çevrilmesi olayının şematik gösterimi	45
Şekil 4.1 Poliester eldesi.....	52
Şekil 4.2.a Dikarboksilik asit ile diolün direk esterleşme reaksiyonu	53
Şekil 4.2.b Bir hidroksiasitin self-kondenzasyonu	53
Şekil 4.3.a Ester değişim reaksiyonu.....	54
Şekil 4.3.b Alkoliz reaksiyonu.....	54
Şekil 4.4 Asid klorürle alkol arasındaki reaksiyon	54
Şekil 4.5 Doymamış poliester reçinenin çapraz bağlı hale getirilmesi	60
Şekil 4.6 Çeşitli sertleştiriciler için işlem sıcaklıkları	62
Şekil 4.7 Polietilen tereftalatın (PET) molekül formülü.....	66
Şekil 4.8 Polikarbonatın molekül şekli	67
Şekil 5.1 Stiren ve divinilbenzen arasındaki reaksiyon	72
Şekil 5.2 St-DVB POLİHİPE malzemesinin SEM görüntüsü	72

Şekil 5.3	POLİHİPE'nin gözenek ve gözenek geçitlerinin tanımlanması	74
Şekil 6.1	HIPE emülsiyonlarının hazırlandığı deney düzeneği	82
Şekil 6.2	Ticari doymamış poliestere reşinenin yapısı.....	83
Şekil 6.3	Doymamış poliestere reşinesi ve stiren arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu..	86
Şekil 7.1.a	Vebsan VP-76 kodlu reşine kullanılarak sentezlenen polimerik malzemenin 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü	89
Şekil 7.1.b	Erco E-81 kodlu reşine kullanılarak sentezlenen polimerik malzemenin 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü	89
Şekil 7.2.a	Merck firmasından temin edilen TEA kullanılarak sentezlenen polimerik malzemenin 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	91
Şekil 7.2.b	Eti Kimya firmasından temin edilen TEA kullanılarak sentezlenen polimerik malzemelerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü	91
Şekil 7.3	Farklı başlatıcılar kullanılarak sentezlenen polimerik malzemelerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri	93
Şekil 7.4	Farklı su oranlarında sentezlenen PoliHIPE malzemelerin 500 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	96
Şekil 7.5	Farklı emülgatör konsantrasyonlarında sentezlenen PoliHIPE malzemelerin 1500 büyütmedeki SEM görüntüleri	98
Şekil 7.6	Farklı başlatıcı miktarlarında sentezlenen PoliHIPE malzemelerin 1500 büyütmedeki SEM görüntüleri	99
Şekil 7.7	Farklı karıştırma hızı ve sürelerinde sentezlenen PoliHIPE malzemelerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri	103
Şekil 7.8	% 90 stiren içeriğine sahip PoliHIPE den alınan kesit.	104
Şekil 7.9	Farklı stiren oranlarında sentezlenen PoliHIPE malzemelerin 1500 büyütmedeki SEM görüntüleri	106

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Polimerlerin tarihsel gelişim süreçleri.....	6
Çizelge 2.2 Polimerlerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması.....	7
Çizelge 2.3 Sanayide uygulanan polimerizasyon yöntemleri.....	24
Çizelge 2.4 Polimerizasyon yöntemleri ve özellikleri	25
Çizelge 3.1 Emülgatör molekülünün sudaki çözünürlüğü ve HLB skalası	37
Çizelge 3.2 HLB grup numaraları ve kodları	38
Çizelge 3.3 Emülgatör molekülünün HLB değerine bağlı olarak kullanım alanları	39
Çizelge 4.1 Çeşitli inhibitör miktarları için jelleşme ve sertleşme süreleri	59
Çizelge 6.1 Emülsiyonların Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler	80
Çizelge 6.2 Örnek bir reçete	83
Çizelge 7.1 VP-76 ve E-81 kodlu reçinelerin özellikleri	88
Çizelge 7.2 HIPE hazırlanmasında kullanılan emülgatörler.....	90
Çizelge 7.3 HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan başlatıcı tipleri	92
Çizelge 7.4 Farklı su oranlarında hazırlanan PoliHIPE'ler 1.....	94
Çizelge 7.5 HIPE hazırlanmasında kullanılan TEA miktarları	97
Çizelge 7.6 PoliHIPE'lerde kullanılan AIBN miktarları	99
Çizelge 7.7 HIPE'lere uygulanan karıştırma hızı ve süreleri	100
Çizelge 7.8 Farklı stiren oranlarında hazırlanan HIPE'ler	104
Çizelge 7.9 Farklı özelliklerde sentezlenen POLiHIPE malzemelerinin şişme değerleri.....	108

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, çevre ve tarım teknolojisinde geniş kullanım alanı bulabileceği düşünülen doymamış poliestere reçinesinden gözenekli yapı eldesi gerçekleştirildi. Elde edilen bu malzemelerin özellikleri üzerine reaksiyon koşullarının etkisi belirlenip karakterizasyonu yapıldı.

Deneysel kısımda yapılan çalışmaların daha iyi anlaşılabilmesi için öncelikle, polimer, polimerizasyon, emülsiyon, poliester ve HIPE hakkında bilgi verildi.

Bu tezin hazırlanması ve sonuçlanması süresi boyunca her aşamasında yardımcı olan, değerli zamanını ve desteğini esirgemeyen sayın Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM'a,

Çalışmalarım boyunca emeği ve güler yüzünü esirgemeyen, Arş.Gör. Hale BERBER YAMAK'a ve E.Hilal MERT'e,

Yaşamım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve gösterdiği destekten dolayı eşime,

SONSUZ TEŞEKKÜRLERİMİ SUNARIM.

Mayıs, 2008

Yasemin BALÇIK TAMER

DOYMAMIŞ POLİESTER ESASLI POLİHİPE MALZEMELERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE REAKSİYON KOŞULLARININ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Gözenekli polimerik malzemelerin sorbent olarak kullanımı, kirliliğin istenen seviyelere indirilmesi veya geri kazanılabilmesine olanak sağlamaları nedeniyle yaygınlaşmaktadır. Bu tez çalışmasında da, endüstriyel üretim ve prosesler sonrasında çevreye salınan kirliliğin giderilmesi ve atıkların geri kazanılması amacıyla; HİPE (High Internal Phase Emulsion-Yüksek İç Fazlı Emülsiyon) yöntemi kullanılarak yüksek gözenekliliğe sahip, çapraz bağlı ve doymamış poliester esaslı polimerik malzemelerin üretimi yapıldı. PoliHİPE olarak adlandırılan bu malzemelerin değişen hazırlama koşullarına (emülgatör tipi ve konsantrasyonu, karıştırma hızı, iç faz hacmi, başlatıcı tipi ve konsantrasyonu, monomer konsantrasyonu) bağlı olarak özellikleri ortaya konuldu. Sentezlenen yüksek gözeneklilikteki çapraz bağlı kopolimerlerin karakterizasyonu SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri ve yoğunluk ölçümü ile yapıldı. HİPE yöntemi ile sentezlenen çapraz bağlı ve gözenekli doymamış poliester-stiren (Pes-St) esaslı polimerik malzeme organik sıvıların, petrol atıklarının vb. absorpsiyonunda kullanılarak absorpsiyon verimleri ortaya konuldu.

Anahtar Kelimeler: HİPE, doymamış poliester reçinesi, gözeneklilik, PoliHİPE, petrol atıkları

INVESTIGATION OF EFFECTS OF REACTION CONDITIONS ON UNSATURATED POLYESTER BASED POLYHIPE MATERIALS' PROPERTIES

ABSTRACT

Usages of porous polymeric materials as a sorbent have been become prevalent, because it is enable to recuperate or to reduce pollution into desired limits. In this study, with the intention of removing the pollutants and recuperating the wastes which are swayed after the industrial production and processes from the environment; highly porous, cross-linked and unsaturated polyester based polymeric materials will be produced by using HIPE (High Internal Phase Emulsion) method. These materials called PolyHIPE; properties determined due to changing preparation conditions (surfactant type and concentration, stirring rate, stirring time, interior phase volume, initiator type and concentration, monomer concentration). Synthesized highly porous and crosslinked copolymer's characterization has done by SEM (Scanning Electron Microscope) photographs and gravity measurements. The crosslinked and porous unsaturated polyester-styren (Pes-St) materials which are synthesized by HIPE method used for absorption of organic liquids and petroleum wastes and their absorption capacities will be exhibited.

Keywords: HIPE, unsaturated polyester resin, porosity, polyHIPE, petroleum wastes

1. GİRİŞ

Gözenekli polimerik yapılar, son yıllarda artan çevre problemleri ile beraber kirliliğin istenilen seviyelere indirilmesine olanak sağlamaları nedeniyle kullanımları gittikçe yaygınlaşan çok amaçlı malzemelerdir. Bu yapılar gaz akışı ile çözünebilir katıların polimer matriksinden uzaklaştırılması veya faz ayrılması gibi yaygın yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Her ne kadar bu yöntemlerle elde edilen malzemeler yaygın olarak kullanılsalar da, gözeneklerin yapısı oldukça düzensiz ve gözeneklilik kontrolü zordur (Barby,1985). Yeni bir metod olan, HIPE (High Internal Phase Emulsion) ile bu gözenekli malzemeleri daha düzenli bir yapıda üretmek mümkün olmuştur.

HIPE sürekli bir yağ fazı içerisinde su fazının yüksek oranda dağıtılması ile elde edilen yağ içinde su (W/O) emülsiyonudur. Monomer (stiren), düşük konsantrasyonda çapraz bağlayıcı ve organik fazda çözünen emülgatörler ve polimerizasyon başlatıcısı sürekli yağ (hidrofobik, organik) fazını; su ise dağılan (disperse) hidrofilik fazı oluşturur. Bu tip emülsiyonlarda dağılan faz (su) iç faz hacminin en az % 74'ü olabilir ve bu oranı % 99'a kadar çıkarmak mümkündür (Cameron,2005). Bu emülsiyonun; yağ fazının polimerleştirilmesiyle ve ardından kurutulmasıyla disperse faz, yapıda boşluk olarak kalır. Ürün; yüksek gözenekli, düşük yoğunluklu, açık hücresel yapıya sahip, rijit bir polimerdir ve PoliHIPE (PHP) olarak adlandırılır. Bu PoliHIPE malzemeler düzenli yapıda ve 5µm'den 100µm'ye kadar değişen boyutta gözeneklere, 350 m²/g'a ulaşan geniş yüzey alanına ve 0,1 g/mL'den daha düşük yoğunluğa sahip, yüksek gözeneklilikte ve açık hücresel yapıda dayanıklı polimerlerdir (Hainey,1991).

PoliHIPE malzemeleri daha önce yaygın olarak stiren-divinilbenzen (St-DVB) esaslı hazırlanmışlardır. Bu tez çalışmasında ise, sanayide çok yaygın olarak kullanılan doymamış poliestere reçinesine farklı bir kullanım alanı kazandırıldı ve yağ fazı olarak St-DVB sistemi yerine yüksek doymamışlığından dolayı kolay çapraz bağlanabilen ve düşük maliyetli doymamış poliestere-stiren sistemi kullanıldı. Doymamış poliestere reçinesinin iç faz hacmi yaklaşık % 50 olan yağ içinde su emülsiyonları gerçekleştirilmiş, ancak bunlar yüksek iç fazlı emülsiyonlar (HIPE) olarak kabul edilmemişlerdir (Horie,1967,1968 ve Ikladios,1987). Monomer yerine bir makromolekül olan poliestere ile emülsiyon oluşturulması, kararlılığın sağlanması ve PoliHIPE malzemelerinin oluşturulması için gereken koşullar belirlendi. Doymamış poliestere reçinesinden gözenekli yapının elde edildiği bu yöntem, uygulanabilirliği kolay, verimi yüksek ve ekonomik açıdan ucuzdur.

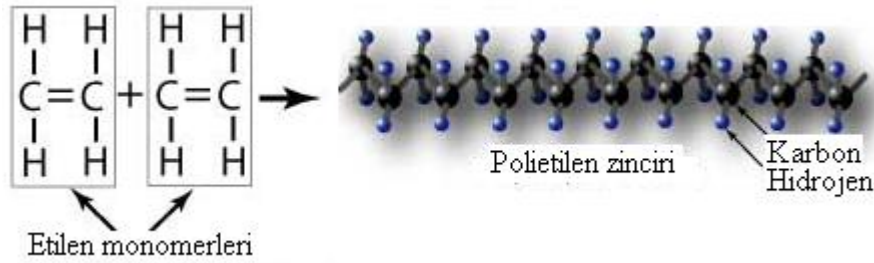
Deneysel çalışma kapsamında, HİPE tekniği ile çaprazbağlı ve gözenekli PoliHİPE malzemelerinin üretimi ve karakterizasyonu ve elde edilen ürünlerin organik zclerdeki ŐŐme davranışları olmak üzere iki aşama yer almaktadır. 1. aŐamada; ticari olarak üretilmiŐ doymamış poliestерler kullanılarak, elde edilen PoliHİPE malzemelerinin özellikleri (emülsiyon viskozitesi, gözeneklilik, gözenek boyutu, yüzey alanı ve absorpsiyon kapasitesi) zerine; emülgatör tipi ve konsantrasyonu, karıştırma hızı ve süresi, i faz hacmi, başlatıcı tipi ve konsantrasyonu, monomer konsantrasyonu gibi reaksiyon koşullarının etkisi incelendi. Elde edilen yüksek gözeneklilikteki çapraz bağlı kopolimerler SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri ve yoğunluk ölçümleri ile karakterize edildi. 2. aŐamada ise farklı ürün özelliklerinde elde edilen gözenekli, çapraz bağlı ve Pes-St esaslı bu malzemelerin, organik sıvı atıkları ve evre kirliliğine neden olan sıvı petrol atıklarını uzaklaştırma eğilimleri incelendi. Bu amaçla polimerik malzemelerin pentan, hegzan, heptan, benzin ve benzendeki ŐŐme davranışları ile absorpsiyon kapasiteleri belirlendi.

2. POLİMERLER

2.1 Genel Bilgi

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik birimlerin kimyasal bağlarla az ya da çok düzenli olarak bağlanması sonucu oluşan uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Pişkin,1987). Polimerler genellikle, çok sayıda tekrarlanan “monomer” ya da “mer” olarak adlandırılan küçük mol kütleli birimlerden oluşur.

Polimer kelimesi, çok anlamına gelen –poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros- kelimelerinden türetilmiştir. En basit polimer yapılarından birine sahip olan polietilen örneğinde bu tanım açıklanabilir (Pişkin,1987).



Şekil 2.1 Etilen monomerinden polietilen polimerinin oluşum şeması

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği alanlarında çalışanların da ilgisini çeken malzemelerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Saçak,2002).

Polimerler, molekül ağırlıkları ve yapılarına göre düşük ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak iki alt kategoride sınıflandırılabilirler. Düşük molekül ağırlıklı polimerler, “oligomer” olarak tanımlanır ve molekül ağırlıkları 500-600 dolayındadır (Pişkin,1987). Bu noktada kesin bir görüş olmasa da; molekül ağırlığı 10.000 ile 20.000 arasında olanlar düşük molekül ağırlıklı polimerler, 20.000 ve üzerinde olanlar yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak kabul edilirler.

Polimerlerle ilgili karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram ve tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlülüdür. Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük moleküllü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle polimerleri tanımlayabilmek için

monomer, oligomer gibi kavramlar öne sürülmüştür.

Polietilenin kimyasal gösteriminde ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim (veya “mer”) denir. Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısı, polimerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğu hakkında ön bilgi verir. Özellikle katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerde, polimerin yinelenen biriminden polimer sentezinde kullanılan monomerin türü kolayca belirlenebilir (Saçak,2002).

Uzun polimer molekülleri bir zincire, monomer molekülleri de zinciri oluşturan halkalara benzetilerek polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri ifadesi kullanılabilir. Polimer moleküllerinin iriliğinden dolayı “makromolekül” adlandırılması da sıkça kullanılmaktadır. Zincir boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir adı verilir. Polimer ana zincirlerindeki atomlara ayrıca yan grup denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır. Örneğin, polietilenin ana zincirini karbon atomları oluştururken yan gruplarının tamamı hidrojen atomudur. Polimerler, polietilende olduğu gibi sadece benzer yan gruplara sahip değildirler, çoğu polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Polimerlerin ana zincirleri boyunca birçok atom bulunurken yan gruplardaki atom sayısı azdır (Saçak,2002).

2.2 Tarihsel Gelişimi

Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk basamak doğal kauçuk, selüloz, nişasta vb. gibi doğal polimerik maddelerin kullanılmasıdır. 1770’de Priestly’in kağıt üzerindeki işaretleri sildiği için silgi (rubber) dediği doğal kauçuk ancak 1939 yılında, İngiltere’de Macintosh ve Hancock, Amerika’da Goodyear tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilebilmiştir. Böylece su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı lastikleri gibi çeşitli ürünlerin üretimi başlamıştır. Doğal kauçuğun bu modifiye formlarının kullanımı, otomotiv endüstrisindeki hızlı gelişime paralel olarak artmıştır (Pişkin,1987). Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868’de Amerika’da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Plastik teknolojisinin ilk ürünü olan bu yarı sentetik polimer, pamuk selülozun nitrik asit ve kamfor ile etkileşmesinden hazırlanmıştır.

Sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabilmiştir. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından makromolekül hipotezi ile ileri sürülmüştür. Staudinger, polistiren ve polioksimetilen (paraformaldehit) için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri

vermiştir. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı, bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır. Bu hipotez sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur. 1920’li yıllardan sonra çağdaş fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemeler de bu gelişmeyi destekleyen en önemli etken olarak belirtilmektedir (Baysal,1994).

Çizelge 2.1’de hayatımızın her alanında kendine yer bulan polimerlerin tarihsel gelişim süreci kronolojik olarak özetlenmiştir.

Çizelge 2.1 Polimerlerin tarihsel gelişim süreçleri (Saçak,2002)

TARİH	GELİŞME
1800'den önce	Pamuk, yün, keten, kenevir gibi lifler; deri ve selüloz tabakalar (kağıt); doğal kauçuk
1839	Kauçuğun vulkanizasyonu (Charles Goodyear)
1847	Schönbein'in selülozu nitrolaması (nitro selüloz)
1851	Nelson Goodyear'ın eboniti geliştirmesi (ebonite, sert kauçuk)
1868	Hyatt'ın selüloidi geliştirmesi (selüloz nitrat)
1889	Chardonnet'in rejenere selülozik lifleri geliştirmesi (Chardonnet ipeği)
1892	Viskoz Rayon lifler (Cross, Bevan ve Beadle)
1909	Baekeland'ın fenol-formaldehit reçinelerini sentezlemesi (Bakelite)
1912	Rejenere selüloz tabaka ve levhalar
1920	Staudinger'in (1953 Nobel ödülü) ilk kez makromolkeül kavramını önermesi (1930'a kadar kabul görmedi)
1924	Selüloz asetat lifler
1926	Alkid reçineleri
1927	Poli(vinil klorür)
1929	Üre-formaldehit reçineler
1930	Polimerlerin varlığının kabulü
1931	Poli(metil metakrilat)
1936	Poli(vinil asetat); poli(vinil bütiral)
1937	Flory'nin (1974 Nobel ödülü) katılma polimerizasyonunun mekanizmasını aydınlatması
1937	Polistiren; Stiren-bütadien ve Stiren-akrilonitril kopolimerleri (elastomer)
1938	Naylon 6-6 lifler (Carothers)
1939	Melamin-formaldehit reçineleri, neopren kauçuğu
1941	Düşük yoğunluklu polietilen
1942	Doymamış poliestерler
1943	Florokarbon reçineler; silikonlar, poliüretanlar
1947	Epoksi reçineleri
1948	Akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri (ABS elastomeri)
1950	Poliester lifler

1955	Ziegler ve Natta'nın (1965 Nobel Ödülü) stereospesifik polimerler veren katalizörleri sentezlemeleri
1957	Yüksek yoğunluklu polietilen; polipropilen; polikarbonat
1959	cis-polibütadien ve poliizopren elastomerleri
1964	İyonomerler
1965	Poliimitle
1970	Termoplastik elastomerler
1974	Aromatik poliamidler
1977	Shrakawa, MacDiarmid ve Heeger'in iletken poliasetileni sentezlemeleri (2000 yılı Nobel ödülü)

2.3 Polimer Moleküllerinin Sınıflandırılması ve Yapısı

Hayatımızın her alanında çok yaygın olarak kullanılan polimerleri daha iyi anlayabilmek için sınıflandırılmalarına da bakmak gerekmektedir.

2.3.1 Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

Polimerleri en genel halde, doğal ve yapay olarak iki grup da sınıflandırmak mümkündür. Ayrıca doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleri gibi doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen yarı sentetik polimerler de bulunmaktadır (Pişkin,1987). Doğal ve yapay polimerler arasındaki en büyük fark; doğal polimerlerin aynı boyda zincir yapısına sahip olmalarına karşın, yapay polimerlerde safsızlıkların olmasıdır. Bu durum, doğal polimerlere mekanik olarak üstün özellikler sağlar.

Çizelge 2.2 Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması (Pişkin,1987)

POLİMERLER		
Doğal Polimerler	Yapay Polimerler	Yarı Sentetik Polimerler
DNA, RNA, Proteinler Selüloz ve Türevleri Nişasta Doğal Kauçuk vb.	Polietilen Polipropilen Poli(etilen tereftalat) Polistiren Naylon vb.	Rejenere Selüloz ve türevleri Modifiye nişasta vb.

Son yıllarda, doğal polimerlerin özelliklerine yaklaşan yapay polimer elde etme çalışmaları bulunmaktadır. Doğal kauçuk, saç teli ve DNA gibi polimerleri doğal (biopolimerler) polimerlere; polietilen, naylon ve PET gibi polimerleri de yapay polimerlere örnek olarak gösterebiliriz.

2.3.2 Polimerlerin Zincir Yapısına Göre Sınıflandırılması

Polimer moleküllerini doğal veya yapay olmalarına bakılmaksızın zincir yapılarına göre çeşitli alt gruplara ayırabiliriz.

2.3.2.1 Ana Zincirlerinin Kimyasal Bileşimlerine Göre

Polimerler, ana zincirlerinin yapılarına göre organik, inorganik, elemento-organik polimerler olarak sınıflandırılabilirler.

Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içerirler. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer alamaz. Kararlı yapılar elde edilebilmesi için ikinci koşulda ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterli olmasıdır. Karbon-karbon bağ enerjisi 83 kcal/mol olup yeterli kararlılık sağlayabildiği için birçok organik polimerde ana zincir karbondan oluşmuştur. Buna karşın sırasıyla 33 kcal/mol ve 37 kcal/mol bağ enerjilerine sahip olan oksijen-oksijen ve azot-azot bağ enerjileri düşük olduğundan bu atomlardan ana zincir oluşamaz (Pişkin,1987).

İnorganik polimerlerde, ana zincirde karbon atomu yerine, periyodik cetvelin IV-VI grup elementleri yer alır. Si, Ge, B, P ve diğerleri homo veya hetero zincir yapıları oluşturur. İnorganik polimerlerin ana zincirlerindeki bağ enerjileri genellikle organiklerden düşüktür. Dolayısıyla bu polimerler daha yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterirler.

Ana zincirlerinde karbon içermeyen fakat yan zincirlerinde karbonlu bileşikler taşıyan polimerler elemento-organik polimerler olarak adlandırılırlar. Bu gruba örnek olarak yaygın olarak kullanılan polisiloksanlar verilebilir.

2.3.2.2 Zincirlerindeki Birimlerine Göre

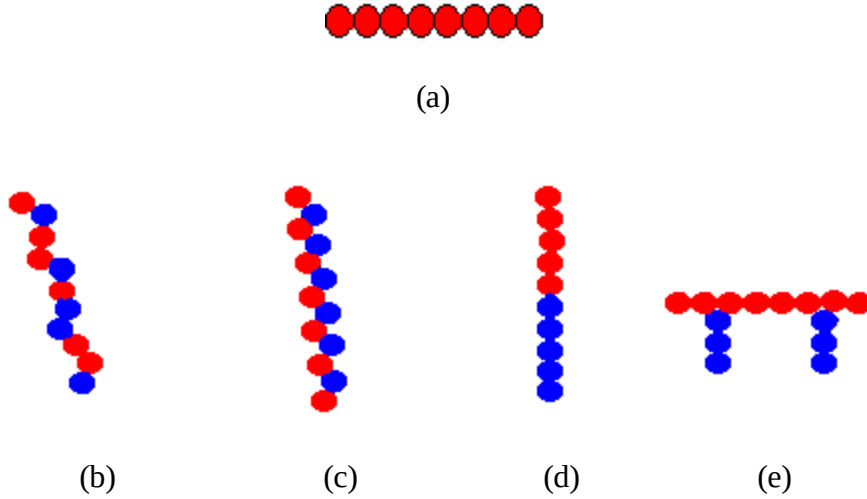
Polimerlerin yapısı monomerin çeşidine bağlı olarak değişiklik gösterir.

i) Benzer birimlerin birleşmesine göre;

Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” denir.

ii) Farklı birimlerin birleşmesine göre;

Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. Kopolimerler kendisini oluşturan monomer birimlerinin dizilişine göre; seçenekli (alternatif), blok, rastgele (random), graft (aşı) kopolimer olarak adlandırılırlar (Allcock ve Lampe,1990).



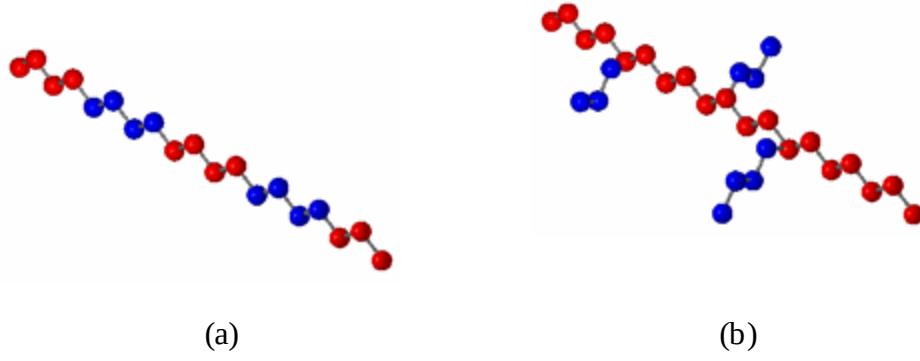
Şekil 2.2 Homopolimerlerin ve kopolimerlerin moleküler şeması

a) homopolimer, b) rastgele kopolimer, c) seçenekli kopolimer, d) blok kopolimer e) graft kopolimer

iii) Zincir segmentlerinin birleşmesine göre;

a) Blok kopolimerler

b) Aşılı kopolimerler.



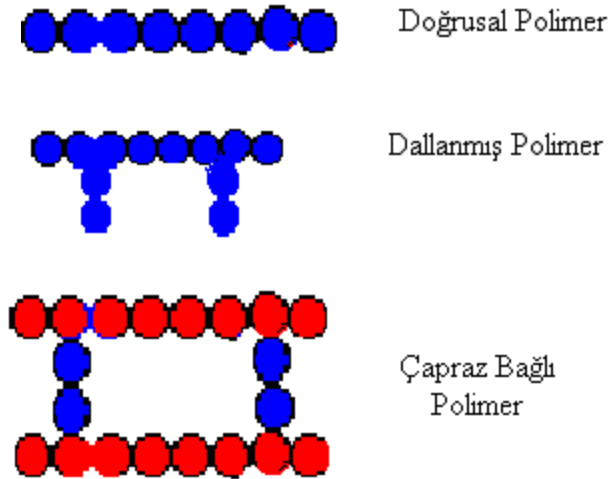
Şekil 2.3 Zincir segmentlerinin birleşmesine göre oluşan polimerlerin moleküller şeması
a) blok kopolimerler, b) aşılı kopolimerler

2.3.2.3 Zincirlerindeki Dallanmaya Göre

Polimerler zincir yapılarına göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapıda olabilirler. Yüksek yoğunluklu polietilen doğrusal polimerlere, alçak yoğunluklu polietilen dallanmış polimerlere örnek olarak verilebilir. Dallanmış polimerler zayıf dallanmış, güçlü dallanmış ve sıralı dallanmış olarak alt gruplara ayrılır. Çaprazbağlı polimerler de fiziksel olanlar ve kimyasal olanlar olarak ikiye ayrılır.

a) Fiziksel olanlar, termoplastikler [polietilen, polietilen (teraftalat),....]

b) Kimyasal olanlar, termosetler [fenol formaldehit,...].



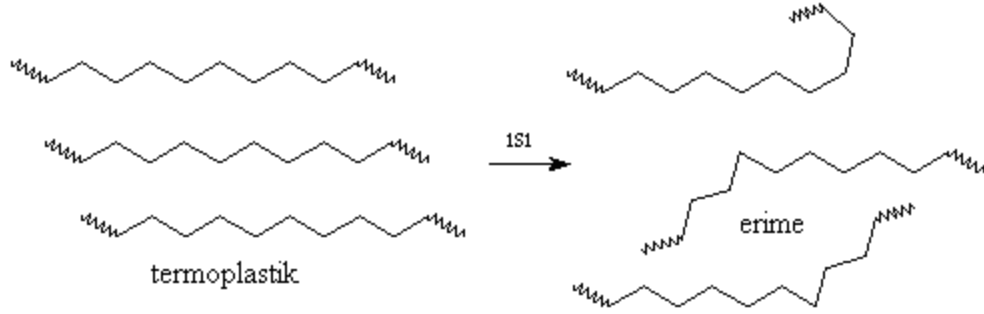
Şekil 2.4 Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin gösterimi

2.3.3 İşlenme Şekillerine (Isıya Karşı Gösterdikleri Davranışa) Göre Sınıflandırma

Polimerler, ısı ve çözücülere karşı gösterdikleri dirence göre termoplastik ve termoset olarak ikiye ayrılırlar.

2.3.3.1 Termoplastik Polimerler

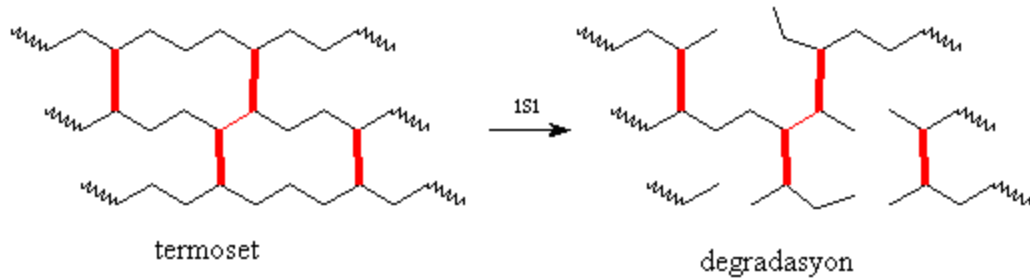
Termoplastikler, şekillendirme işlemi sırasında kimyasal değişime uğramayan, çözücü, ısı ve basınç etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Bunlar uzun lineer ve dallanmış zincirlerden oluşmuş sistemlerdir. Polietilen (PE) ve polietilen tereftalat (PET) bunlara örnek gösterilebilir. Termoplastik polimer zincirlerini moleküller arası kuvvetler veya ikincil kuvvetler bir arada tutarlar (Saçak,2002).



Şekil 2.5 Termoplastik polimerlerin ısı karşısında davranışı

2.3.3.2 Termoset Polimerler

Fiziksel etkiler altında çözünmeyen ve erimeyen polimerlere termoset polimerler denir. Bu tür polimerler çapraz bağlıdır ve bir kere şekillendirildikten sonra tekrar eritilip şekillendirilemezler. Fakat, çok yüksek sıcaklıklarda bozunuma uğrarlar. Günümüzde, havacılık ve uzay sanayii, otomotiv ve gemi sanayii gibi bir çok alanda üstün dayanma kabiliyetlerinden dolayı çok fazla kullanılmaktadırlar. Silikon ve poliüretan bu tür polimerlere örnek olarak gösterilebilir (Saçak,2002).

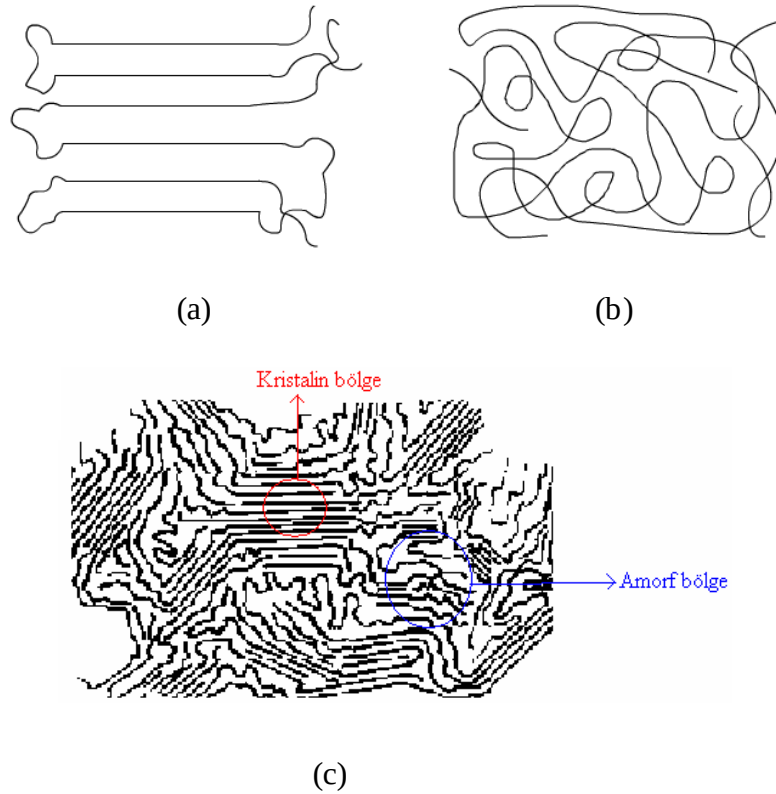


Şekil 2.6 Termoset polimerlerin ısı karşısında davranışı

2.3.4 Fiziksel Durumlarına Göre Sınıflandırma

Bir maddenin fiziksel yapısı her şeyden önce morfolojisine bağlıdır. Ayrıca, bir malzemenin yapı ile fiziksel özellikleri (mekanik, termal ve optik gibi) arasında da sıkı bir ilişki vardır. Polimer malzemelerde de morfoloji denilince akla kristal veya amorf bölgelerin varlığı gelir. Çünkü küçük mol kütleli maddeler ya kristal ya da amorf halde bulunurlar. Fakat polimerlerde her iki durum aynı anda mevcuttur. Bu nedenle, polimerler fiziksel durumlarına göre sınıflandırıldıklarında amorf, kristalin ve yarı-kristalin polimerler diye üç gruba ayrılarak incelenirler. Kristalin polimerlerde zincirler bir düzen içinde yer alırken (Şekil 2.7-a), amorf polimerlerde ise bir yumakta olduğu gibi birbirine içine girmiş gibidirler (Şekil 2.7-b). Yarı-kristalin polimerlerde ise yapının bir kısmı amorf, diğer kısımları kristalin özellik gösterir (Şekil 2.7-c). Amorf polimerlerde zincirler hareket halinde bulunduklarından, amorf bölgelerde farklı konformasyon hareketleri oluşur. Kristalin polimerlerde ise kristal hücreleri vardır ve atomlar buralarda hareketsiz halde bulunurlar (Şenvar,1986).

Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılganlık, buna karşılık amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Dolayısıyla malzemenin kristalinite derecesi mekanik özelliklerinde çok önemlidir. Düzenli yapılar ya da lineer zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleride kristalliliği arttırmaktadır.



Şekil 2.7 (a) Kristal, (b) amorf ve (c) yarı-kristal polimerlerin zincir yapılarının şematik gösterimi.

2.3.5 Sentez Yöntemlerine Göre Sınıflandırma

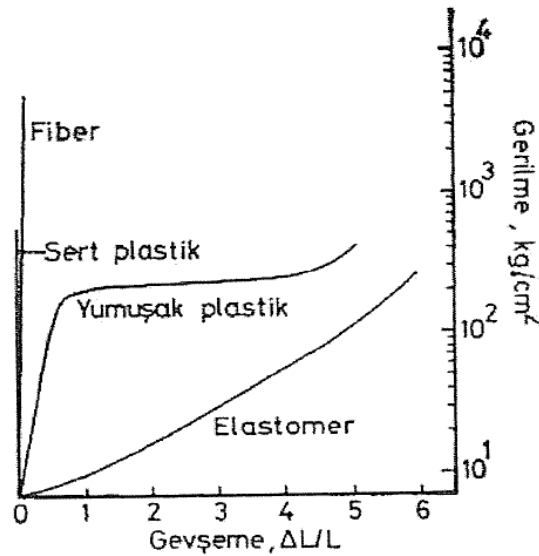
Polimerler, sentez yöntemlerine uygun olarak da sınıflandırılırlar. Carothers ve Flory polimerizasyon yöntemlerini, kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu ve katılma (zincir) polimerizasyonu olmak üzere iki gruba ayırdı. Katılma (zincir) polimerleri, monomerlerin ard arda bağlanması ile oluşurken kondenzasyon polimerleri, monomerlerin bağlanması sırasında su yada metanol gibi küçük moleküllerin açığa çıkması ile oluşurlar (Billmeyer,1962).

2.3.6 Mekanik Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Polimerik malzemelerin en önemli yanı, doğal ürünler yerine kullanılabilmelerine olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Bir polimerin mekaniksel davranışları gerilme-gevşeme (stress-strain) özellikleri ile incelenir. Bu amaçla, bir doğrultuda gerilen polimer örneğinin kopma noktasına kadar uzaması sırasındaki davranışı gözlenir. Gerilme, polimerin birim alanına uygulanan kuvveti; gevşeme ise, bu kuvvetin etkisi ile polimerin uzamasını belirtir. Mekanik özelliklerine göre polimerleri fiber (elyaflar), sert plastikler, yumuşak plastikler ve elastomerler olarak gruplandırabiliriz (Baysal,1994).

Bir polimerin gerilme-gevşeme davranışları başlıca dört nicelikle belirtilir.

1. Modül, polimerin şekil değiştirmeye karşı direnci,
2. Kopma kuvveti (tensile strength), polimerin kopması için gerekli olan gerginlik,
3. Kopma uzaması, polimerin kopma noktasındaki uzaması,
4. Esnek uzama, tersinir uzama olarak ölçülen esneklik.



Şekil 2.8 Elastomer, yumuşak plastik, sert plastik ve fiberin gerilme-gevşeme eğrileri (Baysal,1994)

Şekil 2.8’de elastomer, yumuşak plastik, sert plastik ve fiber olarak nitelendirilen polimerlerin tipik örneklerinin gerilme-gevşeme eğrileri çizilmiştir. Bu eğrilerin başlangıçtaki eğimleri modül değerlerini verir. Eğrilerin son noktalarından kopma kuvveti ve kopma uzaması bulunabilir (Baysal,1994).

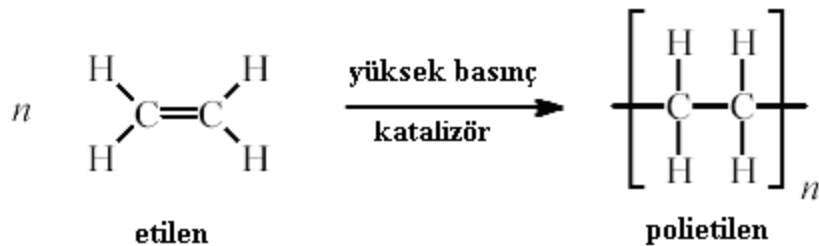
2.4 Polimerizasyon Reaksiyonları

Çok sayıda aynı veya farklı monomerin bir kimyasal işlemle birleşerek uzun zincirler oluşturmaya polimerizasyon denir (Beşergil,2003). Polimerizasyon reaksiyonları zincir (katılma) polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır.

2.4.1 Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

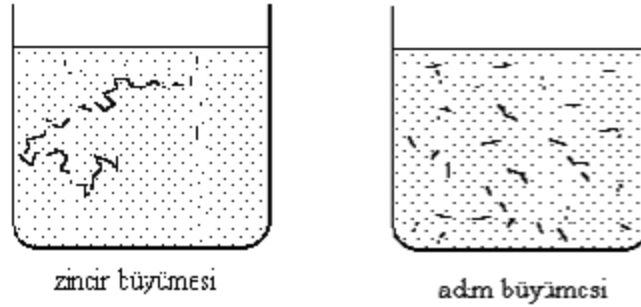
Zincir (katılma) polimerizasyonunda doymamış bağ içeren (etilen, stiren, vinil klorür vb.) monomer molekülleri doğrudan birbirlerine ve dolayısıyla büyümekte olan polimer zincirine birer birer ve hızla katılarak makromolekülleri oluştururlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında ortamda yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Zamanın ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artar ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez. Bu tür reaksiyonları başlatan aktif merkezler, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi ortaklanmamış bir elektronu bulunan ve “serbest radikal” denilen etkin bir madde olabilir. Bu etkin madde, tipik bir zincir polimerizasyonunda, tek bir başlama reaksiyonu ile binlerce monomer molekülünün polimerizasyonuna olanak verir. İyi bilinen birçok termoplastik yapı, katılma polimerizasyonu sonucunda elde edilir ve teknolojik açıdan çok fazla önem taşır. Polietilen, poli(vinil klorür), polistiren, poli(metil metakrilat) ve poli(vinil asetat) vb. günlük hayatımızda en fazla yeri olan, başlıca katılma polimerleridir (Allcock ve Lampe,1990).

Serbest radikaller katalizör ya da başlatıcı adı verilen ve bazı koşullarda kararsız olan bu maddelerin parçalanmasıyla oluşur.



Şekil 2.9 Örnek bir zincir (katılma) reaksiyonu

Zincir (katılma) polimerizasyonunu, radikal zincir katılma polimerizasyonu ve iyonik zincir katılma polimerizasyonu olarak iki başlık altında inceleyebiliriz (Flory,1953).



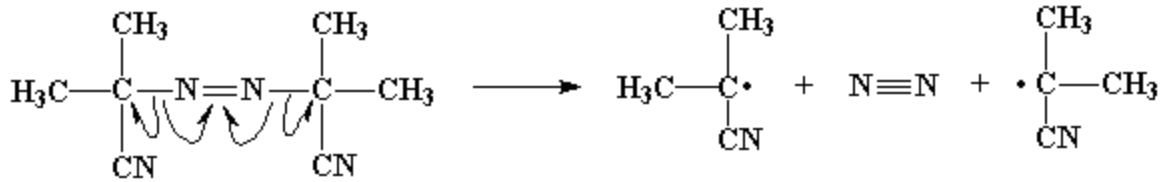
Şekil 2.10 Zincir ve adım büyümesinin karşılaştırılması

2.4.1.1 Serbest Radikal Zincir Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerizasyon birbirinden farklı hızlarda yürüyen; başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamaktan oluşur.

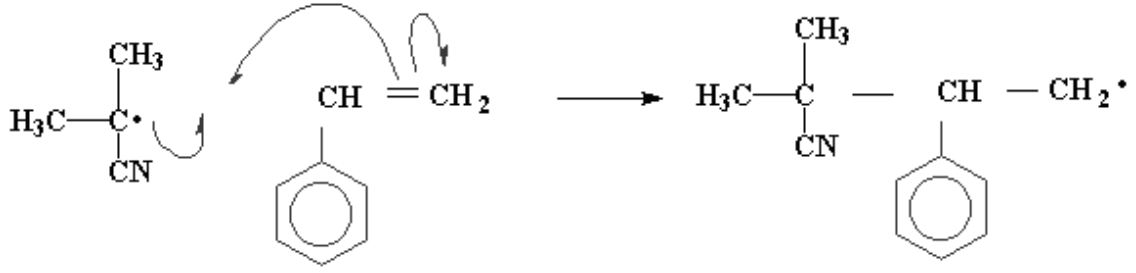
Başlama basamağında, monomer molekülleri çeşitli yöntemlerle aktiveleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla kullanılan en yaygın yöntem ortama inorganik veya organik peroksitler gibi bir başlatıcı ilave edilmesidir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikler ve redoks çiftleri kullanılır.

AIBN başlatıcısı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Aşağıdaki şekilde AIBN'nin ısı etkisi ile parçalanarak iki tane serbest radikale dönüşmesi görülmektedir.



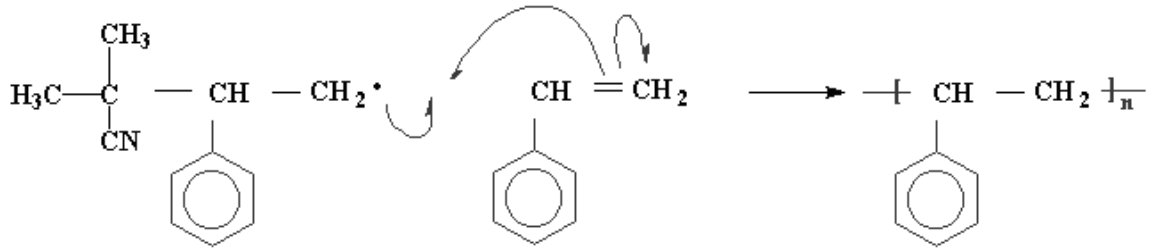
Şekil 2.11 AIBN'nin ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturma

Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Şekil 2.12'de başlatıcıdan oluşan radikaller stiren molekülündeki çift bağdan birini kırıp yeni bir radikal oluştururken böylece polimerizasyon reaksiyonunu da başlatmış olmaktadır.



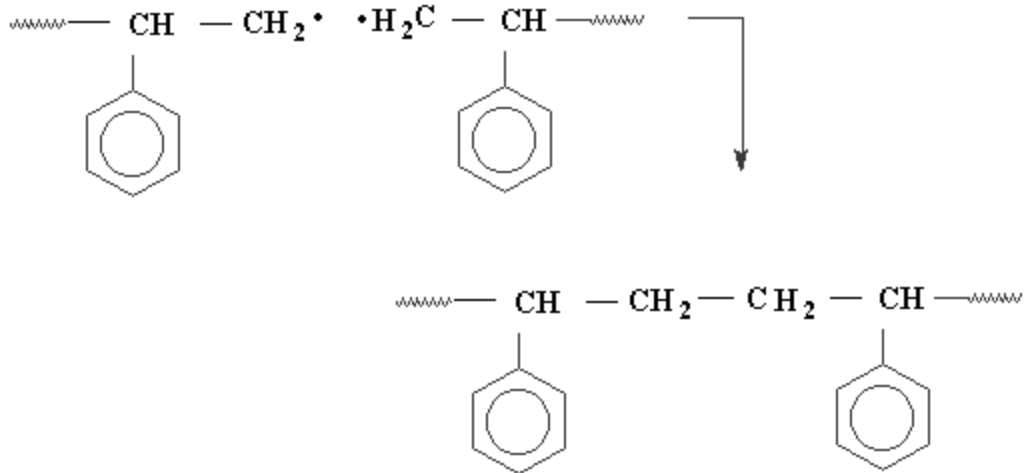
Şekil 2.12 Serbest radikalik polimerizasyonun başlama basamağı

Çoğalma basamağında, oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girer, monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri sürekli olarak büyür.

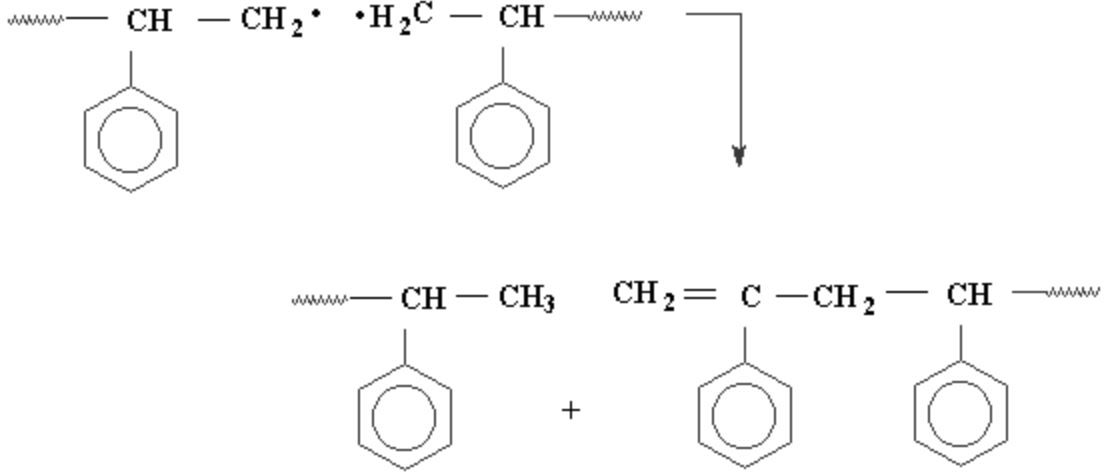


Şekil 2.13 Serbest radikalik polimerizasyonun çoğalma basamağı

Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Sonlanma olarak bilinen polimerizasyonun bu son aşamasında, artık ortamda monomer sayısı azalmıştır, büyüyen polimer zinciri aktivitesini kaybetmiş ve ölü polimer haline gelmiştir. Sonlanma “birleşme” veya “orantısız” olarak iki şekilde olabilir.



Şekil 2.14 Birleşme ile sonlanma



Şekil 2.15 Orantısız sonlanma

Birleşerek sonlanmada iki aktif zincir birleşerek kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşürler. Orantısız sonlanmada ise bir zincirden diğerine bir atom (genellikle β -hidrojeni) aktarılır. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar. Sonlanmanın birleşerek ya da ayrı ayrı ilerlemesi monomer yapısına ve polimerizasyon sıcaklığına yakından bağlıdır. Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir. Orantısız sonlanmada ise bir bağ kırıldığı için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle, çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda birleşerek sonlanma etkilidir.

Serbest radikal polimerizasyonunun önemli özellikleri ;

1. Reaksiyonun başlama aşamasında aktif merkezler oluşur ve bu aktif merkezler monomerler ile reaksiyona girerek monomer birimlerinin zincire eklenmesini sağlar.
2. Polimerizasyon esnasında monomer konsantrasyonu sürekli olarak azalır.
3. Büyük molekül ağırlıklı polimerler bir anda oluşur. Reaksiyon süresinin uzaması ile monomer birimlerinin artmasına rağmen, polimerin molekül ağırlığı veya zincir uzunluğu pek etkilenmez.
4. Sıcaklığın artması ile reaksiyon hızı artar fakat polimerin molekül ağırlığı azalır.
5. Serbest radikal polimerizasyonu başlama, ilerleme ve sonlanma basamakları üzerinden yürür.
6. Serbest radikal polimerizasyonunda başlama, ilerleme ve sonlanma basamaklarının hızları birbirlerinden farklıdır.

2.4.1.2 İyonik Zincir Polimerizasyonu

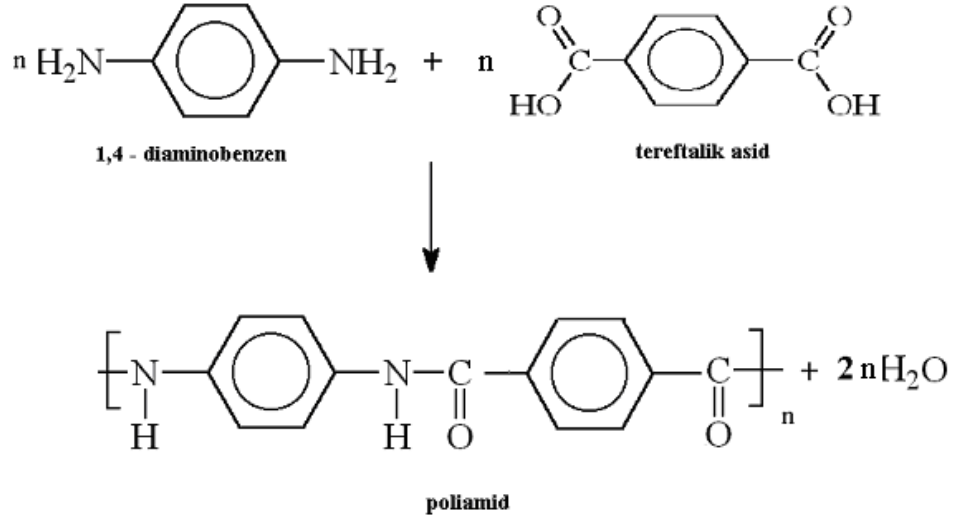
Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Polimerizasyon iyonik karakterdeki aktif merkezler (karbonyum veya karbanyon iyonları) ya da koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden gerçekleşir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyonuna göre son derece hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

İyonik zincir polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır. Katyonik polimerizasyonda, zincir büyümesinden katyonik merkezler (karbonyum) sorumludur. Anyonik polimerizasyonda ise zincir büyümesi anyonik merkezler (karbanyon) tarafından sağlanır. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, sübstitue gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinilklorür, vb. gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa yalnızca katyonik polimerizasyon söz konusudur. İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir.

2.4.2 Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin reaksiyona girmesi ve bunun sonucunda genellikle su gibi küçük bir molekülün ortamdan ayrılmasıyla elde edilirler. Burada en önemli koşul monomerlerin iki ya da daha fazla fonksiyonel grup içermesidir. -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, H₂O, NH₃, CO₂ ve N₂ gibi küçük moleküller çıkarak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6' nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir (Flory,1953).

Örneğin; poliesterlerin oluşumu iki fonksiyonlu gruba sahip iki monomer arasındaki tipik bir kondenzasyon reaksiyonudur ve reaksiyon sırasında meydana gelen su molekülleri ortamdan uzaklaştırılır. Bu tür reaksiyonlar, poliesterlerin yanısıra poliamid, fenol-formaldehit ve üre-formaldehit reçineleri gibi birçok önemli polimerlerin sentezi için temel oluşturur.



Şekil 2.16 Örnek bir kondenzasyon reaksiyonu

Kondenzasyon polimerizasyonunun karakteristik özelliklerinden önemli olanlarını şöyle sıralayabiliriz.

1. Polimerizasyon reaksiyonunun daha başlangıcında monomer madde, oligomerleri oluşturmak üzere reaksiyon ortamından kaybolur.
2. Polimerizasyon ilerledikçe zincir uzunluğu artar.
3. Zincir uzunluğu arttıkça fonksiyonlu grupların konsantrasyonu azalacağı için, yüksek molekül ağırlıklı polimerler daha yavaş olarak, sonra meydana gelirler.
4. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
5. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarında polimerizasyonun başlama, ilerleme, sonlanma aşamalarının hızları ve yürüyüş şekilleri birbirlerine benzer.
6. Polimerizasyon hızı, sıcaklık ile artmasına karşılık polimerin molekül ağırlığı bundan pek fazla etkilenmez.
7. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edebilmek için, yüksek dönüşümlere gitmek gerekir. Bunun için monomerler saf ve stokiometrik oranlarda alınmalıdır.
8. Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her büyüklükte moleküllerin bir karışımı bulunur.

2.5 Polimerizasyon Prosesleri

Kullanım yeri ve amacına göre, istenilen özellikte polimerler elde etmek için farklı polimerizasyon teknikleri uygulanmaktadır. Bu tekniklerde reaksiyonlar katı, sıvı veya gaz fazında gerçekleştirilebilir. Ticari ölçekteki polimerizasyonlar, büyük oranda sıvı fazda yürütülür. Birçok monomer, özellikle vinil ve halkalı bileşikler, ultraviyole veya γ -ışınlarıyla başlatılarak kristalin katı fazında polimerleştirilebilir. Ancak, ilerleme reaksiyonları çok yavaştır ve bu metod ticari olarak kullanılmaz. Aynı şekilde, birkaç vinil ve dien monomeri de ultraviyole ışınlar yardımıyla gaz fazında polimerleştirilir, fakat bu metodun ticari değeri yoktur. Sıvı faz polimerizasyonları, kullanılan sistemin fiziksel yapısına göre; kütle, çözelti, emülsiyon ve süspansiyon olmak üzere dörde ayrılır ve bunlar birçok ticari polimerin üretiminde yaygın olarak kullanılır (Saunders,1973).

2.5.1 Kütle (Yığın) Polimerizasyonu

Bu polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra belirli bir sıcaklık ve basınç değerinde doğrudan polimerleştirilir. Bu yöntemle saflık oranı yüksek polimerler elde edilir. Polimerizasyon sonucu oluşan ürün kendi monomerinde çözünebilir ve üretim sonrası ayırma, saflaştırma gibi prosesleri gerektirmez, doğrudan kullanılabilir. Diğer proseslere göre daha ucuz makine ve donanım gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir prosestir.

Kütle polimerizasyonu polikondenzasyon ürünlerinin elde edilmesi için uygun bir yöntemdir. Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarında, radikal polimerizasyonunun tersine, polimerizasyon süresince zincirlerin boyu yavaş bir şekilde artar, dolayısıyla reaksiyon ortamının viskozitesi hemen yükselmez. Bu prosesin en büyük dezavantajı, polimerizasyon sırasında ortaya çıkan ısıнын ortamdan kolay kolay uzaklaştırılamayışı yani sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır (Billmeyer,1962).

2.5.2 Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu uygun bir çözücü ya da seyreltici içinde, gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir. Bu tür prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük kalması dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Bu da kütle polimerizasyonunda ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldırmaktadır. Ancak, çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu

molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir.

2.5.3 Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu polistiren, polivinilklorür, iyon değiştirme reçineleri gibi ticari polimerlerin üretiminde kullanılan heterojen bir polimerizasyon tekniğidir. Bu proseste monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonunun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon stabilizörleri ve emülsifiye edicilerle süspansiyon kararlılığı desteklenir. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Bu proseste sistem parametrelerinin ayarlanması ile, 10 µm'den 10 mm'ye kadar istenilen tanecik boyutunda polimer elde edilebilir. Görüldüğü gibi, süspansiyon prosesi uygun bir ortam içinde yürütülen kütle polimerizasyonundan başka bir şey değildir. Her monomer damlacığı yeterli başlatıcı içerir ve ısıtılınca diğerlerinden bağımsız olarak polimerleşir. Sonlanma ve zincir transferi yavaş olduğundan, daha büyük molekül ağırlığına ulaşılır (Elias,1977).

Kütle prosesine göre en önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün mükemmel olmasıdır. Ayrıca, dağıtma ortamı olarak kullanılan su ucuzdur ve suyun yanma, patlama ve toksite gibi yan etkileri yoktur. Dezavantajları ise, sürekli karıştırma gerektirmesi ve süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren yardımcı işlemler içermesidir. Ayrıca, yüzeyine adsorbe olan stabilizatörler ve diğer katkı maddeleri nedeni ile ürün kısmen kirlenmektedir.

2.5.4 Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu sulu ortamda yürütülen bir proses olup, reaksiyon şartlarına bağlı olarak monomer, dağıtma ortamı (su veya organik çözücü), emülgatör ve başlatıcı olmak üzere en az dört bileşen içerir. Bu bileşenlerin uygun bir şekilde, belli bir sıcaklık aralığında bir reaktör içerisinde karıştırılmasıyla sürekli dağıtma ortamında monomer damlacıklarının kararlı bir emülsiyonu oluşur. Polimerizasyon sonunda, “lateks” olarak adlandırılan polimer taneciklerinin sudaki kolloidal dağılımı elde edilir (Ketta,1992). Günümüzde stiren-bütadien kauçuğu (SBR), poliakrilat, polimetakrilat, poli(vinil asetat), poli(vinil klorür) gibi ürünler bu polimerizasyon tekniğiyle üretilirler (Pişkin,1987).

Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon proseslerine göre belirgin bazı üstünlükleri vardır. Diğer proseslerde genellikle polimerizasyon hızı arttıkça elde edilen polimerin ortalama molekül ağırlığının azaldığı bilinmektedir. Molekül ağırlığının artması reaksiyon sıcaklığı ve başlatıcı konsantrasyonunun düşürülmesi sonucunda polimerizasyon hızındaki azalmayla sağlanabilir. Oysa emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilebilir. Bu yüksek dönüşüm hızı, üretim maliyetini düşürür. Bu yöntemle elde edilen ürünler (lateks), bir başka ayırma işlemi yapılmaksızın ya doğrudan doğruya ya da karıştırma yapıldıktan sonra kullanılabilir. Örneğin, boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk, vb. sentetik lateks olup doğrudan kullanılırlar (Erbil,2000).

Emülsiyon polimerizasyonu kolay denetlenebilir bir proses olup oluşan polimerizasyon ısı ortamdan rahatlıkla alınabilir. Kütle ve çözelti polimerizasyonlarına göre ortamın viskozitesi düşüktür, bundan dolayı da karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi kolaydır. Bu polimerizasyon tekniğinde; dağıtma ortamı olarak kullanılan su maliyetinin düşük olması, kolay temin edilebilir ve toksik etkisinin olmaması nedeniyle daha sağlıklı bir çalışma ortamı sağlar. Ancak bu proseste diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla saf polimer elde etmek zordur. Katı ürün elde etmek istediğimizde, polimeri dispersiyon ortamından ayırmak için uygulanacak olan ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemlerinin ilave materyal ve araçlar gerektirmesi prosesin maliyetini artırır (Erbil,2000).

2.5.5 Dispersiyon Polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyonu klasik süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen tane boyutu aralığını doldurmak üzere geliştirilen bir tekniktir. 1950'lerde otomotiv endüstrisindeki ihtiyaçtan doğmuştur (Poehlein,1996). Dispersiyon polimerizasyonunu diğer polimerizasyon tekniklerinden ayıran en önemli fark, organik bir dağıtma ortamında gerçekleşmesidir. Bununla birlikte yapı olarak emülsiyon polimerizasyonuna benzemektedir. Bu polimerizasyon tekniği ile 1-10 μm aralığında monodispers mikroküre sentezi gerçekleştirilmektedir (Arshady ve George,1993).

Dispersiyon polimerizasyonunda başlangıçta tek faz vardır. Monomerin çözündüğü ancak polimerin çözünmediği bir dağıtma ortamı seçilir, bunun için genellikle alkol karışımları kullanılır. Bu faza belirli oranda su eklenir. Başlatıcı olarak radikalik başlatıcılar, emülgatör olarak da polimerik maddeler tercih edilir. Polimerizasyon başladıktan bir süre sonra belirli bir molekül ağırlığına ulaşılır ve bu tanecikler dağıtma ortamında çökerler. Bu çökme olayını

ve tanecik boyutunu, alkol/su karışımı kontrol eder. Çözünmeyen yapı oluştuktan sonra büyüme (molekül ağırlığında artma) devam eder.

2.5.6 Yüzeyarası Polimerizasyon

Yüzeyarası polimerizasyon birbirinde çözünmeyen iki sıvı arasındaki yüzeyde gerçekleşir. Çözücülerden biri bir monomeri, diğeri başka bir monomeri çözer. Çözücülerin yüzeyleri arasında oluşan polimer katıdır. Sıvılar karıştırılmazsa yüzeyarasında katı bir polimer filmi elde edilir. Film, yüzeyarasından sürekli olarak ip şeklinde çekilebilir. Sıvılar arasından filmin uzaklaştırılmasına tekrar sıvı-sıvı yüzeyarası oluşacağından polimerizasyon devam eder (Beşergil,2003).

Karışmayan sıvılar çalkalanarak özellikleri geliştirilmiş polimerler elde edilebilir. İşlem genel olarak inert bir çözücüde çözülmüş bir dikarboksilik asitin, diasit klorürü ve suda bir inorganik baz ile çözülmüş bir bisfenol veya daimin arasındaki reaksiyondur. İşlemin düşük sıcaklıklardaki reaksiyon hızı yüksektir (Beşergil,2003).

2.5.7 Katı-Hal Polimerizasyonu

Katı-hal polimerizasyonu sanayide, kondenzasyon polimerlerinin molekül ağırlıklarını yükseltmek amacıyla kullanılır. Kondenzasyon polimer zincirleri üzerinde, bir safsızlıkla veya durdurucu ile reaksiyona girmedikçe, bifonksiyonel son gruplar vardır. Bu son gruplar polimer moleküllerinin birbirleriyle birleşmesini sağlayabilirler. Naylon-6,6 gibi bazı katı polimerlerin erime noktalarının altında ısıtılmasıyla daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir (Beşergil,2003).

Çizelge 2.3'te polimerizasyon yöntemleri ve Çizelge 2.4'te bazı endüstriyel polimerlerin elde edilmesinde uygulanan yöntemler verilmiştir.

Çizelge 2.3 Sanayide uygulanan polimerizasyon yöntemleri (Beşergil,2003)

	POLİMER	KÜTLE	ÇÖZELTİ	SÜSPANSİYON	EMÜLSİYON	YÜZEYARASI
Zincir-Büyüme Polimerizasyonu	ABS polimerleri		X		X	
	Akrilik Polimerler	X	X	X	X	
	Butil Kauçuğu		X			
	EPDM		X			
	Asetal Reçineleri	X		X		
	Polietilen (Alçak Yoğunluklu)	X	X	X	X	
	Polietilen (Yüksek Yoğunluklu)		X	X		
	Poliizopren		X			
	Polipropilen	X	X	X		
	Polistiren	X	X	X	X	
	Poli(vinil asetat)	X	X	X	X	
	Poli(vinil klorür)	X	X	X	X	
	Fluoroelastomerler				X	
Basamaklı-Büyüme Polimerizasyonu	Alifatik Poliamid (Nylon-6,6)	X	X			
	Alifatik Poliamid (Nylon-6)	X	X			
	Aromatik Poliamidler		X			
	Fenolik Reçineler		X			
	Poliesterler	X				
	Polikarbonatlar		X			X
	Poliimid		X			
	Poliüretan	X		X		
	Amino Reçineler			X		

Çizelge 2.4 Polimerizasyon yöntemleri ve özellikleri (Beşergil,2003)

YÖNTEM	ÖZELLİKLERİ	ÖRNEK
Kütle	Homojendir; monomer, polimerin çözücüsüdür.	Metil metakrilat
	Homojendir; çözücü ilavelidir ve monomer, polimer eriyiğinde çözünür.	Naylon-6,6
Çözelti	Homojendir; monomer ve polimer seyrelticide çözünür.	Etil benzende Stiren
	Heterojendir; monomer ve polimer seyrelticide çözünür, katalizör çözünmez.	Etilen ve propilenin bir hidrokarbona kopolimerizasyonu
	Heterojendir; A polimeri B monomerinde çözünür, polimerde faz ayrılır.	Polibütadien kauçuğu ile yüksek darbe PS
Süspansiyon	Heterojendir; polimer, monomerde çözünmez.	Vinil klorür, seyreltici-siz
	Heterojendir; monomer seyreltici ile karışır, polimer karışmaz.	Suda akrilonitril
	Heterojendir; monomer ve polimer dağıtıcıda karışmaz.	Suda vinil klorür
Emülsiyon	Heterojendir; monomer ve polimer bir yüzey aktif madde ile su gibi bir seyrelticide dağıtılır. (koloidal dağılma)	Bütadien ve Stiren kopolimerleri
Yüzeyarası	Heterojendir; monomer A ve B birbirinde karışmayan çözücülerde çözünürler.	İnert organik çözücüde fosgen, sulu sodyum hidrositte bisfenol A
Katı Hal	Polimer moleküllerinin bifonksiyonel son gruplardan kondenzasyonu	Naylon-6,6

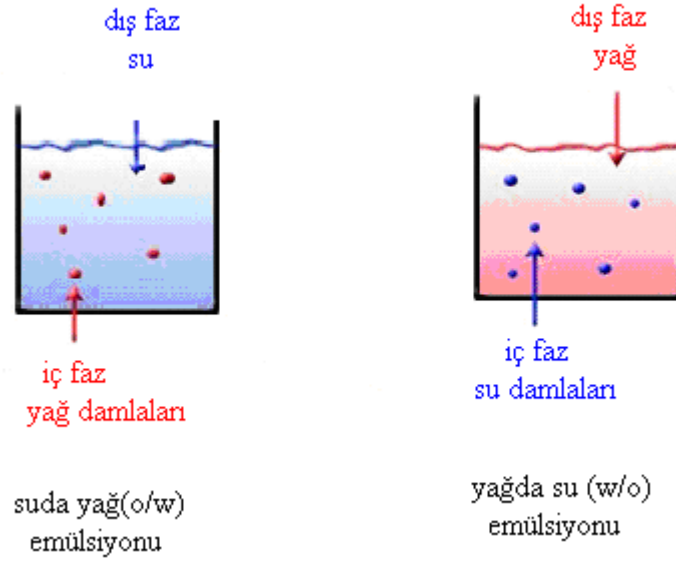
3. EMÜLSİYONLAR

Sanayide birçok alanda karşımıza çıkan emülsiyon, ilk defa 1674 yılında GREW tarafından İngiltere'de kullanılmıştır. GREW; yağı, yumurta ile karıştırarak emülsiyon tipi bir karışım hazırlamıştır. 1747 yılında da Dublin'de bir eczacı olan BARTON, arap zıkkını ile badem yağı emülsiyonunu hazırlamıştır. Son olarak, yağ içinde su emülsiyonu 1910 yılında Oswalt tarafından hazırlanmıştır (Mirka,2004).

Emülsiyonlar birbiriyle karışmayan en az iki sıvıdan birinin, diğeri içinde damlalar halinde dağılmasıyla oluşan homojen görünümli (kolloidal) heterojen sistemlerdir. Bir emülsiyonda, sıvı fazlardan biri su gibi polar bir madde, diğeri ise nonpolar bir akışkan olan yağdır. Yağ terimi, suda çözünmeyen herhangi bir akışkanı gösteren genel bir ifadedir. Ortamda damlalar halinde dağılmış olarak bulunan sıvı, süreksiz veya iç faz, damlaların içinde dağıldığı ortam da sürekli veya dış faz olarak adlandırılır (Becker,1972).

Bir emülsiyonun dış görünüşünü dağılan fazın tanecik büyüklüğü tayin eder. Emülsiyonlar, dağılan taneciklerin boyutuna bağlı olarak makroemülsiyon, mikroemülsiyon ve nanoemülsiyon olmak üzere üçe ayrılırlar. Makroemülsiyonlar, 400 nm'den büyük taneciklere sahip, genellikle beyaz renkli emülsiyonlardır. Emülsiyonların en çok bilinen tipleridir ve tanecikler mikroskop altında rahatlıkla görülebilirler (Rosen,2004).

Makroemülsiyonlar, dağılan fazın doğasına bağlı olarak su içinde yağ (yağ/su; o/w) ve yağ içinde su (su/yağ; w/o) emülsiyonları olmak üzere ikiye ayrılırlar (Şekil 3.1.). Eğer emülsiyon, yağ damlacıklarının dağılma ortamı olan sulu fazda dağılması ile oluşuyorsa buna yağ/su (o/w) emülsiyonu denir. Burada yağ süreksiz iç faz, su ise sürekli dış fazdır. Bu yolla oluşan emülsiyonlar klasik emülsiyon olarak bilinirler. Eğer emülsiyon, suda karışmayan sürekli yağ fazında su damlalarının dağılmasıyla oluşuyorsa buna su/yağ (w/o) emülsiyonu denir. Burada ise su süreksiz iç faz, yağ sürekli dış fazdır. Bu tip emülsiyonlar ters emülsiyon olarak bilinirler.



Şekil 3.1 Su/yağ ve yağ/su emülsiyonlarının şematik gösterimi [1]

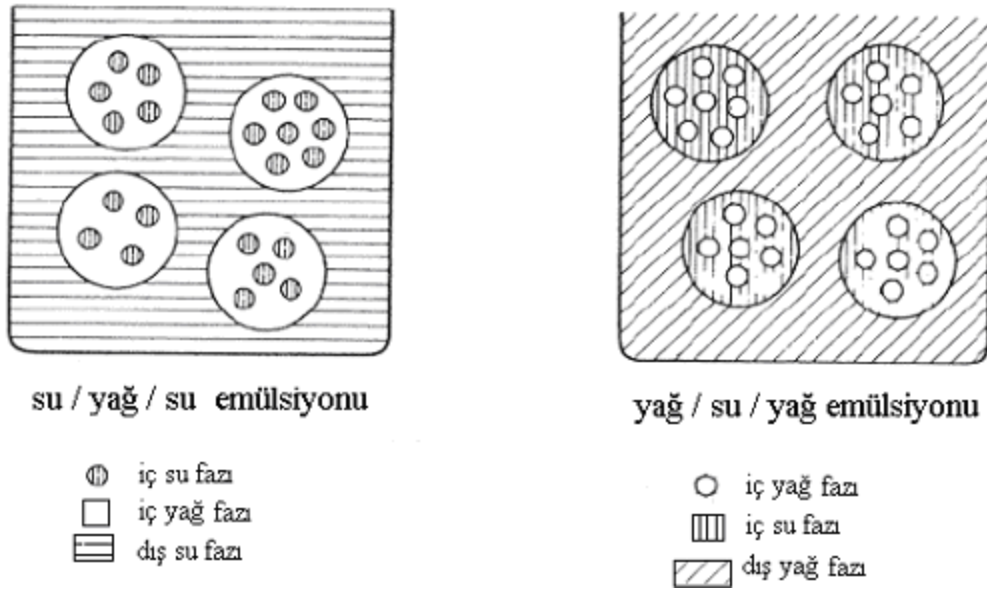
Mikroemülsiyonlar, 100 nm'den küçük taneciklere sahip saydam (şeffaf) dispersiyonlardır. Bunlar su dışarıda (o/w), yağ dışarıda (w/o) veya her ikisi de olabilirler. Birinci durumda sistem bir fazdan oluşur ve bu yüzden miseller iki sıvıdan fazlasını çözmekten sorumlu olduğundan ara yüzey yoktur. İkinci durumda ara yüzey alanı öyle geniş ki; mikroemülsiyon oluşumunun küçük işle oluşması için düşük ara yüzey alanı oluşturmalıdır. Sonuç olarak ara yüzey alanı, küçük taneciklerin fazlasıyla sarılması için, mikroemülsiyonlara özgü, yağın sürekli olduğu yapılardan suyun sürekli olduğu yapılara geçiş sağlayabilecek kadar yüksek esnekliğe sahip olmalıdır. Üç fazlı bir sistemde; nonpolar faz (o) ve sulu faz (w) ve bunların arasındaki berrak, akışkan orta faz (emülgatör) mikroemülsiyon olarak kabul edilir; eğer emülgatörün konsantrasyonu arttırılırsa, orta faz, su ve yağ fazlarını birleştirerek tek faz oluşturur. Mikroemülsiyonlar, sadece bir emülgatör kullanılarak hazırlanabilmelerine rağmen, emülgatör- yardımcı emülgatör kombinasyonlarıyla da hazırlanabilirler. Eğer tek fazlı mikroemülsiyon yerine üç fazlı emülsiyon elde edilirse, emülgatör- yardımcı emülgatör karışımının konsantrasyonu, su ve yağ fazlarının ikisi de emülgatör fazının çözülmesiyle yok olana kadar arttırılır (Milton,2004).

Nanoemülsiyonlar ise miniemülsiyonlar olarak bilinirler ve tanecik boyutları 100-400 nm arasında değişen mavi-beyaz emülsiyonlardır. Aynı zamanda miniemülsiyonlar, iyi dağılmış emülsiyonlar veya çok iyi emülsiyonlar olarak da bilinirler. Emülsiyon edici, %15-30 oranında kullanılan mikroemülsiyonların tersine, genellikle yağ fazının %1-3'ü kadardır ve genellikle uzun zincirli alkol yapıları emülgatör ve yardımcı emülgatör karışımıdır. Yardımcı emülgatörün

zincir uzunluğu, mikroemülsiyonlarda kullanılan kısa uzunluktakilerin tersine en az 12 karbonludur.

Nanoemülsiyonlar, kozmetikte ve farmasetik ilaç dağılım sistemlerinde polimer hazırlanmasında kullanılır. Nanoemülsiyon oluşumu için önerilen mekanizma, karıştırılmış misel yapıların çözücüyle şişirilmesi ve bu şişmiş yapıların 400 nm çapından küçük damlacıklara parçalanmasıdır. Yağ fazından su fazına, karıştırma esnasında, yağlı alkolün transferinin kazandırdığı entropi, oluşum için önemli bir öğedir. 1µm'den küçük tanecikler üzerindeki yerçekimi etkisi Brownian hareketinden küçük olduğu için nanoemülsiyonlar kremleşmezler (Milton,2004).

Bunların dışında, basit yağ/su ve su/yağ tipi emülsiyonlardan daha karışık olan ve aynı anda her iki emülsiyon tipini bir arada bulunduran sistemler vardır. Bunlara çok fazlı (multiple) emülsiyonlar denir. Su/yağ/su (w/o/w) ve yağ/su/yağ (o/w/o) olmak üzere ikiye ayrılırlar (Şekil 3.2). Su/yağ/su emülsiyonları, su fazında dağılmış bulunan yağ damlalarının kendi içinde de su damlalarını sarmasıyla oluşurlar. Yağ/su/yağ emülsiyonları ise yağ fazında dağılmış olan su damlalarının kendi içinde de dağılmış olan yağ damlalarını sarmasıyla oluşan sistemlerdir (Rosen,2004).



Şekil 3.2 Multiple emülsiyonlar (Milton,2004)

Su/yağ emülsiyonları yağsı bir yapıya sahipken, yağ/su tipi emülsiyonlar daha kremi bir yapıdadır ve kolay yıkanabilirler. Bu iki emülsiyon tipi sahip oldukları farklı özelliklerden dolayı birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilirler. Yağ/su emülsiyonları genellikle süt beyazı rengindeyken su/yağ emülsiyonlarının rengini yağın rengi belirler. Emülsiyonlar genellikle

dış fazları ile kolaylıkla seyreltilebilirler. Yani yağ/su emülsiyonları su ile, su/yağ emülsiyonları ise yağ ile seyreltilebilir. Dış fazı su olan yağ/su emülsiyonları su fazına olan benzerliklerinden dolayı elektrik iletkenliğine sahiptirler ancak dış fazı yağ olan su/yağ emülsiyonları elektrik akımını iletmezler. Bundan dolayı yağ/su emülsiyonları su/yağ emülsiyonlarından daha yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir.

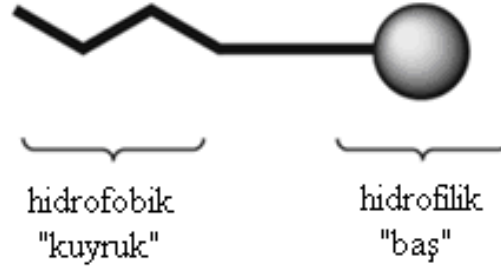
Bir emülsiyonun normal veya ters olması genellikle dış fazına bağlıdır. Dağılma ortamına özelliğini bilmediğimiz bir boya eklediğimizde emülsiyonun renk alıp almamasına göre emülsiyon tipini belirleyebiliriz. Ortama suda çözünebilen bir boya eklediğimizde emülsiyon renkleniyorsa bu, yağ/su tipi bir emülsiyondur. Bu durumda su/yağ emülsiyonları ise hafif renklenirler. Yağda çözünebilen bir boya eklediğimizde ise; dış fazı yağ olan su/yağ emülsiyonları boyanır. Emülsiyon tipini belirlemede kullanılan diğer bir yöntem filtre kağıdı kullanılarak uygulanır. Emülsiyondan alınan örnek, filtre kağıdına damlatıldığında yağ/su emülsiyonunda su hızla difüze olurken, su/yağ emülsiyonunda su difüze olmaz, yağ ise çok yavaş difüze olur. Ayrıca UV ışığında yağ/su tipi emülsiyonlar ışık yaymazlarken, su/yağ tipi emülsiyonlar ışık yayarlar (Rosen,2004).

3.1 Emülsiyonların Bileşimi

Genel olarak bir emülsiyon bileşiminde yağ, su ve emülgatör bulunur. Yağ fazı, emülsiyonun kullanılış amacına, yağın toksititesine ve diğer eklenen maddelerle olan etkileşimine göre seçilir. Emülsiyonların oluşumu sırasında kullanılan suyun niteliği de önemlidir. Sularda bulunan bazı metal iyonları, emülgatör moleküllerinin yüzeyler arasındaki adsorbsiyonunu engeller. Bu sebepten dolayı; emülsiyonların üretiminde su fazı olarak en çok iyonlarından arındırılmış (deiyonize) su kullanılır. Ayrıca su yerine aromatik sular da kullanılabilir. Ancak birbiriyle karışmayan bu iki sıvı kendi kendilerine emülsiyon oluşturmaz. Sistemi kararlı hale getirmek için ortama üçüncü bir bileşen olan emülgatörler katılır. Emülsiyonlar iki sıvı komponentin birbiri içinde homojen dağılmasıyla hazırlandıklarından, dağılan fazın konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda faz ayrılması görülebilir. Bu yüzden kararlı bir emülsiyon hazırlamak için ortama emülsiyon yapıcı yüzey aktif maddeler katılır. Emülgatör olarak da bilinen bu maddeler emülsiyon oluşumunu kolaylaştırarak, emülsiyonun karalığını sağlarlar (Becher,1966). Emülsiyon hazırlanması esnasında, birbirine karışmayan bu iki sıvı arasında minimum arayüzey oluşur. Ancak bu minimum arayüzey, sistemi termodinamik olarak kararsız kılacağından; emülgatör bu arayüzeyde film oluşturarak sistemi kararlı hale getirir.

Emülgatör molekülü Şekil 3.3'ten de görüldüğü gibi baş ve kuyruk denilen iki kısımdan

oluşur. Doğrusal yapıdaki emülgatör moleküllerinin bir ucunda çözücü sistemine uygun bir fonksiyonel grup, diğer ucunda da çözücü sistemine uygun olmayan bir fonksiyonel grup vardır. Hidrofilik (suyu seven) baş kısım genellikle suda çözünebilen polar veya iyonik bir gruptur. Hidrofobik (suyu iten) kuyruk kısmı ise suda çözünmeyen 8-18 karbon içeren düz veya az dallanmış bir hidrokarbon zincir olabilir.



Şekil 3.3 Emülgatör molekülünün şekli [2]

Polar olan hidrofilik kısım; non-iyonik, iyonik veya çift iyonlu olabilir. Hidrokarbon zincirleri, sulu ortamda su molekülleri ile çok az etkileşirken, polar veya iyonik baş gruplar su molekülleri ile dipol veya iyon-dipol etkileşimleri yaparlar. Suda çözünebilen emülgatörlerde, su molekülleri ile kuvvetli etkileşim vardır. Bu sebeple oluşan dağılımın birleştirici etkisi ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağı, hidrokarbon zincirini suyun dışına sıkıştırır, bu yapıdan ötürü de bu zincirler hidrofobiktir (Tharwat,2005).

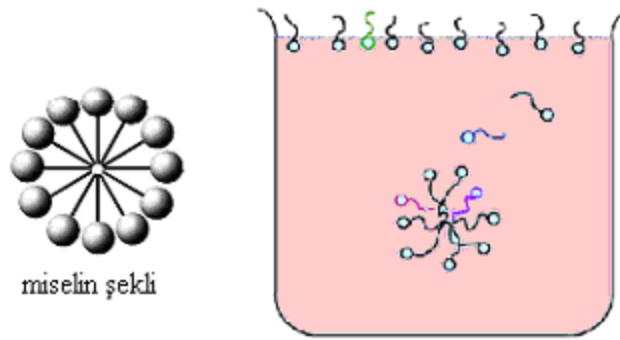
Normal bir yağ su sistemine emülgatör molekülü eklendiğinde Şekil 3.4’de de görüldüğü gibi su seven polar kısım suya doğru, yağ seven non-polar kısım da yağa doğru yönelir. Emülgatör molekülünün su için olan yakınlığı yağ için olan yakınlığıyla dengelenir. Molekülün hidrofilik ve liyofilik kısımları karşıt fazlarda düşük çözünürlüğe sahiptir. Genellikle çözünürlüklerinin yüksek olduğu fazı tercih ederler.



Şekil 3.4 Emülgatör molekülünün su yağ arayüzeyinde yönelmesi [3]

Emülgatörler, bir sıvının yüzey veya arayüzey özelliğini çok az miktarlarda o sıvıda çözünse bile belirli bir şekilde değiştiren maddelerdir. Bu maddeler, çok düşük konsantrasyonlarda bile olsalar çözücülerinin yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde düşürürler. Yüzey aktif maddeler ana çözeltideki konsantrasyonları belli bir değeri aştıktan sonra suda sınırlı olarak çözünebilen misel denilen hidratlı kümeleri oluştururlar (Şekil 3.5). Misel oluşumu, sistemin serbest enerjisini azaltmak amacıyla hidrokarbon zinciri ve su arasındaki temasın azaltılmasına dayanır. Misel genişledikçe, içinde molekülün öteleme enerjisi artar ve böylece oluşan düzenden düzensizliğe geçiş, serbest enerji azalmasına sebep olur. Bu azalma ile birlikte oluşan diğer enerji değişimleri, çok moleküllü kümeleşmenin olduğu sisteme, ikili ve üçlü kümelerinkinden daha düşük bir serbest enerji sağlar ve sistemi daha kararlı kılar (Tharwat,2005).

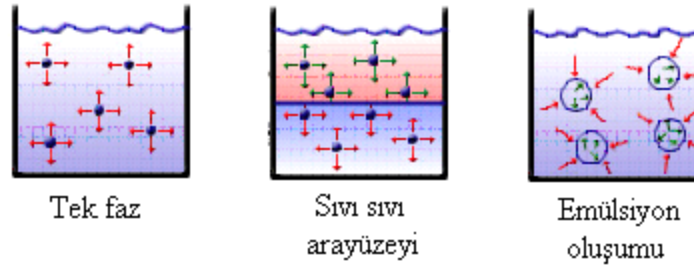
Misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyona “kritik misel konsantrasyonu” (CMC) denir. Bu değer altında kararlı bir emülsiyon oluşmazken üstündeki konsantrasyonlarda misel oluşumu artar. Miseller bir fazı diğerinde dağıtarak kararlı bir yapı oluştururlar. CMC, emülgatör etkinliğinin bir ölçüsüdür ve belli bir sıcaklıkta, belli bir madde için özeldir. Düşük CMC arayüzeyi doyurmak ve misel oluşturmak için az miktarda emülgatörün gerektiğini gösterir. Diğer bileşenlerin oluşumu ve sıcaklık misel oluşumunu etkileyebilir (Baykut,1986).



Şekil 3.5 Misel yapısı ve misel oluşumu [3]

Emülgatör molekülleri ya da iyonları su/yağ arafazında adsorplanarak burada bir arayüzey filmi oluştururlar. Bu filmi oluşturan emülgatör moleküllerinin hidro fobik uçları yağ tarafına, hidrofilik uçları su tarafına olmak üzere yönelirler. Filmin bir tarafı su, diğer tarafı yağ ile ıslandığından filmin iki tarafı arasında yüzey gerilimi farkı vardır. Yağ-su arasındaki yüzeye yerleşen bu ajanlar burada birbiriyle temasta olan iki faz arasındaki yüzey tabakasının özelliklerini değiştirirler. Bu arayüzeyde toplanan emülgatör molekülleri su moleküllerini bir arada tutan kuvvetleri kırarak suyun yüzey gerilimini düşürürler. Böylelikle yağ damlacıklarının birbiriyle birleşmesini engeller ve Şekil 3.6’dan da görülebileceği gibi kararlı

bir emülsiyon oluştururlar (Baykut,1986).



Şekil 3.6 Emülgatör moleküllerinin etkisi ile emülsiyon oluşumu [1]

Emülgatörün arayüzeyde adsorplanma derecesi molekülün yapısına ve arayüzeyde bulunan iki fazın doğasına bağlıdır. Sıvı-sıvı ara fazındaki gerilim, sıvı fazların birbiriyle karışmasını engelleyen bir kuvvettir. İki sıvı faz arasındaki yüzey gerilimi ne kadar büyükse bu fazlardan birinin diğeri içinde dağılması için gerekli olan enerji o kadar fazladır. Bundan dolayı kararlı bir emülsiyon oluşturmak için itici kuvvet misel oluşumuyla faz sınırındaki serbest enerji düşüştür (Becher,1966).

Emülgatörler yapısal olarak içerdikleri hidrofilik grubun iyonik veya non-iyonik karakterine göre sınıflandırılabilirler.

Anyonik emülgatörler; karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfatlar da olduğu gibi negatif yük taşıyan hidrofilik gruba sahip olan moleküllerdir. Uzun hidrokarbon zincirli karboksilik asitlerin ya da bu asitlerin sülfolanmış bileşiklerinin Na, K ve amino tuzlarıdır Ucuz olmaları ve deterjan sanayinde kullanımının yaygın olmasından dolayı endüstride en çok kullanılan emülgatörlerdir. En iyi deterjan özelliği 12-16 karbon atomu zinciri uzunluğuna sahip, düz alkil yapısındaki hidrofofik zincirlerle sağlanır. Lineer zincirler, daha etkin olduklarından ve daha kolay parçalanabildiklerinden dolayı kullanılırlar. En sık kullanılan anyonik emülgatörler karboksilatlardır. Karboksilatların sodyum veya potasyum tuzları etkin temizleme özelliğine sahiptir. İlk bulunan emülgatör olan sabunlarda karboksilat olan potasyum sitearat ve sodyum miristat'tır. Sülfatlardan sodyum dodesil sülfat ise, kolay hidrolize uğramasından dolayı sıklıkla kullanılır ancak deri üzerinde tahribata yol açtığı için kişisel bakım ürünlerinde kullanılmaz (Tharwat,2005).

Kasyonik emülgatörler, hidrofofik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Hidrofilik özellikleri azot atomundan, hidrofofik özellikleri ise azota bağlı hidrofofik gruptan kaynaklanır. Bunlar primer amin, sekonder amin ve kuaterner amonyum tuzlarıdır. Kasyoniklerin en sık kullanılan sınıfı 8-18 karbon atomundan oluşan alkil

trimetil amonyum klorür bileşimidir. Diğer bir sık kullanılan sınıfı ise iki zincirli alkil grupları içerenlerdir. Bu dialkil emülgatörler mono alkil kuaterner bileşiklerden daha az suda çözünürler fakat bunlar deterjanlarda yumuşatıcı olarak sıklıkla kullanılırlar. Bakterileri öldürmede kullanılan alkil dimetilamonyumklorür de endüstride sıklıkla karşımıza çıkan katyonik emülgatörlerdendir. Katyonik emülgatörler genellikle suda çözünüp inorganik iyonlara ve sert suya dayanıklı olan pH değişimlerine karşı duyarlı kimyasallardır (Tharwat,2005).

Amfoterik emülgatörler, aynı molekül içinde hem anyonik hem de katyonik grup içerirler. Amfoteriklerin en temel özelliği çözündükleri çözeltinin pH'ına bağlı olmalarıdır. Asidik çözeltielerde molekül pozitif yüklenir ve katyonik emülgatör gibi davranırken; bazik çözeltielerde negatif yüklenip anyonikler gibi davranır. İki iyonik grubun da eşit olduğu(eşit iyonize olduğu) belli pH değeri çözeltinin izoelektrik noktası olarak tanımlanır. Amfoterik emülgatörler, bazen zwitter iyonlara karşılık gelirler. Zwitter iyonik emülgatörler mükemmel dermatolojik özellik gösterirler. Bunlar çok az göz alerjisi sergilerler ve genellikle şampuanlar ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılırlar. En sık kullanılan amfoterikler trimetilglisin türevleri olan N-alkil betainlerdir. Bu alkil betainler bazen alkil dimetilglisinatlar olarak da tarif edilebilirler (Tharwat,2005).

Non-iyonik emülgatörler, iyonize olmayan ve çok sayıda oksijen, azot ve kükürt atomu bulunan bir uç grup içerirler. Uzun zincirli yağ asitlerinin alkollerle ve bunların etilen oksitle olan eterleri bu grubu oluşturur. En çok kullanılan tipleri alkoller, sorbitan esterleri ve onların etoksillenmiş türevleridir. Yağ asitlerinin, polihidroksi alkoller ya da mannitol ve sorbitol anhidritleri ile yaptıkları esterler (Spanlar) su/yağ tipi emülsiyon yapan emülgatörlerdir. Spanların polioksietilen türevleri ise yağ/su tipi emülsiyon yapan emülgatörlerdir ve Tweenler olarak adlandırılır. Sorbitan esterleri hidrofobiktir ve suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünürler, etoksillenmiş türevleri olan Tweenler ise hidrofiliktirler ve suda çözünürler. Noniyonik emülgatörler sulu sistemlerde hem emülsiyon yapıcı hem de doğrudan doğruya deterjan olarak kullanılırlar (Arshady,1993).

Etoksilatlı alkoller, yağlı zincirli alkolün etoksillenmesiyle üretilir. Bu sınıf emülgatörlere, etoksillenmiş yağlı alkoller de denilir. Alkol etoksilatların çözünürlüğü alkil zincir uzunluğu ve moleküldeki etilen oksit birimlerinin sayısına dayanır. Ortalama zincir uzunluğu olarak 12 C'a sahip ve 5 etilen oksit (EO) biriminden fazla birim içeren moleküller oda sıcaklığında çözünürler. Alkol etoksilat çözeltilerinin yüzey gerilimi zincirdeki EO birimlerinin azalmasıyla azalırken, non-iyonik emülgatör çözeltisinin

viskozitesi konsantrasyonun artışı ile orantılı olarak artar. Ancak kritik konsantrasyondan sonra viskozitesi birden artar ve jel görüntü oluşur (Tharwat,2005).

Sorbitan esterleri ve onların etoksillenmiş türevleri sorbitan esterleri ve bunların etoksilenmiş türevlerini içerir. Sorbitan esterleri, yüksek sıcaklıkta sorbitolün yağ asidi ile tepkimesinden elde edilir. Sorbitolün dehidrasyonu ile 1,4-sorbitan olur ve esterleşme gerçekleşir. Molekül içindeki serbest –OH grupları esterleşerek di ve tri esterleri oluşturur. Ürünün mono, di, tri esterlerden hangisi olacağı yapısındaki asidin alkil grubuna bağlıdır. Sorbitan esterlerinin etoksilenmiş türevleri, sorbitan ester grubu üzerindeki herhangi bir –OH grubuyla etilen oksidin reaksiyonu sonucu oluşur. Diğer bir yol olarak sorbitol önce etoksillendirilir, sonra esterleştirilir. Oluşan son ürün Tweenlere farklı özellikler kazandırır. Sorbitan esterleri suda çözünmez, organik çözücülerde çözünürlerken etoksilenmiş ürünler suda çözünürler. Bunların temel avantajlarından biri yemek katkısı olarak kullanılmasıdır. Ayrıca bunlar kozmetikte ve eczacılıkta kullanılırlar.

Emülgatör molekülü emülsiyon ortamına dört farklı şekilde katılabilir:

Suda ajan metodunda, emülgatör molekülü önce suda çözülür, daha sonra yağ hızlı bir karıştırma sağlanarak sisteme eklenir. Bu metodla direkt olarak yağ/su emülsiyonları elde edilir. Eğer su/yağ emülsiyonu yapılmak istenirse dönüşüm olana kadar ortama yağ eklenir.

Yağda ajan metodunda, emülgatör molekülü yağ fazında çözünür. Emülsiyon iki yolla şekillenir: karışımın suya direk eklenmesi ile kendiliğinden yağ/su emülsiyonları oluşur. Suyun karışıma direk olarak eklenmesi ile su/yağ tipi emülsiyonlar oluşur.

Sabun metodunda, emülgatörün yağ asidi kısmı yağda, iyonik kısmı ise suda çözünür. Böylelikle iki faz bir araya getirilerek kararlı emülsiyonlar oluşur. Yağ/su ya da su/yağ tipi emülsiyonları hazırlamak için kullanılır.

Seçenekli katılma metodunda, su ve yağ fazları emülgatör molekülüne küçük miktarlarda seçimli olarak katılır. Gıda sanayiinde kullanılan emülsiyonlar genellikle bu yolla hazırlanırlar (Becher,1966).

Emülsiyonlarda bu üç temel bileşenin yanında; yardımcı madde olarak kararlı kılıcı olarak adlandırılan katkılarda kullanılır. Bu yardımcı maddelerin varlığında; emülsiyon ortamının kararlılığını arttırmak, emülsiyon oluşumu sırasında meydana gelen ve emülsiyonu ters yönde etkileyen faktörlerin etkisini azaltmak veya ortadan kaldırmak mümkün olabilmektedir.

Kararlı kılıcılar, emülsiyon içindeki koagülasyona karşı, damlaların kararlılığını arttırmak için kullanılmaktadırlar. Bu bileşikler emülsiyon damlaları içine girmez; yalnız yüzeyinde kalır ve

emülsiyon damlalarını sararak, onların biraraya gelerek topaklanmasını önler. Kararlı kılıcı maddelerin bir kısmı damla yüzeyinde adsorplanırken; esas kısmı su içerisinde yayılmaktadır. Bu da, damlaların bir araya gelip, koagüle olmasına neden olan etkileşimleri engeller. Kararlı kılıcılar, su fazının viskozitesini arttırır; damlaların bir araya gelmelerinde gerekli olan yakın etkileşimi önler. Kararlı kılıcılar genellikle, doğal veya modifiye edilmiş doğal ürünler ve sentetik ürünler olmak üzere iki gruba ayrılır:

Gum agar, gum arabik, suda çözünür nişastalar, pektin, jelatin, aljinatlar, hidroksietil selüloz (HEC) ve karboksimetil selüloz gibi modifiye edilmiş selülozik yapılar doğal veya modifiye edilmiş kararlı kılıcılar olarak kullanılırken; poli(vinilalkol) (PVOH), poli(metakrilamid), poli(vinil pirolidon), sülfonlanmış poli(stiren), poli(metakrilik asit) ve poli(akrilik asit)in alkali tuzları sentetik kararlı kılıcılar olarak kullanılır.

3.2 Emülgatörlerin Seçimi

Emülgatör molekülü, öncelikle yağ fazı ile su fazı arasında kararlı bir emülsiyonun oluşumunu sağlamalı ve oluşturduğu kararlılık uzun sürmelidir. Emülgatör molekülü emülsiyon bileşiminde bulunan diğer maddelere karşı inert olmalıdır. Ayrıca emülsiyon yapıcı maddenin kalıntısı ortamdan ayrılmadığı için emülsiyon oluşumundan sonra kararlılığı etkilememelidir. En uygun emülgatör bileşimi iyonik ve non-iyonik emülgatörlerdir. Kararlı yağ/su ve su/yağ emülsiyonlarının gerçekleştirilmesi için hidrofilik Tween ile lipofilik Span'ın değişen oranlardaki kombinasyonlarının kullanılması daha etkilidir (Becher,1966).

Emülgatör seçiminde diğer bir faktör de uygulamada hangi amaçla (köpük sağlayıcı, emülsiyonlaştırıcı, ıslatma, kararlılık, deterjanlaşma vb.) kullanılacağıdır. Ayrıca renksiz, kokusuz ve ekonomik olması da önemlidir.

Emülgatörlerin kimyasal yapısı ve onların emülsiye edici gücü arasındaki ilişki, su ve yağ fazlarının çeşitli bileşimleri ile değişir. Kullanılan emülgatörün konsantrasyonu sadece onun emülsiye edici gücünü değil, oluşan emülsiyonun cinsini de belirler. Genel olarak, bir emülgatörün emülsiye edici olarak kullanılması için;

- İyi yüzey aktivitesi göstermeli ve kullanılacağı sistemde düşük yüzey gerilimi oluşturmalıdır. Buda şişmiş fazda çözünmeden kalıp, arayüzeye göç etme eğiliminde olması demektir. Emülgatörün şişmiş fazdaki çözünürlüğünün çok olması, kullanılabilirliğini engeller.

- Ara yüzey filmindeki molekülleri arasındaki yüzeyel etkileşim sebebiyle, moleküller kendi başlarına yoğunlaşarak veya orada adsorplanan moleküllerin yoğunlaşmasıyla ara yüzey filmi oluşturmaktadır. Bu, O/W emülsiyonları için; arayüzey filmindeki hidrofobik gruplar, kuvvetli yüzeyel etkileşimlere sahip olmalı; W/O emülsiyonları için ise hidrofilik gruplar kuvvetlice etkileşmeli demektir.
- Emülsiyonun oluşum zamanı içinde, yüzeylerarası gerilimi en düşük değere düşürecek şekilde, emülgatör arayüzeye göç etmelidir. Emülsiyonlaşma işleminden önce, su içinde veya yağ fazı içinde olmasına bağlı olarak, emülgatörün arayüzeye göç etme oranı değiştiğinden, emülgatörün emülsiyon edici davranışı emülsiyonun sürekli fazına bağlıdır.
- Yağda çözünen emülgatörler W/O emülsiyonunu oluştururken; su içerisinde çözünen emülgatör O/W emülsiyonu oluşturur.
- Yağ içinde çözünen emülgatör ve su içinde çözünen emülgatör karışımı, bu emülgatörlerin tek başlarına oluşturacaklarından, daha fazla kararlılığa sahip emülsiyon oluştururlar. Yağ fazının yapısı göz önüne alınarak bu ikili emülgatör karışımına üçüncü bir bileşende eklenebilir. Eğer daha polar yağ fazı varsa; daha hidrofilik emülgatör; daha apolar yağ fazı varsa da; daha lipofilik emülgatör kullanılmalıdır (Milton,2004).

HLB hidrofilik grup olarak oksietilen oligomerleri içeren noniyonik emülgatörleri karakterize etmek için kullanılır. Önceleri sadece noniyonik emülgatörlerin HLB hesabı için kullanılırken şimdi genişletilmiş ve tüm yüklü emülgatörler için kullanılır. Emülgatörlerin hangi sistemlerde hangi amaçla kullanılacağını belirlemede ki en büyük faktör bu emülgatörlerin hidrofilik ve hidrofobik karakterlerini gösteren HLB değerleridir.

HLB (hidrofil-lipofil dengesi), emülgatör molekülünün suyu seven hidrofilik kısmı ile yağı seven hidrofobik kısmı arasındaki ilişkiyi tanımlayan bir ifadedir. Yani molekülün hidrofilik kısmıyla lipofilik kısmının birbirine oranı ile HLB değeri belirlenir ve bu değer molekülün karakterini belirlemede kullanılır. HLB ifadesi ilk olarak Griffin, tarafından geliştirilmiştir [18]. Griffin çalışmalarını emülsiyonun kararlılığını sağlayacak optimum non-iyonik emülgatör seçimine yönlendirmiştir. Belli deneysel formüller ile hesaplar yaparak moleküler yapılar için HLB sayılarını 0-20 arasında bir skala ile vermiştir. Griffin sistemi ile yüzey aktiflerin HLB sayılarını hesaplamayı önermiş, bu HLB'nin de dağılan fazın HLB'sine denk olması gerektiğini söylemiştir. "HLB cetveli" adını taşıyan bu şema yardımıyla her

emülgatörün optimum etki aralığını saptamak mümkündür (Blackley,1975).

Çizelge 3.1 Emülgatör molekülünün sudaki çözünürlüğü ve HLB skalası

<u>HLB Değeri</u>	<u>Sudaki Çözünürlük</u>
0-4	Dağılım yok
3-6	Zayıf dağılım
6-8	Kararsız sütsü dağılım
8-10	Kararlı sütsü dağılım
10-13	Mat dağılım
13-18	Berrak çözelti

HLB numarasını hesaplamak için önerilen başka bir yöntem de Davies ve Rideal'in fonksiyonel grup ekleme yaklaşımıdır. Bu yaklaşımla HLB değerini hesaplayabilmek için Çizelge 3.2'de verilen HLB grup numaraları ile aşağıdaki formül kullanılır. Griffin'in yaklaşımı HLB numaralarını 0-20 arasında sınırlarken, Davies ve Rideal tarafından hesaplanan numaralar sıfırdan küçük olabilir (Lange,1999).

$$HLB = \sum_i H_i - \sum_i L_i + 7 \quad (3.1)$$

H_i : hidrofilik grup numarasını,

L_i : lipofilik grup numarasını gösterir.

Çizelge 3.2 HLB grup numaraları (Lange,1999)

Hidrofilik grup	Hi	Lipofilik grup	Li
-OCH ₂ CH ₂ -	0.33	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0.15
-OH (sorbitan halkası)	0.5	-CH=	0.475
-O- (eter)	1.28	-CH ₂ -	0.475
-OH (serbest)	1.9	-CH ₃	0.475
-CO ₂ H	2.1	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0.62
-CO ₂ R (serbest ester)	2.4	-CF ₂ -	0.87
Sorbitan halka esteri	6.8	-CF ₃	0.87
-N=	9.4		
-SO ₃ ⁻ Na ⁺	11.1		
-CO ₂ ⁻ Na ⁺	19.1		
-CO ₂ ⁻ K ⁺	21.1		
-SO ₄ ⁻ Na ⁺	38.7		

Bir emülgatörün HLB değeri Griffin'e göre, emülgatörün hidrofilik kısmının yüzde ağırlığının beşe bölünmesiyle elde edilen değerdir (Porter,1994).

$$HLB = \text{Molekölün Hidrofilik Kısmının Ağırlıkça Yüzdesi} / 5 \quad (3.2)$$

Molekölün hidrofilik kısmının ağırlıkça yüzdesi ise şu şekilde formüle edilir;

$$\frac{\text{Molekölün Hidrofilik Kısmının Molekül Ağırlığı}}{\text{Molekölün Toplam Molekül Ağırlığı}} \quad (3.3)$$

Molekölün Hidrofilik Kısmının Molekül Ağırlığı

Buradaki hidrofilik kısım genellikle molekülün yapısındaki etilen oksit birimleridir. Emülgatör veya emülgatör bileşimlerinin HLB değeri seçilirken, emülsiyeye edilecek sisteminki ile aynı değerde olan değer seçilir. Eğer aynı anda birden fazla madde emülsiyeye edilecekse, bu maddelerin karışımında kullanılan % bileşimlerine göre sahip oldukları HLB değerlerinden ortalama ağırlıklı HLB değeri hesaplanır ve emülgatör de bu HLB değerine göre seçilir (Nurşin,2000).

İki farklı emülgatörün kullanılmasıyla oluşan emülsiyon sisteminin HLB'si her bileşenin değerinin ağırlık ortalamasıdır. Bir emülgatör miktarı A, diğer emülgatör miktarı B ve gerekli HLB miktarı X olması durumunda gerekli emülgatör miktarı hesabı:

$$\text{Emülgatör \% A} = 100 \cdot (X - B' \text{nin HLB'si}) / A' \text{nin HLB'si} - B' \text{nin HLB'si} \quad (3.4)$$

$$\text{Emülgatör \% B} = 100 - \% A \quad (3.5)$$

Bir emülgatörün HLB değeri ne kadar yüksekse suda çözünürlüğü o kadar fazladır. Hidrofilliği düşük olan emülgatörlerin HLB'si de düşüktür. Düşük HLB değerine sahip emülgatörler yağ fazını severler ve suda yağ emülsiyonu yapmaya yönelirler. HLB'si yüksek olanlar ise daha çok hidrofiliktir ve yağda su emülsiyonu yaparlar. Emülgatörlerin HLB değeri karakterlerinin analiziyle belirlenir. Molekülün hidrofobik ve hidrofilik kısımları arasındaki denge sisteme özellikler kazandırır.

HLB < 9 Emülgatör lipofilik karakterdedir.

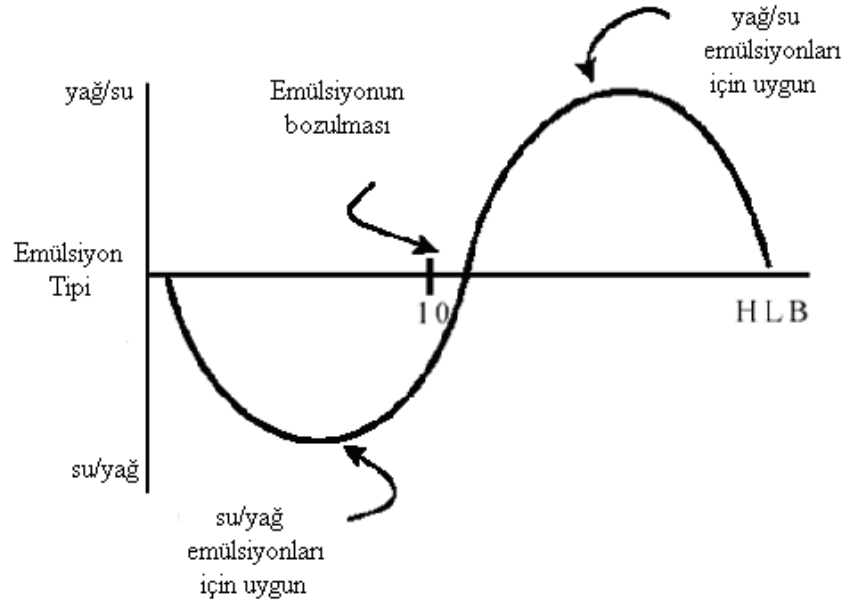
HLB > 9 Emülgatör hidrofilik karakterdedir.

Kararlılığı sağlamak için her yağ farklı HLB değerine sahip bir emülgatör ister. Buda kararlılıkta HLB'nin gerekliliğini tanımlar. Bu yüzden doğru çeşit ve miktarda emülgatör kullanılmalıdır. Emülgatörlerin özellikleri ve kullanım alanları HLB değerlerine bağlı olarak belirlenebilir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 Emülgatör molekülünün HLB değerine bağlı olarak kullanım alanları

<u>HLB Değeri</u>	<u>Uygulama Alanı</u>
4-6	w/o emülsiyon
8-13	Islatma ajanı
8-18	o/w emülsiyon
13-15	Deterjan
10-18	Çözme ajanı

Şekil 3.7'de kullanılan emülgatörün HLB değerine bağlı olarak oluşan emülsiyonun tipi ve emülsiyonun çevrilmeye uğradığı nokta görülmektedir (Nurşin,2000).

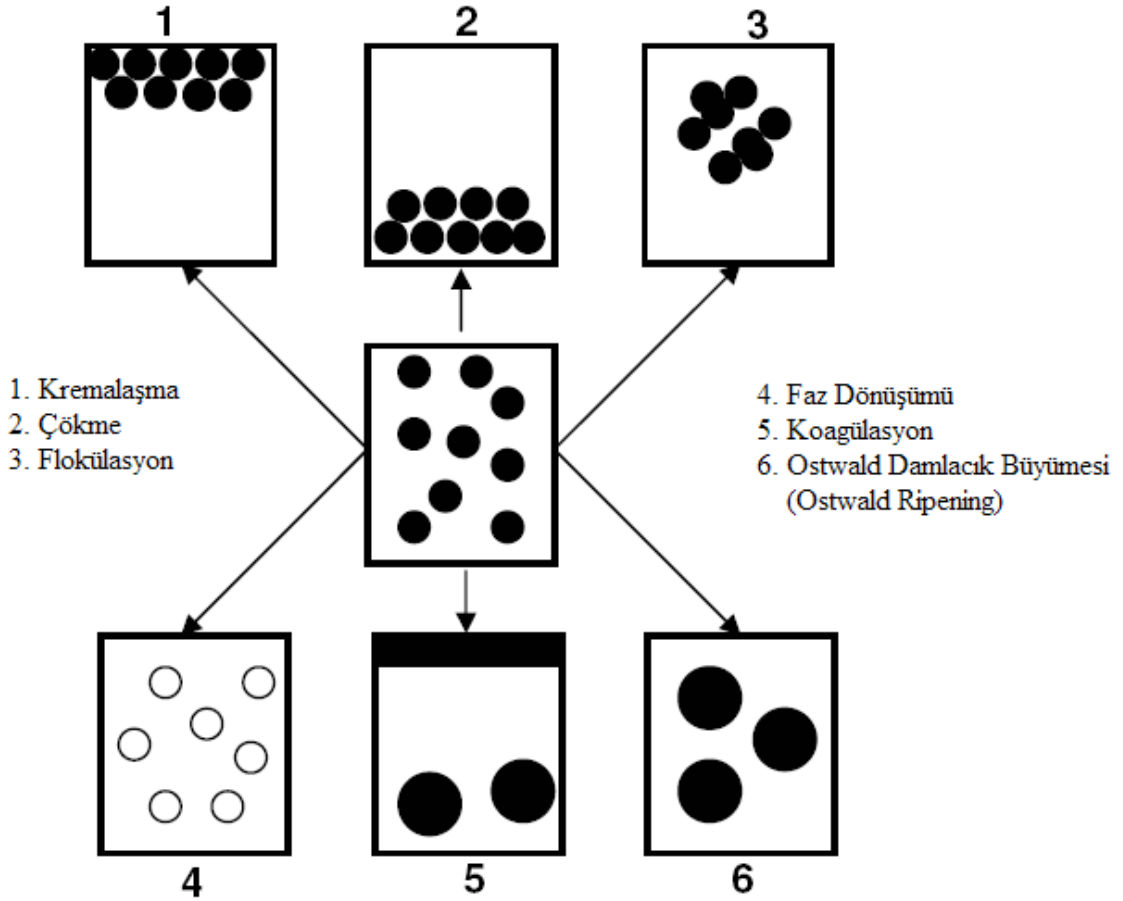


Şekil 3.7 Emülgatörlerin HLB değerine bağlı olarak emülsiyon tipinin belirlenmesi (Nurşin,2000)

Emülgatörlerin ve sabunların misel oluşumu meydana getirdiği konsantrasyon, bu maddelerin polaritesine ve molekülün polar ve non-polar kısımları arasındaki dengeye (hidrofil-lipofil dengesi) bağlıdır. HLB skalası emülgatörlerin sudaki çözünürlüklerini karakterize eden parametredir. Hidrofil-lipofil dengesi, özellikle non-iyonik emülgatör kullanıldığında belirlenen dağıtıcı faz için uygun bir emülgatör sistemi seçiminde yararlıdır. Belirli bir HLB değerinde bir emülgatör kararlılığı sağlıyorsa aynı HLB'ye sahip emülgatör sistemleri de kararlılığı sağlayabilir.

3.3 Emülsiyonların Kararlılığının Bozulması

Emülsiyon sistemlerinin kararlılığından söz ederken bileşenlerin fiziksel şartları ve terminolojileri önem kazanır. Emülsiyon bilimi ve teknolojisinde kararlılığın bozulması dört prosesle gerçekleşir. Bunlar; kremalaşma, pıhtılaşma (flokülasyon), topaklanma (koagülasyon) ve kümeleşme (agregasyon)'dır.



Şekil 3.8 Emülsiyon sistemlerinin kararlılığının bozulma şekilleri [4]

3.3.1 Kremalaşma

Kremalaşma olayı bir emülsiyonda dağılmış olarak bulunan damlacıkların, yerçekiminin etkisi altında, iç faz ile dış faz arasındaki yoğunluk farkına bağlı olarak dibе çökme ya da üstte toplanma eğilimini gösterir. Bu olay sadece akışkan(sıvı) emülsiyonlarda görülür. Eğer yağ/su emülsiyonlarındaki gibi dağılan faz dağıtıcı ortamdan daha az yoğun ise damlacıkların üstte toplanması ile kremalaşma olur. Bu olay sütün üzerinde oluşan kaymak tabakasına benzetilebilir. Eğer iç faz dış fazdan daha yoğun ise damlacıklar dibе çöker. Bu olay, sulu iç fazın sürekli yağ fazından daha yoğun olduğu su/yağ emülsiyonlarında görülür.

Sistemin niteliği ve enerjisi değişmedikçe emülgatörün çok yüksek konsantrasyonlarında çökme bir dereceye kadar engellenir. Çökme elektrolit veya suyla karışabilir çözücüler eklenerek, buharlaştırma, dondurma veya şiddetli mekanik baskı ile önlenabilir. İki durumda da işlem geri dönüşümlüdür ve sallamayla emülsiyon tekrar düzeltiler. İç ve dış faz yoğunlukları birbirine eşitse kremalaşma olmaz.

İki faz arasındaki yoğunluk farkının ve yağ damlacıklarının büyük olması, dış fazın viskozitesinin düşük olması kremalaşma olayını hızlandırır. Bir emülsiyonun kremalaşmasını etkileyen faktörler, Stokes denkleminde verildiği gibidir (Baykut,1986).

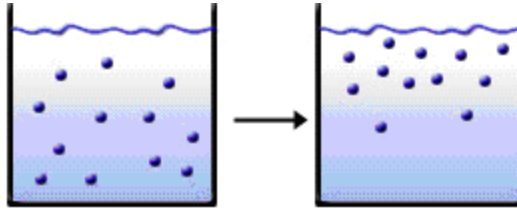
$$V = \frac{2 \cdot g \cdot (d - d') \cdot R^2}{9 \cdot \eta} \quad (3.6)$$

V : Küresel damlaların düşen viskozitesi

R : Küresel partiküllerin yarıçapı

d' : Ortamın yoğunluğu

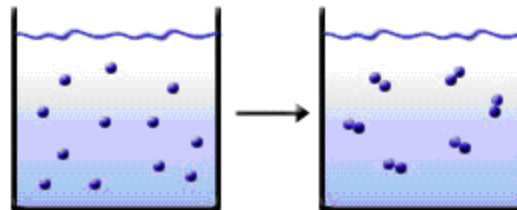
g : Yerçekimi ivmesi



Şekil 3.9 Kremalaşma olayının şematik gösterimi [1]

3.3.2 Flokülasyon

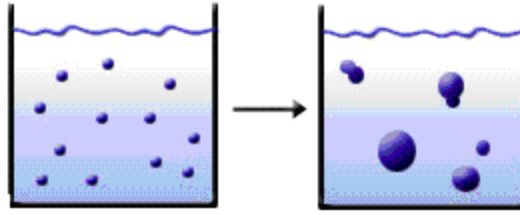
Flokülasyon (topaklanma), kremalaşmanın olduğu bir sistemde dağılan damlacıkların geri dönüşümlü olarak biraraya gelmesidir. Bu olayda damlacıklar kendi kimliklerini kaybetmeden bir yığılma oluştururlar. Emülsiyonların kırılmasındaki tersinmez olaylardan ilki budur. Yüksek iç faz oranı ve emülgatör konsantrasyonu topaklanmaya yol açar. Topaklanma, kremalaşmaya paralel olarak gelişebilir.



Şekil 3.10 Flokülasyon olayının şematik gösterimi [1]

3.3.3 Koagülasyon

Koagülasyon (birleşme), topaklanma sırasındaki küçük damlacıkların tek bir damla oluşturmak üzere birleşmesi, büyümesidir. Topaklanma işleminden sonra birleşme olur ve fazlar birbirinden tamamen ayrılana kadar devam eder. Topaklanma olmuş bir emülsiyonda bir sonraki adım olan birleşmeyi önleyecek en önemli faktör, dağılan damlacıkların kolloid ve emülgatör filmiyle kaplanmasıdır. Bu yüzden bir emülsiyonda kullanılacak emülgatör miktarı kaplamaya yetecek miktarda olmalıdır.



Şekil 3.11 Koagülasyon olayının şematik gösterimi [1]

3.3.4 Agregasyon

Agregasyon, oluşan agregatların çökmesi olayıdır. Agregat ise, genellikle herhangi bir şekilde bir araya toplanan partiküllere verilen isimdir. Agregat diğer bir deyişle, koloidal partiküllerin kohezyonuyla oluşan yapı olarak da tanımlanabilir. Misel gibi koloidal tanecikler de tek başlarına bir agregat olarak kabul edilebilirler.

3.3.5 Faz Ayrışması

Faz ayrışması, iki fazın birbirinden tamamen ayrıldığı, çalkalama veya karıştırma ile tekrar kararlı hale getirilemeyen geri dönüşümsüz bir olaydır. Damlacıkları çevreleyen film tahrip olmuştur ve sistem birleşme eğilimi gösterir. Faz ayrışmasını önlemek için, damlacıklar optimum büyüklükte ve tek tipte (uniform) olmalı, dağıtıcı ortamın viskozitesi çok yüksek olmamalı, su ve yağ fazları arasındaki hacim oranı uygun olmalıdır.

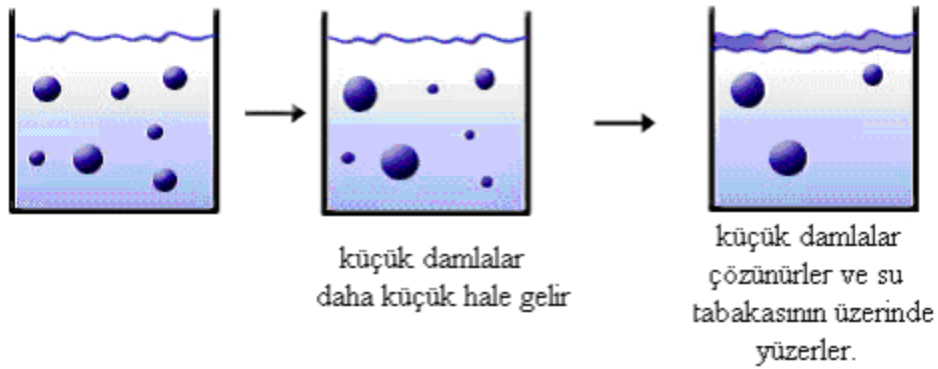
Yağ/su emülsiyonunda yağ oranının %74'den büyük olması halinde yağ damlaları çoğu kez birleşir ve emülsiyon ayrışır. Emülgatörün kararlı bir emülsiyon oluşturmadığı iç fazın bu konsantrasyon değeri "kritik nokta" olarak bilinir. Faz hacim oranı 50/50 olduğunda en kararlı emülsiyon oluşur (Becher,1966).

Faz ayrımıyla ve kararsızlıkla sonuçlanan diğer bir olay ise, depolama şartlarının bulanıklaşma (sislenim) noktasından (CP) yüksek olmasıdır. Bir emülgatörün bulanıklaşma noktası HLB'ye, çözünürlük parametresine, kritik misel konsantrasyonuna ve diğer

parametrelere bağlıdır. Bulanıklaşma noktası suda çözünebilen bir emülgatörün sulu çözeltisinin bulanık hale geldiği sınır sıcaklıktır. Bir emülsiyonun depolama kararlılığını belirlemede önemlidir. Non-iyonik emülgatörler CP'ye çok yakın bir sıcaklıkta optimal etkinlik gösterirler. Anyonik emülgatörler suda daha fazla çözünürler ve daha yüksek CP'ye sahiptirler. Ortamda bulunan diğer bileşenler çözeltinin CP'sini değiştirirler.

3.3.6 Ostwald Damlacık Büyümesi (Ostwald Ripening)

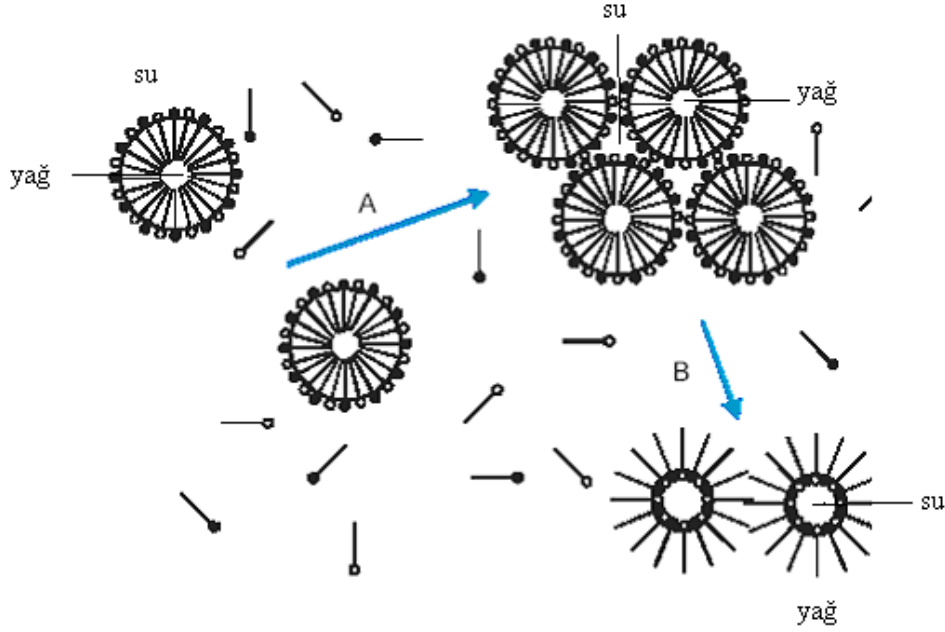
Ostwald damlacık büyümesi emülsiyonlardaki dağılmış damlalarla olur. İki damlanın birbiri ile çarpışması bir büyük bir de küçük damla oluşumu ile sonlanabilir. Bunun sonucu olarak küçük damlalar daha küçük hale gelir ve sürekli ortamda çözünürler. Donmuş gıdalarda ve polar yağ içinde suyun kısmen çözünmesi ile hazırlanan su/yağ emülsiyonlarında bu olay çok hızlı olur (Lissant,1974).



Şekil 3.12 Ostwald damlacık büyümesi olayının şematik gösterimi [1]

3.3.7 Faz Çevrilmesi

Faz çevrilmesi, emülgatörün belirli bir sıcaklığın üzerinde özelliklerinin değişmesiyle emülsiyonda meydana gelen bir olaydır. Emülsiyon hazırlanması sırasında iyi bir şekilde kontrol edilebilirse faz çevrilmesi olayı önlenir. Özellikle emülsiyonların hazırlanmasından sonra meydana gelen faz dönüşümleri önemli sorunlar yaratabilir.



Şekil 3.13 Faz çevrilmesi olayının şematik gösterimi [1]

O/W ve W/O emülsiyonları termodinamik olarak birbirleriyle dengede değildirler; verilen bazı şartlar altında, belirli konsantrasyonda ve belirli emülsiyon edici için biri diğerinden daha kararlıdır. Bu sebepten dolayı şartların değiştirilmesi ile bir çeşit, diğerine dönüştürülebilir. Buna **emülsiyon dönüşümü** denir.

Emülsiyon dönüşümü genellikle sıcaklığın değiştirilmesi ile gerçekleştirilir. O/W emülsiyonunda sıcaklık arttırıldığında, w/o emülsiyonuna dönüşüm gerçekleşirken; sıcaklık düşürüldüğünde ise; w/o emülsiyonu, o/w emülsiyonuna dönüşür. Dönüşümün olduğu üç fazlı bölgenin ortasındaki sıcaklık, **faz dönüşüm sıcaklığı (PIT)** olarak bilinir. Bu sıcaklıkta, su ve yağ fazlarının olduğu belli bir sistemde emülgatörün hidrofilik ve lipofilik eğilimleri dengededir. Emülsiyonlar, PIT'in yakınındaki sıcaklıklarda, daha iyi tanecik boyutuna sahiptirler fakat topaklanmaya karşı kararsızdırlar. Bu kararsızlık ise; emülsiyonun PIT'in altında bir sıcaklığa soğutulması ile giderilir. Soğutma esnasında ortalama tanecik boyutunda belirgin bir artışta gözlenmez (Milton,2004).

Su, yağ ve emülgatör içeren bu üçlü sistemler sıcaklıktaki değişimlere karşı çok duyarlıdır. Sıcaklık emülgatörün etkisini sınırlayan önemli bir rol oynar. Çünkü sıcaklıktaki artışla emülgatörler su için olan etkinliğini kaybederler. Hidrojen bağları sıcaklığa hassas bağlardır ve sıcaklık arttıkça azalır. Sulu fazda çözünemez hale gelirler ve yağ fazında dağılmaya yönelirler. Emülgatör molekülleri yönlenmiş olduğu kısımları terk eder ve emülsiyon bozulur ve faz çevrilmesi başlar. Bu olayın olduğu sıcaklık faz dönüşüm sıcaklığıdır. Örneğin, emülsiyon düşük sıcaklıkta o/w iken belirli bir sıcaklık aşıldıca w/o tipi emülsiyon olur

(Lissant,1974). PIT, emülsiyonların davranışını açıklamak için kullanılan önemli bir parametredir. Emülgatörün ve yağ fazının çeşidinden etkilenir. Ayrıca, emülsiyonun kararlılığını belirlemede faz dönüşüm sıcaklığından yararlanılır. Aynı koşullar altında bir emülgatörün HLB'si ile PIT arasında lineer bir ilişki vardır. Sistemin HLB'si yüksekse PIT da yüksektir. Sistemin bileşimini veya bazı fiziksel özellikleri değiştirerek faz çevrilmesi engellenebilir.

Faz dönüşüm sıcaklığı bazı durumlarda istenilen bir olaydır. Yağ ve su fazlarının eşit miktarları ve % 3-5 oranındaki emülgatörlerle yapılan emülsiyonlar ısıtıldığında veya farklı sıcaklıklarda karıştırıldığında emülsiyonların yağ/su'dan su/yağ'a dönüştüğü veya tam tersinin olduğu sıcaklık belirlenir. Yağ/su emülsiyonu için, uygun emülgatör, emülsiyonun depolanma sıcaklığından 20-60°C yüksek PIT sıcaklığı vermelidir. Su/yağ emülsiyonu için ise, depolanma sıcaklığından 10-40°C düşük olan PIT önerilir. Shinada ve Saito (1969), PIT ile emülsiyonlaşma da optimum kararlılık için, PIT'in 2-4°C altında emülsiyonun hazırlanmasını sonra da depolanma sıcaklığına getirilmesini önerir. Bunun sebebi, hazırlanan emülsiyonun PIT'in yakınlarındaki sıcaklıklarda, emülsiyonun daha iyi tanecik boyutuna sahip olması fakat topaklanmaya karşı kararsız olmasıdır. Emülsiyonun PIT'in altında bir sıcaklığa soğutulması ile ortalama tanecik boyutunda belirgin bir artış olmadan kararlılık artar (Milton,2004).

Faz dönüşüm sıcaklığı sistemi genellikle non-iyonik emülgatörler için geçerlidir. İyonik emülgatörler normal bir sıcaklık-çözünürlük ilişkisine sahiptirler. Yüksek sıcaklığın anlamı, bu emülgatörlerin çözünürlüklerinin iyi derecede artması demektir. Çözünürlük parametresi, homojen çözeltilerin oluşumu için (çözeltinin birim hacminde) meydana gelen iç enerji değişimidir. Emülsiyonun kararlı hale getirilmesinde emülgatörün su ve yağ fazıyla güçlü bir etkileşime sahip olması gerekir. Eğer su ile etkileşim daha fazlaysa molekül bu fazda çözünmeye yönelecektir ve yağ su arayüzeyindeki etkinliğini kaybedecektir. Eğer su ile etkileşim çok düşükse bunun tersi olur. Bu da kararlılığın bozulmasına neden olur.

Faz çevrilmesini etkileyen diğer parametreler; hidrofobik kısmın molekül ağırlığı ve dallanmış yapısı, sıcaklıktaki azalma, emülgatörün HLB sayısı ve polaritesi ve ortama uzun zincirli bir alkolün eklenmesidir.

3.3.8 Diğer Fiziksel ve Kimyasal Etkiler

Emülsiyonun kararlılığını etkileyen dış faktörlerden biri de donmadır. Özellikle suda yağ emülsiyonlarında donma olayı sırasında, sürekli fazdaki buz kristallerinin oluşumu belirli bir basınç altında emülsiyon damlacıklarını sıkıştırır. Bu da arayüzey filminin kırılması ve damla kaynaşmasıyla sonuçlanır. Donma olayına bağlı olarak bir emülsiyonu kırılmadan kurtarmak çok önemlidir.

Kararsızlığa sebep olan diğer faktörler; uygun olmayan bir emülgatör sisteminin kullanılması, iki faz arasında miktar ve yoğunluk bakımından yanlış oranların kullanılması, emülsiyonun bileşenleri arasındaki zıt ilişki, emülsiyon ortamında elektrolitlerin bulunması, yetersiz karıştırma, aşırı ısıtma veya soğutma, havanın absorpsiyonu, yetersiz veya aşırı dağılma gibi yanlış üretim metodları, dağıtma fazında büyük partiküllerin bulunması, yetersiz veya aşırı viskozite, sistemin pH'ı, uygun olmayan depolama koşulları ve diğer doğal sebeplerdir [1].

3.4 Emülsiyonların Kullanım Alanları

Günlük yaşantımızda kullandığımız ürünlerin ve tükettiğimiz gıdaların önemli bir kısmını emülsiyon türevleri oluşturmaktadır. İçtiğimiz süttten kullandığımız kozmetik ürünlerine kadar kullandığımız birçok ürün birer emülsiyondur.

Emülsiyonlarda istenilen kararlılık uygulama alanına göre değişir. İç faz miktarı fazla olduğu zaman sistem mekanik olarak daha homojenize olur. Bazı durumlarda bu emülsiyonlarda sulanma görülebilir. Bu sulanma, tıp ve eczacılıkta kullanılan bazı ürünlerin hazırlanmasında, kozmetikte, petrol ürünlerinde, yol yapımında ve tarımda kullanılır.

3.4.1 Besin Endüstrisinde Kullanılan Emülsiyonlar

Süt, düşük konsantrasyonlu doğal bir yağ/su emülsiyonudur. Oda sıcaklığında viskozitesi suyunkine yakındır. Sütün su kısmı ağırlıkça % 87.5 civarındadır. Yağ fazını ise trigliserid oluşturmaktadır. Yağ damlalarının boyutu ortalama olarak 3-6 µm arasında değişir. Emülsiyon %1-3 arasında emülgatör içerir. Emülgatör olarak fosfolipidler (lesitin), glikoproteinler, kolesterol ve enzimler kullanılabilir. Yani proteinler de emülgatör görevi görürler. Sütün özellikleri sıcaklığa bağlı olarak değişir. Süt sürekli kararlı değildir, zamanla kararlılığı bozulabilir. Mekaniksel etkinin sonucu olarak sütün üzerinde bir kaymak tabakası oluşabilir ve bazı sıcaklıklarda faz çevrilmesi de olabilir.

Sütten elde edilen krema (kaymak), yağ ve peynir günlük yaşantımızda kullanılan en yaygın

emülsiyonlardandır. Bu ürünler arasındaki en temel farklılık su içerikleri ve emülsiyonun yapısıdır. Su içerikleri, sütte %87.5, krema veya kaymakda %54, peynirde %45 ve margarinde %16 dır (Lissant,1974).

Krema, yağlı madde bakımından zengindir. Sütün sedimentasyon ile iki tabakaya ayrılmasıyla oluşur. **Margarin**, su fazının yağ fazında dağılmış olduğu ve çalkalama ile oluşan bir ters emülsiyondur. Çalkalama ile hava kabarcıkları karışır ve köpük oluşur. Zamanla, hava kabarcıkları yağ damlalarını sıkıştırır ve koruyucu membranlarını parçalar. Böylece faz çevrilmesi ile margarin oluşur.

Süt ve süt ürünlerine ek olarak, salçalar, soslar, sucuk, sosis ve kullanıma hazır ürünler de birer emülsiyondur. Tüm bu emülsiyonlarda emülgatörler kolay belirlenir. Bu emülgatörler çoğunlukla trigliseridlerden elde edilen monogliseridler (ya da yağ asidi esterleri) dir. Sütteki yağ damlaları ya da laktik asit esterleri gibi yan ürünler, non-iyonik hayvansal yağlardan ya da bitkisel yağlardan elde edilir. Bu emülgatörler yağda çözünür, suda ise çözünmezler. Genelde birkaç farklı emülgatörün karıştırılarak kullanılması, tek emülgatör kullanımından daha etkilidir.

Emülsiyona sukroz, polimer ve tuz eklenmesi ile emülsiyon kararlılığı artar. Birçok besin emülsiyonunun kararlılığının korunmasında proteinler de önemli rol oynar.

Besin emülsiyonları fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra müşteriye lezzet yönünden de tatmin etmelidir. Pişmemiş salçalar ve soslar vücut sıcaklığında (37°C) sıvı olmalıdır. Bu durum, emülgatöre katılan katkı maddelerinin daha karmaşık yapıda olmasına sebep olur. Bu katkı maddeleri, şeker, polimer ve tuz, sadece emülgatörün özelliklerini ılımlı yapmakla kalmaz aynı zamanda besin emülsiyonunun kıvamını iyileştirir.

Emülsiyeye edilmiş salçalar ve soslar genellikle yağ/su emülsiyonudur. **Mayonez** de bir yağ/su emülsiyonu olup yüksek hızlı karıştırıcı kullanılarak basit bir karıştırmayla elde edilir.

Besin endüstrisindeki diğer bir emülsiyon dondurmadır. **Dondurmanın** %40-50'si havadan oluşan donmuş köpüktür. Sürekli faz, çözünmüş ya da dağılmış olan şeker, protein, stabilizatör ve yağlı maddeleri içerir. Emülgatör olarak yağ asitlerinin monogliserid ve digliserid türevleri, düşük konsantrasyonda kullanılır. Dondurma yağ/su emülsiyonu şeklinde oluşur. Üretim prosesi iki basamağa ayrılabilir. İlk basamakta karışım oluşur. Bu basamak, yağ damlalarını birbirinden ayırır ve damlaların hava kabarcıkları ile uygun büyüklüğe ulaşmasını sağlar. Homojenize etme genellikle 80°C de yapılır. İkinci basamak, karışımın -5°C'da donmasıdır. Proses boyunca, dondurma kristallenir, emülsiyon bozulur ve yağlı

maddeler oluşur. Kristallenme, son ürünün yapısında önemli rol oynar. Sıcaklığın düşürülmesi protein adsorpsiyonunu düşürür (Lissant,1974).

3.4.2 Eczacılıkta Kullanılan Emülsiyonlar

Emülsiyonlar, etken maddelerin taşıyıcısı olarak özellikle eczacılık uygulamalarında kullanışlıdır. Eğer etken madde uygun koşullar ve uygun formlarda hazırlanırsa hiçbir yan etki oluşturmada tam hedefine ulaşır.

Emülsiyon birçok etken maddenin oral veya intravenöz olarak verilmesinde uygun bir ilaç şeklidir. İlacın bileşimindeki yağın absorpsiyonunun fazla oluşu o emülsiyonun nemli kullanılma nedenlerinden biridir. Suda çözünebilen bir çok ilaç, sulu solüsyon ya da su/yağ emülsiyonu olarak enjeksiyon yapılır. Yağlı emülsiyon midede hazmedilmezken, sulu emülsiyon hazmedilir (Nurşin,2000).

Eczacılıkta kullanılacak emülsiyonlardaki bileşenler dikkatli seçilmelidir. Yağ, parafinik ya da bitkisel olmalıdır. Lesitin, fosfolipid ve yağlı alkoller gibi düşük molekül ağırlığına sahip non-iyonik emülgatörler kullanılır. Eczacılık uygulamalarında kullanılan emülsiyonların damla boyutu, besin endüstrisinde kullanılanlardan daha küçük olmalıdır. Çünkü damardan geçerken damlaların damarı tıkamaması gerekir. Aksi halde damar tıkanıklığına yol açar. Büyük damlalar aynı zamanda toksik riski artırır. Ortalama damla boyutu 1 µm- 5 µm arasında olmalıdır.

Yağ/su emülsiyonları kas içi enjeksiyonları için, su/yağ emülsiyonları ise damar içi enjeksiyonlarında kullanılır. Yağ/su emülsiyonları kanserde kemoterapi tedavisinde kullanılır. Kullanılan emülsiyonlar düşük viskozitede olmalıdırlar.

Bu emülsiyonlar uzun süre boyunca depolanırlar. Bu yüzden 1-2 yıl boyunca kararlılığını korumalı ve aynı zamanda steril kalmalıdırlar. Genelde 3-4°C de soğuk ortamda muhafaza edilirler. Emülsiyonlar vücut sıcaklığının altında etken maddelerini yapısından salarak bozulurlar (Lissant,1974).

Bazı uygulamalarda ise çok fazla emülsiyonlar kullanılır. Çoklu emülsiyonları hazırlamak için kullanılan emülgatörler genellikle non-iyoniktir. Su/yağ emülsiyonunun suda emülsiyeye edilmesiyle su/yağ/su emülsiyonu oluşur; yağ/su emülsiyonunun yağda emülsiyeye edilmesiyle de yağ/su/yağ emülsiyonu oluşur. Bu sistemler birden fazla etken madde içeren ilaçların hazırlanmasında kullanılırlar. Örneğin, su/yağ/su çoklu emülsiyonu ile iki suda çözünen etken maddeden biri iç fazda su damlaları halinde iken, diğeri sürekli dış fazda oluşturulabilir.

Oral yoldan alındığı zaman sürekli dış fazda olan ilk etken madde midede hazmedilir. Böylelikle yağ damlaları su/yağ emülsiyonu oluştururlar. Bu su/yağ emülsiyonu su fazındaki ikinci etken maddeyi salmak üzere başka bir bölgeye geçer.

3.4.3 Kozmetikte Kullanılan Emülsiyonlar

Kozmetik emülsiyonların yağ içeriği % 20-40 arasında değişir. Losyon olarak bilinen akışkan ya da yarı akışkan emülsiyonlar ise % 5 yağ içerirler. Bu emülsiyonların emülgatör içerikleri %10 değerindedir. pH'ları ise genellikle 7'dir. Kozmetik emülsiyonların sahip olması gereken özellikleri cildin karakteri belirler. Çeşitli cilt tipleri için (kuru ya da yağlı) uygun olmalı, herhangi bir cilt tahribatına neden olmamalıdır. Uzun süre kararlılıklarını korumalıdır. Bu sebeplerden ötürü kozmetik uygulamalarda emülgatör seçimine dikkat edilmelidir. Bu amaçla genellikle non-iyonik emülgatörler kullanılır. Bazen anyonik ve amfoterik emülgatörler de kullanılabilir. Katyonik emülgatörler cilt tahribatına sebep oldukları için kullanılmaz. Üretimlerinin daha kolay ve oleofilik özelliklerinin daha iyi olmasından dolayı yağ/su emülsiyonları daha çok tercih edilir. Dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta da emülsiyonun son bileşimi, su içeriği, pH'ı ve kullanılan katkı maddelerinin (parfüm, renklendirici ajanlar) yapısıdır (Becher,1966).

3.4.4 Diğer Kullanım Alanları

Emülsiyonlar ayrıca, yol yüzeylerinin kaplanması ve boya endüstrisinde kullanılır. Yol kaplamalarında kullanılan ve hava koşullarına dayanıklı olan asfalt bir emülsiyon çeşididir. Boyalar bir yağın veya cılanın suda dağıldığı yağ/su emülsiyonudurlar. Uygulamadan sonra emülsiyon bozulur böylece boya yüzeye düz bir film gibi sürülür. Yağ bazlı boyalar non-iyonik emülgatörlerle hazırlanırlar (Becher,1966). Fotografik film, tarımsal spreyler, çeşitli temizleyiciler, sabunlar, şampuanlar, jöleler, diş macunları, çatı malzemelerinde kullanılan ziftli emülsiyonlar da birer uygulama alanıdır. Bazı ilaçlar da emülsiyonlar şeklindedir, örneğin, yanık merhemleri yağ/su tipinde, kuru ciltler için kullanılan merhemler su/yağ tipindeki emülsiyonlardır. Emülsiyonların parçalanması çoğunlukla pratik bakımdan önemlidir. Sütün yağ/su emülsiyonunun parçalanmasından tereyağ elde edilir.

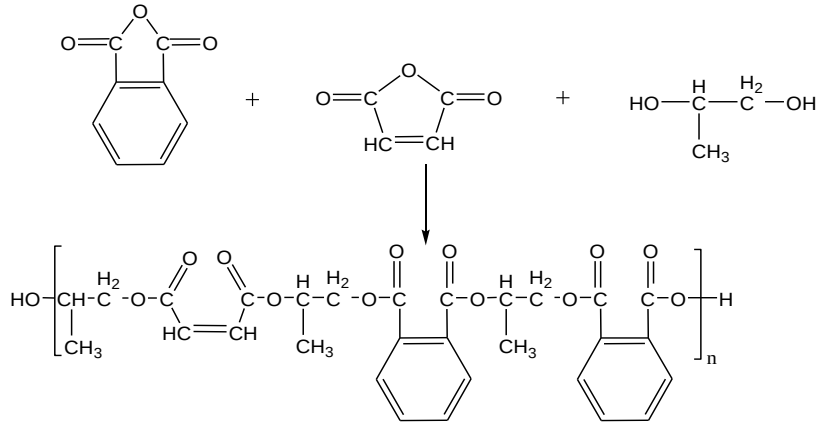
Emülsiyonların kararlılığını sürdürebilmesi için, depolama durumları dikkatli kontrol edilmelidir. Örneğin farmosötik emülsiyonlarda sistem bakteri oluşumunu önlemek için düşük sıcaklıkta (4°C) depolanmalıdır. Zift gibi emülsiyonlar 80°C gibi yüksek sıcaklıklarda depolanmalıdır. Kozmetik ya da agrokimyasal emülsiyonlar, -5 °C'den +50 °C'e kadar geniş bir sıcaklık aralığında depolanabilirler.

4. POLİESTERLER

Poliester kelimesi çok anlamına gelen poli ve organik bir tuzu ifade eden kimyasal bir terim olan esterden oluşur. Poliester ifadesini çok sayıda organik tuz olarak ifade edebiliriz. Poliesterler üzerine ilk araştırmalara 1833 yılında başlanmıştır. Ancak iyi sonuç veren çalışmalar 1920'lerde Kienle tarafından gerçekleştirilmiştir ve günümüzde hala üretilmekte olan alkid reçine teknolojisinin kaynağı olmuştur. İlk sentetik poliester, gliserin ftalat, birinci dünya savaşında su geçirmez madde olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda Carothers, lif üretmek amacı ile ilk kez adipik asit ve etilen glikol gibi maddeler kullanarak doğrusal alifatik poliesterler sentezlemiştir. 1950 yılında poliesterlerin cam elyafı ile takviye edilmesi ve çok sağlam ve hafif bir malzeme olduğunun anlaşılması ile darbeye dayanıklı yüzey kaplayıcı polikarbonat reçineler geliştirilmiştir (Mecit,2000). Mikroelyaf poliesterin geliştirilmesi ile doğal ipek gibi yumuşak ve parlak görünümlü poliesterler üretilmeye başlamıştır (Flory,1953). Bu gelişmelerin bir sonucu olarak günümüzde doymamış poliester reçineleri ilk hallerine göre çok daha üstün özelliklere sahiptirler.

Poliester kelimesi, genel olarak bir dialkol ile bir dikarboksilik asidin kondenzasyon ürünü olan uzun zincirli polimerlere verilen addır. Bu zincirde ester (-COO-) grubu çok sayıda tekrarlanır (Akşahin,1987). Esas olarak bir dialkol (etilen glikol) ile tereftalik asit yada dimetil tereftalat gibi bir dikarboksilik asitin esterleşmesi sonucu oluşan uzun zincirli polimere denir (Flory,1953). Poliester oluşumunda ftalik anhidrit, maleik anhidrit, izoftalik asit, adipik asit, fumarik asit gibi organik asitlerle, propilen glikol, etilen glikol, dietilen glikol, dipropilen glikol ve neopentil glikol gibi glikoller kullanılır. Maleik anhidrit, ftalik anhidrit ve propilen glikol arasındaki ester oluşum reaksiyonu Şekil 4.1'de görülmektedir.

Poliesterler ester bağları içeren bir hidrokarbon iskeleti içerirler. Poliester zincirindeki ester grupları, negatif yüke sahip olan oksijen atomu ve pozitif yüke sahip olan karbonil karbon atomu içerir ve polardır. Farklı ester gruplarının sahip oldukları pozitif ve negatif yükler birbiriyle etkileşirler. Bu, yakın zincirlerdeki ester gruplarının birbiriyle kristal yapı oluşturmak üzere dizilmesini sağlar. Bu yüzden poliesterler güçlü elyaflar oluştururlar.

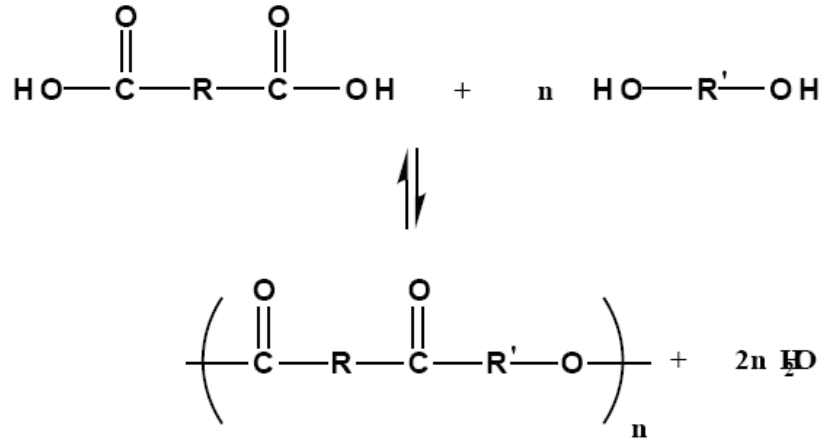


Şekil 4.1 Poliester eldesi

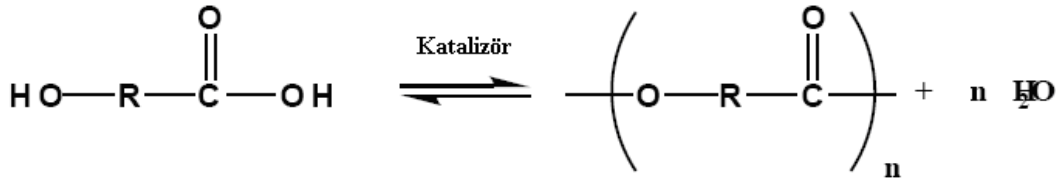
Poliesterler başlangıç maddelerinin özelliğine bağlı olarak değişik şekillerde elde edilirler. En çok kullanılan yöntem, polikarboksilik asitlerle polialkollerin, hidroksiasitler ve bunların serbest karboksil ve hidroksil grupları içeren farklı türevlerinin kondenzasyon tepkimesiyle direk esterleşmesi yolu ile elde edilen poliesterlerdir. Hem lineer hem de üç boyutlu poliesterler bu yolla elde edilirler.

Poliesterlerin sentezi için direk esterleşme, ester değişimi (transesterifikasyon) ve alkollerin diasit klorürlerle reaksiyonu olmak üzere 3 farklı yaklaşım söz konusudur. Bu 3 yaklaşımda karbonil grubunun polar karbon oksijen bağına nükleofilik katılmayı içerir. Direk esterleşme ve ester değişim reaksiyonlarında nükleofilik katılma tersinirdir. Ancak diasit klorür reaksiyonunda alkolün yan ürün olan HCl'den daha nükleofilik olmasından ve reaksiyon ilerledikçe ortamdan uzaklaştırılmasından dolayı tersinir değildir. Direk esterleşme ve ester değişimi reaksiyonları yavaş ilerleyen denge prosesleri olduğundan dolayı reaksiyon hızını arttırmak için ortama genellikle asidik ve bazik katalizörler katılır (Mecham,1997).

Direk esterleşme, bir diolle bir dikarboksilik asidin veya siklik anhidritin reaksiyonu ya da hidroksiasidin kendisiyle self-kondenzasyonudur. Yavaş ilerleyen bir proses olan direk esterleşmenin yan ürünü sudur. Karboksilik asidin fonksiyonel grubu reaksiyonu katalizlemek için proton sağlar fakat dönüşüm arttıkça karboksilik asit grubunun konsantrasyonunun azalmasından dolayı genellikle proton asitleri, Lewis asitleri, titanyum alkoksit gibi katalizörler kullanılır. Bu bir denge prosesi olduğu için dengein yüksek molekül ağırlıklı polimere doğru kayması için yan ürün olan suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Bunu başarmak için de yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur (Mecham,1997).



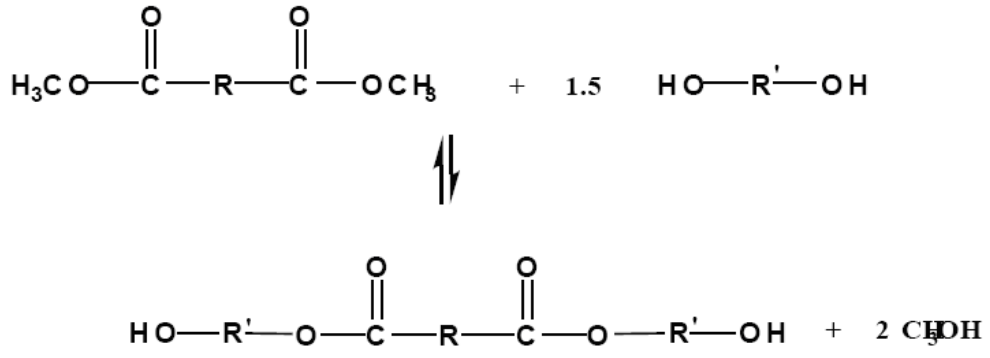
(a)



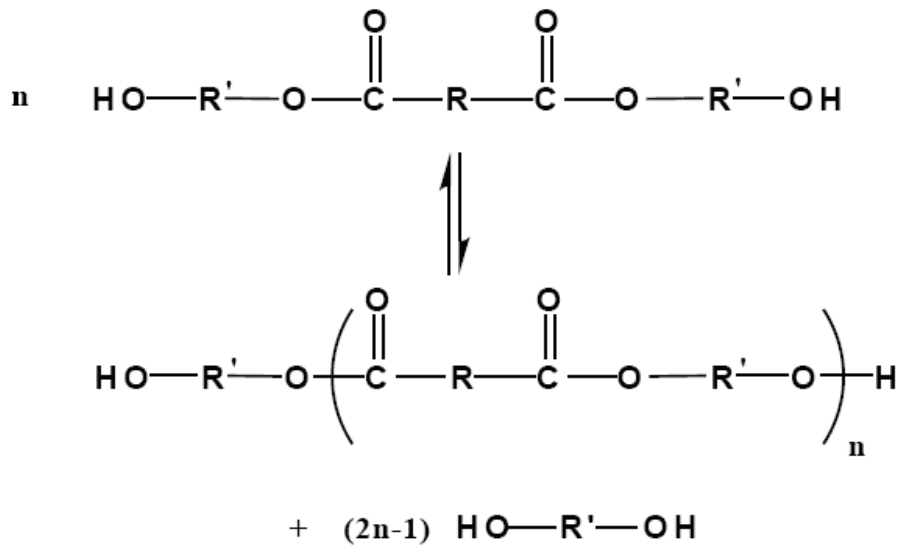
(b)

Şekil 4.2 Direk esterleşme reaksiyonları (a) dikarboksilik asit ile diolün reaksiyonu, (b) bir hidroksiasitin self-kondenzasyonu (Mecham,1997)

Ester değişimi, dikarboksilik asit yerine, dialkil (dimetil gibi) esterin bir diol ile ester değişim prosesidir ve genellikle proton verici veya zayıf bazik bir katalizör (karbonatlar, alkanoatlar, hidritler, sodyum, lityum, kalsiyum, magnezyum alkoksitler, vb.) varlığında gerçekleşir. Ester değişimi reaksiyonu ile alifatik, alisiklik, aromatik veya heterosiklik dikarboksilik asitlerle, alifatik veya alisiklik diollerin homo ve kopoliesterleri oluşur. İki adımlı bir reaksiyon olan trans esterleşmenin yan ürünü metanol gibi bir alkoldür. Reaksiyonun birinci basamağının sonunda, ana ürün bir bishidroksi alkil ester ve onun bir oligomeridir. İkinci basamakta yüksek molekül ağırlıklı poliester oluşturmak üzere polikondenzasyon olur. Bu basamakta zincir büyümesinin her adımı için yan ürün dioldür. Birinci basamak alkol değişimi tamamlanana kadar 150-200°'de, ikinci basamak diolün tamamının yer değiştirmesini kolaylaştırmak için indirgenmiş basınç altında 220-290° C'de olur (Mecham,1997).



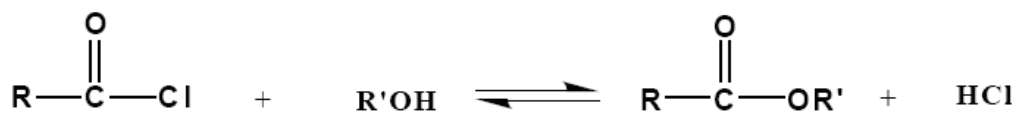
(a)



(b)

Şekil 4.3 Ester değişim reaksiyonları (a) ester değişimi, (b) alkoliz (Mecham,1997)

Poliester sentezi için üçüncü bir yaklaşım polimer elde etmek için diasid klorürün bir dihidroksi bileşiği ile reaksiyonudur. Bu reaksiyonda R-CO- grubunu H⁺ atomu ile yer değiştirerek yan ürün olan HCl'i verir. Reaksiyon çok hızlı ilerlediği için katalizöre gerek yoktur. Ancak Schotten-Baumann reaksiyonunda olduğu gibi piridin gibi bir baz reaksiyonu katalizlemek için kullanılabilir ve burada üretilen HCl için bir asit alıcısı gibi davranır. Bu reaksiyon oda koşullarında gerçekleşir (Mecham,1997).



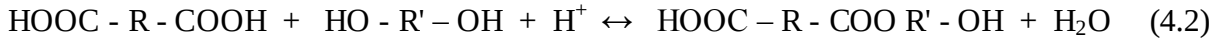
Şekil 4.4 Asid klorürle alkol arasındaki reaksiyon (Mecham,1997).

Poliesterler, sentez yöntemlerine göre sınıflandırıldıkları gibi poliestereleşme ortamına katalizör amacıyla dışarıdan bir asitin katılıp katılmadığına bağlı olarak da, katalizlenmiş poliestereleşme tepkimesi ve katalizlenmemiş poliestereleşme tepkimesi olarak iki farklı polimerleşme ile elde edilebilirler.

Katalizlenmemiş poliestereleşme tepkimesinde, dışarıdan katalizör olarak herhangi bir asitin katılmadığı poliestereleşme ortamında, dikarboksilik asit üzerindeki karboksil grupları katalizör görevi görür.



Katalizlenmiş poliestereleşme tepkimesinde, istenilen polimerizasyon büyüklüğüne ulaşmak için geçen süre, dışarıdan ortama katılacak asitlerle (katalizör) yarı yarıya kısaltılabilir. Bu nedenle, ticari üretimde asitlerin katalizliği ekonomik açıdan önemlidir ve uygun bir polimerizasyon süresi sonunda yüksek mol kütleli polimer elde edilebilir (Saçak,2004).



Ticari olarak çok sayıda poliestere mevcuttur. Bu poliestere ş u şekilde sınıflandırılırlar (Saunders,1973).

1. Lineer doymamış poliestere
2. Düşük molekül ağırlıklı lineer doymuş poliestere
3. Yüksek molekül ağırlıklı lineer doymuş poliestere
4. Polikarbonatlar

4.1 Lineer Doymamış Poliesterler

Doymamış poliesterler karbon karbon çifte bağı içeren lineer kopolimerlerdir. Doymuş bir diol ile doymamış dibazik bir asidin veya onun yerini tutan bir anhidritin reaksiyonu ile hazırlanırlar. Bu reaksiyon sırasında diasitin çifte bağı reaksiyona girmez ve doğrusal poliester zincirleri üzerinde kalır. Yani doymamış poliesterler karbon karbon çifte bağı içeren lineer kopolimerlerdir. Prensip olarak, poliesterde istenen doymamışlık doymamış bir diolden ya da doymamış bir asitten elde edilir. Ama ekonomik nedenlerden dolayı bu yol tercih edilmez.

Bu poliesterlere doymamış poliester reçinesi denir. Doymamış poliester reçineler ısıtıldığında yumuşayıp akışkan hale gelen, soğutulduğunda ise tekrar setleşebilen termoplastik yapı gösterirler. Uygun bir başlatıcı kullanılarak stiren gibi bir monomerle poliester reçine muamele ettirildiğinde stiren molekülleri doğrusal poliester zincirlerindeki çifte bağları açarak onları birbirine bağlar. Böylelikle serbest radikal polimerizasyonu ile doğrusal poliester zincirlerinin birbirine bağlanması sağlanır. Bu durumda poliester zincirleri doğrusal olmaktan çıkar ve çapraz bağlı ağı yapıya döner. Stiren gibi bir monomerle kopolimerize olmuş doymamış poliester reçinesi termoset bir yapıya dönüşür ve ısıtılınca şekil değiştirmez, yanar (Akşahin,1987).

Poliesterin içindeki doymamış asit, poliesterin çapraz bağ yapmasını sağlar. Bu doymamış asitin kullanım oranı ne kadar yüksek ise çapraz bağ derecesi o kadar yükselir. Ayrıca bu oranın artması yük altında deformasyona uğrama sıcaklığını da artırır. Ancak, çekme dayanımı ve kırılmada uzama miktarında azalmaya neden olur. Reçinenin çapraz bağ derecesi aynı zamanda reçinenin aktivitesini etkiler. Çapraz bağ ne kadar çok olursa o kadar reaktif poliester elde edilir. Doymamış bir diasit ile doymuş bir diasit belirli oranlarda karıştırılarak poliestere reaktivlik ve sertleşme özellikleri kazandırılabilir (Cam Elyaf AŞ,1984).

4.1.1 Doymamış Poliesterlerin Üretimi İçin Gereken Hammaddeler

Doymamış poliester üretiminde doymuş bir diasit, doymamış bir diasit, glükol ve kopolimerizasyon içinde bir vinil monomeri gerekir.

4.1.1.1 Doymuş Asitler

Dibazik asit veya anhidritler için doymuş ifadesi çapraz bağ yapacak serbest çifte bağın bulunmamasıdır. Ancak, molekül içinde aromatik halka bulunabilir. Doymamış poliestere üretiminde ftalik anhidrit kristallenme problemlerini gidermek için kullanılmıştır. Ftalik anhidritle yapılan poliestere berraktır, stiren monomeri ile muhteşem bir uyum içindedir ve çapraz bağlı ürünleri sert ve sağlamdır. Ayrıca ucuz ve kolay temin edilebilir olması da kullanımda en çok tercih edilme nedenlerinden biridir (Saunders,1973).

Çok kullanılan diğer bir doymuş asitte izoftalik asittir. İzofthalik asit yüksek ısı bozunma sıcaklıklarına sahip ürünlerin üretiminde kullanılır ve sertleşmiş reçinenin suya karşı direncini sağlar. Ayrıca, reçinenin kimyasal maddelere karşı direnç göstermesi isteniyorsa bu doymuş asit kullanılır.

Bir diğer izomer şekli tereftalik asittir ve poliestere elyaf üretiminde kullanılır. Adipik asit ise esnek ürün eldesi için tercih edilir. Alev geciktiricilik özelliğinin poliestere verilebilmesi için klorlu veya bromlu asitler kullanılır. Poliesterde istenen esneklik, doymuş diasiti tamamen veya kısmen alifatik diasit ile değiştirmekle sağlanır.

4.1.1.2 Doymamış Asitler

Lineer doymamış poliestere üretiminde en önemli doymamış bileşen maleik asittir. Benzenin oksidasyonu ile hazırlanır. Genellikle daha reaktif olduğu ve düşük erime noktasına sahip olmasından dolayı maleik anhidrit kullanılır. Bazı uygulamalarda maleik asitin trans izomeri olan fümrik asit tercih edilir. Fümrik asit daha az koroziftir ve ısıya dayanımı yüksek açık renkli ürünler verir.

Kloromaleik asit, itakonik asit ve sitrakonik asit gibi diğer doymamış asitler hem pahalıdır hem de poliestere üretiminde yaygın kullanımı yoktur. Bu asitlerden itakonik asit reçinenin kararlılığını sağlayamamaktadır (Bulut,1988).

Poliestere içindeki doymamış asitler, poliesterin çapraz bağ yapmasını sağlarlar. Doymamış asit ne kadar çoksa çapraz bağlanma derecesi de o kadar yüksek olacaktır. Doymamış bir diasit ile doymuş bir diasit belirli oranlarda karıştırılarak poliestere reaktivite ve sertleşme özellikleri kazandırılabilir. Bu yöntem genellikle tüm poliestere üreticileri tarafından kullanılır.

4.1.1.3 Dioller

Propilen oksidin hidratasyonu ile hazırlanan propilen glikol lineer doymamış poliestere üretiminde en çok kullanılan dioldür. Propilen glikol stirenle beraber rahat kullanımından, kristal oluşturma eğilimi az olduğundan ve ucuz olduğundan dolayı en çok tercih edilen dioldür. Diğer dioller polimerlere değişik özellikler katmak istediğimizde kullanılırlar. Örneğin, dietilen glikol poliestere esneklik kazandırırken polimerin suya olan hassasiyetini arttırır.

En basit glikol olan etilen glikol kristalleştirme eğilimi gösteren bir ürün verir ve stiren monomeriyle bağdaşmaz. Bu nedenle ya diğer diollerle karıştırılarak kullanılır ya da reçine içinde asetil veya propiyonil grubu bulunması sağlanır.

Dipropilen glikol ise hem esnek poliestere üretiminde hem de kimyasal olarak dayanıklı poliestere üretiminde kullanılır. Neopentil glikol poliesterin ısısal bozunma direncini arttırır.

4.1.1.4 Monomerler

Doymamış lineer poliestere zincirlerini birbirleriyle direk olarak çapraz bağlamak mümkündür. Ancak reaksiyon yavaştır ve düşük derecelerde çapraz bağlanma olur. Bu amaçla en çok kullanılan madde zincirler arasında köprüler oluşturabilen vinil monomerleridir. Reçineye sıvı bir vinil monomerin katılması viskoziteyi düşürür ve bu laminat hazırlanmasında cam elyafı oluşumunu kolaylaştırır. Monomer seçimi yapılırken monomerin kendi çifte bağı ile değil poliestere çifte bağları ile hızlı bir şekilde kopolimerize olmasına dikkat edilmelidir.

Poliester zincirlerini çapraz bağ ile birbirine bağlayan monomer olarak genellikle ağırlıkça % 25-45 oranında stiren kullanılır. Ancak diğer monomerlerde kullanılabilir. Stiren, düşük viskozitesi, kolay bulunabilirliği ve ucuz olmasından dolayı en çok kullanılan monomerdur. Ayrıca stirenin serbest radikal polimer davranışı monomerdan polimere dönüşümüne kadar kolaylıkla izlenebilir.

Diğer bir monomerde daha berrak ve ultraviyole kararlılığı aranan reçinelerde kullanılan metil metakrilat ve butil metakrilattır. Diallil ftalat, sıcak pres üretiminde kullanılacak poliestere üretiminde kullanılır. Oda sıcaklığında sertleşme yapmaz. Bünyesinde alfa-metil stiren bulunduran reçineler esnek, diklorostiren veya dibromostiren gibi halojenür monomerler bulunduran reçineler ise alev geciktirici özelliklere sahiptirler (Taşdemir,1993). Ayrıca doymamış poliestere reçinenin kullanım için çok yüksek viskoziteye sahip olmasından dolayı stiren veya metil metakrilat ile inceltmesi kullanımında kolaylık sağlar.

4.1.1.5 İnhibitörler

İnhibitörler çapraz bağlanmanın başlamasını geciktiren maddelerdir. Hidrokinon, benzokinon gibi serbest radikal türevleridirler. Poliesterde polimerizasyonun başlaması için inhibitörlerin tükenmesi gerekir. İyi bir inhibitör jelleşme süresini uzatmalı, kalıptan çıkma süresini yani sertleşme süresini etkilememelidir. İnhibitörler oldukça etkili maddeler olduklarından dolayı az miktarda poliester üretimi sırasında yapıya katılırlar. %5'lik ve %10'luk çözeltileri halinde kullanılırlar ve %0.005-0.15 arasında değişen oranlarda katılırlar.

Aşağıdaki tablodan da görüldüğü gibi poliestere ilave edilen % 0.2'lik inhibitör, jelleşme süresini 9 kat, sertleşme süresini 4 kat arttırır (Cam Elyaf AŞ,1984).

Çizelge 4.1 Çeşitli inhibitör miktarları için jelleşme ve sertleşme süreleri

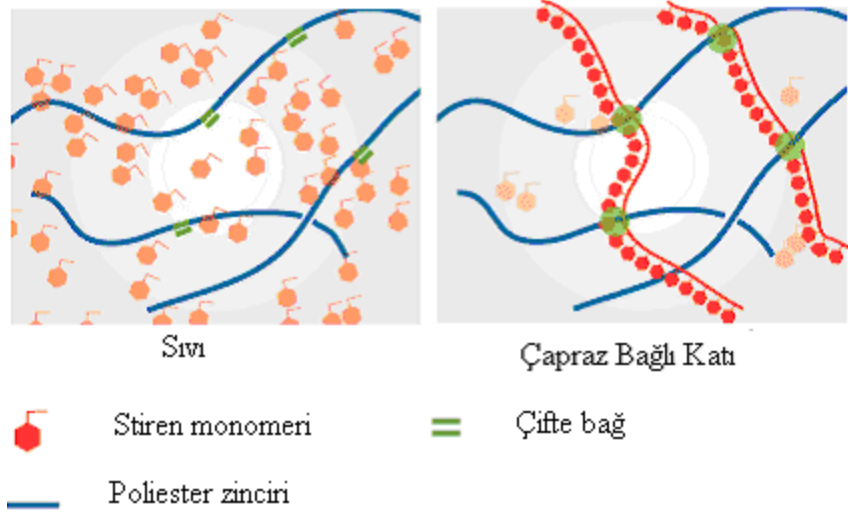
İnhibitör (%10'luk)	Jelleşme Süresi (dk)	Sertleşme Süresi (dk)
% 0	8	70
% 0.1	25	150
% 0.2	70	300
% 0.4	200	500
% 0.8	500	1000

4.1.2 Doymamış Poliester Reçinelerin Sertleştirilmesi

Doymuş poliester malzemelerde reaksiyon doymuş ve dengelidir. Diğer bir deyişle, plastik meşrubat şişeleri ve poliester kumaşlarda olduğu gibi molekülleri başka moleküllerle bağlanma eğiliminde değildir. Ancak doymamış poliester reçinelerde moleküller, kimyasal dengesizlik nedeni ile tam doymamıştır. Karbon molekülleri devamlı olarak bağ kurabileceği bir element arayışı içindedir. Bu tip reçineler, kimyasal dengesizliği tamamlama eğiliminde olduklarından dengesiz veya reaktif reçinelerdir.

Doymamış poliester reçineler, vinil çeşidi bir monomerin polimer zincirindeki doymamış gruplarla reaksiyonu sonucu üç boyutlu bir yapıya dönüşerek sertleşirler. Monomer reçinenin viskozitesini ayarlamak için bir çözücü görevi görür ve son ürünü temsil eder. Reaksiyonun başlaması için bir serbest radikal kaynağı gerekir ve serbest radikal kaynağı olarak da organik peroksitler kullanılır. Reaksiyonun birinci basamağı peroksitin parçalanmasıdır. İkinci basamak ise bir çifte bağ ile reaksiyona girebilecek radikaller ile zincir büyümesinin

oluşumudur. Bu kopolimerizasyon reaksiyonu için 2 çeşit başlatıcı sistemi kullanılır. Bunlar, sıcak sertleşme ve soğuk sertleşme sistemleridir. Sıcak sertleşme 70°C ve üstündeki sıcaklıklarda meydana gelirken soğuk sertleşme genellikle oda sıcaklığında meydana gelir.



Şekil 4.5 Doymamış poliester reçinenin çapraz bağlı hale getirilmesi

Poliester reçinesine uygulanacak sıcak sertleşmede sertleştirici ve yüksek sıcaklık gerekirken, soğuk sertleşmede sertleştirici, hızlandırıcı, gerektiğinde promotör ve çevre sıcaklığı gerekir. Poliester reçinenin kopolimerizasyonu sertleşme esnasındaki sıcaklığın ölçülmesi ile karakterize edilir. Bu sırada reçinede % 9'a kadar varan büzülme dolayısıyla hacim küçülmeleri görülür. Sıcak sertleşmede jelleşme süresi, reçine sıcaklığının 65°C'den 90°C'ye çıkması için geçen süre olarak tanımlanır. Bu proseste hızlandırıcı kullanılmadığı için reçine sıcaklığının 65°C'a ulaştığı an jelleşmenin başlangıcı olarak alınabilir. Çünkü katalist yüksek sıcaklıkta etkisini gösterir. Sertleşme süresi ise reçine sıcaklığının 65°C'dan ulaşabileceği maksimum sıcaklığa kadar geçen süredir.

Sıcak sertleşmede jelleşme ve sertleşme süreleri; reçinenin cinsinden, sertleştiricinin cinsi ve miktarından, çalışma sıcaklığından, sıcaklığın ortama iletiliş şeklinden ve kalıbın ısı iletkenliğinden etkilenir. Jelleşme süresi ayrıca reçinenin işleme süresidir yani en geç bu sürenin sonunda poliester reçine kalıp üzerinde olacağı en son şekle getirilmiş olmalıdır (TAşdemir,1993).

Soğuk sertleşmede ise jelleşme süresi, poliester reçinenin sıcaklığının 25°C'den 35°C'ye ulaşması için geçen süredir. Sertleşme süresi de oda sıcaklığından maksimum sıcaklığa ulaşmaya kadar geçen süredir. Soğuk sertleşmede jelleşme ve sertleşme süreleri; reçinenin cinsine, hızlandırıcının cinsine ve miktarına, sertleştiricinin cinsine ve miktarına ve başlangıç

sıcaklığına bağlıdır. Sertleşme süresi bunlara ek olarak ısının iletilme durumuna ve laminatın kalınlığına da bağlıdır. Soğuk sertleşmede maksimum sıcaklığa ulaşıldığında sertleşme bitmiş değildir.

Doymamış poliestere reçinenin son özellikleri, reçinenin alifatik, aromatik, çift bağ sayısı gibi kimyasal bileşimi ile, molekül ağırlığı ile ve çapraz bağlı monomerin konsantrasyonu ve özelliği ile ayarlanabilir.

Poliester reçine çapraz bağlandıktan sonra kimyasal olarak dayanıklı sert bir katıdır. Bu tersinmez bir kimyasal reaksiyondur. Katalizör katılmadan önce reçine ile diğer katılacaklar iyice karıştırılmalıdır. Karıştırma çok iyi yapılmalıdır, reçineye karışan hava bile son ürünün kalitesini etkileyebilir. Katılan hızlandırıcı ve katalizörün oranı da son ürünün özelliklerini belirlemede önemlidir. Çok fazla katalizör katılması çok kısa sürede jelleşmeye neden olur, çok az katılırsa da çapraz bağlanma yeterli olmaz.

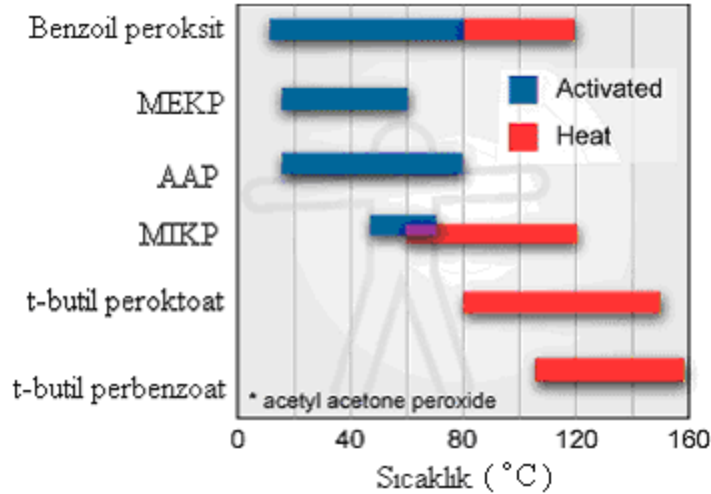
Reçine karışımının rengi pigmentlerle taşınabilir. Uygun bir pigment maddesi seçilerek reçine ağırlığının %3'ü kadar katılır. Pigment dikkatli bir şekilde seçilmelidir, çünkü uygun olmayan pigmentlerin kullanımı çapraz bağlanma reaksiyonunu çok kolay bir şekilde etkileyerek son laminatı parçalar.

4.1.2.1 Başlatıcılar

Başlatıcılar, genellikle oksijen-oksijen bağı içeren peroksit bileşikleridir. Oksijen-oksijen bağı kararlı olmadığı için ısı ile veya soğukta kimyasalların etkisiyle parçalanırlar. Bu parçalanma sonucu radikaller oluşur. Bu radikaller poliestere reçine içinde yeterli miktarda oluşursa poliesterin ve stirenin çift bağları bazı yerlerde açılır. Bunun sonucunda tekrar radikaller oluşur ve bir zincir reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyon çift bağlar bitene kadar veya reçine sertleşip mevcut çift bağlara radikaller ulaşamayana kadar devam eder. Bu yüzden peroksit miktarının doymamış poliesterin cinsine ve reaksiyonun hızına göre ayarlanması çok önemlidir.



Oda sıcaklığında, sıvı reçineler aylarca hatta yıllarca dayanıklıdır fakat bir peroksit radikali çapraz bağlanmasına neden olur. Bütün peroksitler bir nevi hidrojen peroksit türevidirler. Kararlılıklarının az olmasından dolayı organik peroksitler genellikle inert maddelerle kararlı hale getirilirler. Bunun için kullanılan maddeler ya mineral dolgu ya da ftalat cinsi maddelerdir.



Şekil 4.6 Çeşitli sertleştiriciler için işlem sıcaklıkları (Bulut,1988)

Organik peroksitler darbe veya ısı etkisi ile parçalanabilirler. Peroksitin miktarına göre bu parçalanma patlama şeklinde olabilir. Bu sebepten dolayı peroksitler kullanılırken çok dikkat edilmeli, darbeye ve ısıya karşı korunmalıdır.

Hidroperoksitler, tersiyer butil hidroperoksit ve kumilhidroperoksit poliesterlerin sertleştirilmesinde büyük bir rol oynarlar. Bu başlatıcılar oda sıcaklığında vanadyumlu hızlandırıcılarla birlikte kullanılırlar. Vanadyumlu hızlandırıcılarla oda sıcaklığının altında bile yüksek sertleşme elde edilebilir. Kumilhidroperoksit kalın parçaların sıcak sertleşmelerinde kullanılır ve reçinede aşırı bir sıcaklık meydana getirmez.

Alkil peroksitler, reçine içerisinde uzun süre jelleşme olmadan kalabilirler. Genellikle sıcak sertleşme işlemlerinde 120°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılırlar. En önemli alkil peroksitler, dtersiyerbutil peroksit, dikümil peroksit ve tersiyer butil kumil peroksittir.

Peresterler, tersiyer butil perbenzoat ve tersiyer butil perdietil asetat poliester reçinelerin sertleştirilmesinde çok önemlidir. Tersiyer butil perbenzoat 120-150°C'deki sıcak sertleştirmelerde kullanılır. Ayrıca vanadyumlu hızlandırıcılarla oda sıcaklığında da kullanılabilir. Bu katalist reçine içerisine katıldığında reçineyi uzun süre jelleştirmez.

Açılperoksitler, üç önemli açılperoksit vardır. Doymamış poliesterlerin sertleştirilmesinde en çok kullanılan açılperoksit benzoil peroksittir. Benzoil peroksit gibi diaçılperoksitler üçüncül aromatik aminli hızlandırıcılarla soğuk sertleşmelerde, hızlandırıcısız olarak da 90 °C'nin üstündeki sıcak sertleştirmelerde kullanılır. Benzoil peroksitin kullanıldığı sistemlerde sertleşme çok hızlı bir şekilde olur ancak tam bir sertleşme olmaz. Diğer sistemlerde su ve dolgu maddeleri inhibitör etki yapabilir. Ancak benzoil peroksitin kullanıldığı sistemlerde

jelleşme ve sertleşme süresi sudan ve dolgu maddelerinden etkilenmez.

Bir diğer açılperoksit olan lauril peroksit 90°C'nin üstündeki sıcak sertleşmelerde kullanılır. Bu peroksit kullanılarak imal edilen cam takviyeli plastik parçaların çok yüksek ışık mukavemetleri vardır. Asetil benzoil peroksitte 90°C'nin üstündeki sıcak sertleşmelerde kullanılır.

Ketalperoksitler, 100(C'nin üstündeki sıcak sertleşmelerde kullanılan 2,2 bis (tersiyerbutilperoksit) bütan bir ketalperoksittir. Bu peroksit kullanılarak süper yalıtkan özelliğe sahip cam takviyeli plastik üretilir.

Ketonperoksitler, sertleştirmede en çok kullanılan peroksit grubudur. Genellikle vanadyumlu ya da kobaltlı hızlandırıcılarla oda sıcaklığındaki sertleştirmelerde kullanılır. Bütün keton peroksitler sıvıdır. Bu tip peroksitler az olmakla birlikte havadan, sudan ve nemden etkilenirler. Ayrıca reçine içinde uzun süre muhafaza edilemezler. Çünkü hızlandırıcı katılmadan da poliesteri bir günde jelleştirirler.

Peroksitin seçimi reaksiyonun kinetiğini belirler. Son ürünün kalitesi kullanılan peroksidin çapraz bağlama verimine bağlıdır. Bir sistemde kullanılacak olan peroksit seçilirken; üretilen parçanın kullanım alanı, boyutu, kalınlığı, işlem sıcaklığı, işlem süresi (jelleşme ve sertleşme süreleri), reçinenin çapraz bağlanma süresi, kullanılan saf reçinenin yapısı ve reçinenin bileşimi dikkat edilmesi gereken noktalardır.

Optimum performans peroksitin çeşidi ve konsantrasyonunun kontrolüyle sağlanır. Tipik başlatıcı konsantrasyonları reçinenin ağırlık olarak %1-3'ü arasındadır. Bu miktarlar aşıldığında poliesterin mekanik özelliklerinde ve çapraz bağlanmada bozulma olabilir.

4.1.2.2 Hızlandırıcılar

Peroksitlerin parçalanarak radikal oluşturması ya sıcaklık etkisiyle ya da hızlandırıcıların etkisiyle olur. Hızlandırıcı olarak isimlendirilen kimyasal maddeler peroksitlerin radikallere parçalanması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürürler. Yani reçineye hızlandırıcı ilavesi ile peroksit daha düşük sıcaklıklarda radikallere ayrılır. Doymamış poliestere reçinelerin sertleştirilmesinde kullanılan hızlandırıcılar kobalt ve vanadyum metallerinin bileşikleriyle azotlu bileşiklerdir (Blackley,1975).

Kobalt hızlandırıcılar, organik kobalt tuzlarıdır. Genellikle kobalt okteat ya da kobalt naftaat şeklindedirler. Yumuşatıcılarda veya stiren içinde çözünmüş durumdadırlar. Genellikle %1, %6 veya %10 metal içeren çözeltileri halinde bulunurlar. Kobalt hızlandırıcılar

ketonperoksitlerle oda sıcaklığında, hidroperoksitlerle biraz daha yüksek sıcaklıklarda, peresterlerle 70⁰C'nin üstündeki sıcaklıklarda sertleşme verirler. Kobalt yüzeyde kurutucu etki yapar ve inhibitör etkisine karşı koyar. Bu sebeple kobalt hızlandırıcılar ile ince tabakalarda bile yapışkan olmayan yüzeyler elde edilebilir.

Vanadyumlu hızlandırıcılar, okteat veya naftanat şeklinde bulunurlar. Vanadyum daha etkili bir hızlandırıcıdır ancak kararlılığı düşük olduğundan dolayı kullanımı pek yaygın değildir. Vanadyumlu hızlandırıcılar yalnız ketonperoksitlerle değil, aynı zamanda hidroperoksitlerle, perketallerle ve peresterlerle de birlikte kullanılabilir.

Vanadyumlu hızlandırıcılar kobalta göre kimyasal dayanımı daha yüksek ve daha iyi sertleşebilen ürünler verirler. Bu hızlandırıcıların dezavantajı ise depolama ömürlerinin kısa olmasıdır.

Amin hızlandırıcılar, %10'luk çözeltiler halinde stiren veya ftalatlı yumuşatıcılar içinde bulunurlar. Gösterdikleri etkinlik sırasına göre en çok kullanılanlar dimetil anilin ve dietil anilindir. Amin hızlandırıcılar, benzoil peroksitle birlikte normal sertleşme süresinden daha hızlı bir sertleşme verirler ve poliestere hafif sarımtırak bir renk verirler.

Amin hızlandırıcılar sertleşme reaksiyonu sonucunda tükenirler. Bu yüzden hızlı başlayan sertleşme reaksiyonunun sonuna doğru yavaşlar. Elde edilen cam takviyeli plastik ürünlerde kobaltlı sisteme göre son sertlik düşük, ürün içindeki artık stiren oranı ise daha yüksek olur.

Amin hızlandırıcılar nem, su, dolgu maddeleri ve boya maddelerinden etkilenmezler. Yalnız havanın inhibitör etkisi görülür ve elde edilen ürün yüzeyi hafif yapışkan olabilir. Aminli hızlandırıcılar kobaltlı hızlandırıcılar kadar sıcaktan etkilenmezler. Bu yüzden oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bile yeterli bir sertleşme hızı sağlanabilir.

4.1.2.3 İkinci Hızlandırıcılar (Promotörler)

Peroksit ve hızlandırıcı sistemine ilave olarak promotör katılarak reçinenin jelleşme ve sertleşme hızı büyük oranda arttırılabilir. Örneğin, 20 °C'de jelleşme süresi 19 dakika olan bir reçineye % 0.10 metil anilin ilave edilirse jelleşme süresi 5 dakikaya düşer. Sertleşme süreside aynı oranda azalır.

Promotörler poliester reçineye % 0.1-0.3 oranlarında katılır. Hızlandırıcı olarak kobalt kullanılan bir sisteme ancak düşük sıcaklıklarda katıldığında yararlıdır. Promotörler, poliester reçinenin kararlılığını etkilemezler ancak ömrünü yani depolama süresini kısaltırlar.

Poliester reçinelerinin jelleşme süresini hızlandırmak için ortama promotör katılabilir veya

uygulanan ısı ve katalizör miktarı arttırılabilir. Jelleşme süresini yavaşlatmak için ise ortama inhibitör katılabilir veya uygulanan ısı ve katalizör miktarı azaltılabilir.

4.1.2.4 Sertleşme Reaksiyonu Üzerine Diğer Maddelerin Etkisi

Doymamış poliestere reçineler işlenirken ortama bir takım maddeler ilave edilir. Bunlardan bazılarının sertleşme reaksiyonu üzerinde etkileri vardır. Örneğin, doymamış poliesterlerle beraber kullanılan cam elyaf üzerindeki bağlayıcıların jelleşme üzerine etkileri vardır. Krom bağlayıcılar da peroksit-kobalt hızlandırıcıları üzerinde durdurucu etki yaparlar ve jelleşme süresi % 25'e kadar uzayabilir.

Yaygın olarak poliestere reçineleri ile dolgu maddeleri kullanılır Dolgu maddeleri reçine ağırlığının %50'si kadar katılır. Kullanılma nedenleri, kalıplama (moulding) fiyatını azaltmak, prosesi kolaylaştırmak, mouldinge özgü özellikler vermektir. Katıldığı miktar laminatın bükülme ve gerilmeye olan dayanımını etkiler. Ayrıca laminatın ısıya dayanımını arttırır.

Dolgu maddeleri, boyalar ve pigmentler de sertleşme üzerinde etki yapabilirler. Su keton peroksit-kobalt hızlandırıcı sistemi üzerine inhibitör etkisi yaparken amin-benzoil peroksit üzerine etki yapmaz.

4.2 Düşük Molekül Ağırlıklı Lineer Doymuş Poliesterler

Molekül ağırlığı 10.000'den az olan poliesterler bu grubu oluştururlar. Lineer doymuş poliesterlerin ticari olarak kullanım alanı plastiklerdir. Poliüretanların hazırlanması için kullanılan son grubu hidroksi olan poliesterler lineer doymuş poliesterlerdir (Saunders,1973).

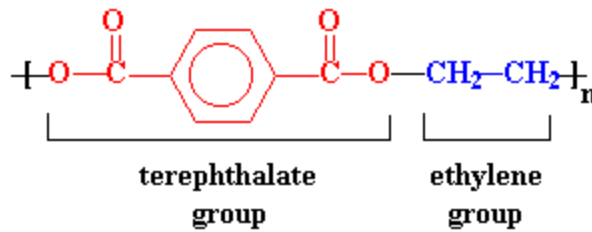
Lineer poliesterler ortalama molekül ağırlığı 500-8000 olan plastikleştiriciler olarak kullanılabilirler. Bu polimerler genellikle viskoz sıvılardır. Poliester plastikleştiriciler bir diol ile dikarboksilik asidin kondenzasyonu ile hazırlanırlar. Genellikle reaktan olarak bir monohidrik alkol ile monokarboksilik asit kullanılır, böylece reaktifin son grupları çıkar ve ürünün molekül ağırlığı kontrol edilebilir. Poliester plastikleştiriciler klasik monomerik plastikleştiricilerden daha az uçucudur ve çözücülere karşı daha dirençlidir.

Katı poliesterlerden olan bu polimerler enjeksiyonla kalıplama, şişirme kalıplama, basınçta ısı ile biçimlendirmeye uygundur (West,1987).

4.3 Yüksek Molekül Ağırlıklı Lineer Doymuş Poliesterler

Molekül ağırlığı 10.000'den büyük olan poliesterler bu gruba girerler. Ticari olarak büyük öneme sahip olan polietilen tereftalat (PET) bu grubun tek üyesi sayılabilir.

PET iki değişik monomerin asit katalizli esterleşmesinden elde edilir. Bu monomerler, tereftalik asit veya dimetiltereftalat ile etilen glikol veya nadiren de etilen oksit veya glikol karbonattır. Polietilentereftalat elde edilmesi için kullanılabilecek dört yol vardır. Bunlar ; dimetiltereftalat ve etilen glikolün, tereftalik asit ve etilen glikolün, tereftalik asit ve etilen oksidin ve tereftalik asit ve glikol karbonatın polikondenzasyonu sonucu oluşan polimerlerdir. Bunlardan son ikisi endüstride önemli bir uygulama alanı bulamamış olduklarından, ilk iki yöntem kullanılmaktadır.



Şekil 4.7 Polietilen tereftalatın (PET) molekül formülü

PET oksijen ve karbondioksit için iyi bir bariyerdir. Mineral yağlara, çözücülere ve asitlere karşı dirençlidir, fakat bazlara karşı değildir. Yarı kristal (beyaz) veya amorf (şeffaf) bir termoplastiktir. Yarı kristal PET yumuşak, güçlü, bükülmez ve serttir. Amorf PET ise daha yumuşaktır ancak sert ve güçlü değildir. Tekrarlanan birimlerinde büyük benzen halkalarının olması polimere sertlik ve dayanıklılık kazandırır. Maden suyu şişelerinde ve fırın yemek tepsilerinin yapımında kullanılır. Piyasada dakron, terilen veya milar adı altında pazarlanmaktadır.

PET'in yumuşamaya başladığı camsı geçiş sıcaklığı çok düşüktür. PET'ten yapılan şişeleri tekrar kullanmak için yüksek sıcaklıklarda sterilize etmek gerekir. Buda mümkün değildir. Bu yüzden camsı geçiş sıcaklığı PET'ten yüksek olan polietilen naftaat kullanılır.

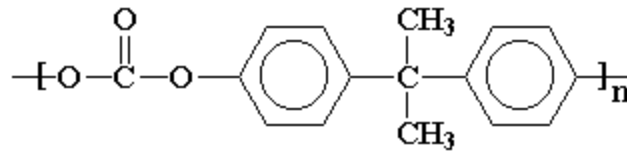
4.4 Polikarbonatlar

Polikarbonatlar, karbonik asitten türemiş olan poliesterlerin özel bir ailesidir. Bisfenol A olarak bilinen 2,2-bis-(4-hidroksifenil) propan polikarbonat üretiminin önemli bir çıkış maddesidir. Bisfenol A kullanılarak iki ayrı yöntemle polikarbonat hazırlanabilir.

Bunlardan birisi, erimiş Bisfenol A'nın organik bir karbonatla ester değişim tepkimesidir.

Elde edilen polimer oldukça viskozdur ve soğutulduğu zaman şeffaf bir katıya dönüşür. İkinci yöntemde, Bisfenol A ve fosgenden yapılır. Önce Bisfenol A'nın sodyum tuzu hazırlanır ve bu tuz fosgen ile etkileştirilir (Saunders,1973).

Ayrıca etilenbisallilkarbonat üzerinden de polikarbonat sentezlenebilir. Polimerizasyon çift bağlar üzerinden radikalik katılma polimerizasyonu ile ilerler. Yapıda bulunan iki allil grubu nedeniyle elde edilen polikarbonat çapraz bağlıdır. Ürün Bisfenol A polikarbonatından daha sağlam, hafif ve optik özellikleri daha iyidir.



Şekil 4.8 Polikarbonatın molekül şekli

4.5 Artan Sıcaklıklarda Poliester Reçinenin Mekanik Özelliklerinin Değişimi

Poliesterler farklı dibazik asitlerden (izoftalik, orto ftalik asit, teretalik asit, fumarik ve maleik asit) ve diollerden (etilenglikol, propilen glikol, neopentil glikol, bisfenol A) hazırlanırlar. Poliester reçineleri genel olarak orto reçine, izo reçine, BPA fumarat ve vinil ester reçineleri olmak üzere sınıflandırılırlar.

Belirli bir uygulama için poliester reçine seçiminde mekanik özellikleri kritik faktörlerdendir. Mekanik özellikler monomerik diollerin veya dibazik asitlerin seçiminden etkilenirler. Miktarları ve işlem sıcaklığı önemlidir. Gerilme ve bükülme dayanımı sadece farklı bileşimlerden etkilenir.

Yüksek molekül ağırlıklı izoftalik reçineler düşük molekül ağırlıklı ftalik reçinelerden daha büyük gerilme ve bükülme dayanımı gösterir. Bunun nedeni izoftaliğin genellikle daha yüksek molekül ağırlığına sahip lineer polimerler oluşturmalarıdır. Molekül ağırlığı izoftaliğe yakın olan tereftalat reçineleri gerilme performansında değişiklik göstermezler.

Bu poliester reçineler farklı ajanlar kullanılarak çapraz bağlı hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıklardaki deformasyona karşı oldukça dirençli olurlar.

4.6 Poliesterlerin Kullanım Alanları

Poliester reçineler genellikle kompozit madde olarak kullanılırlar. Bu polimerler en azından iki ayrı maddeden yapılırlar. Diğer katılan bileşenler reçinenin özelliklerini ve katrakteristiklerini geliştirmek için kullanılır. Üretim reçine çapraz bağlanmamışken yani sıvı haldeyken yapılır. Bu reçinelerin dayanımları ve sertliği çok iyidir.

Kompozit polimer endüstrisinde kullanılan poliester reçinelerinin iki ana çeşidi vardır. Ortoftalik poliester reçine birçok insan tarafından kullanılan ekonomik bir reçinedir. İzofalik poliester reçine ise deniz endüstrisinde sıkça kullanılan bir maddedir. Tercih edilme nedeni suya karşı göstermiş olduğu yüksek dayanımdır.

60 yıl önce kullanılmaya başlanan doymamış poliester reçineler termoset ailesinin bir üyesidirler. Serbest radikal polimerizasyonu ile kolaylıkla elde edilebilmeleri en büyük avantajlarıdır. Bu polimerizasyon reaksiyonları hızlı olmalarına rağmen kolaylıkla kontrol edilebilirler. Ayrıca bu poliesterlerin üretim maliyetleri de düşüktür. Doymamış poliester reçineler genellikle düşük molekül ağırlığına sahiptirler. Mekanik ve elektriksel özellikleri çok iyidir, korozyona karşı dayanıklıdırlar ve üstün ısısal kararlılığa sahiptirler. Alevlenmeye ve kimyasallara karşı direnç gösterirler. Sert değildirler ve kolayca kırılabilirler.

Poliesterler genel olarak petrolde bulunan kimyasal maddelerden yapılırlar. Elyaf yapımında sıklıkla kullanılan polimerlerdir. Elyaftan elbise ve halı dokunma gibi tekstil uygulamalarında yaygın olarak kullanılırlar.

Doymamış poliester reçinelerin kullanım alanı çok geniştir. Daha çok döküm maddesi olarak kullanılırlar. Birçoğu motor parçalarında, elektrik bağlantı kutularında, botlarda, tanklarda, havuzlarda kullanılır. Dolgu maddelerinin yapımında (kalsit), cam lifleri sıklıkla kullanılır. İçeceklerimizi koyduğumuz kırılmayan hoş görünümlü şişeler bir çeşit poliester türevidirler. Suların arıtılmasında veya sertliğinin giderilmesinde kullanılan filtreler genellikle çapraz bağlı poliester reçinelerdir. Yüksek su absorplama özelliğine sahip olduklarından dolayı çocuk bezlerinde kullanılırlar. Ayrıca tıbbi aletlerde, boru üretiminde, inşaat malzemelerinde, çatı kaplamada, fotoğraf filmlerinde, otomobil sanayinde, mobilyalarda ve kağıt endüstrisinde geniş kullanım alanlarına sahiptirler.

5. HİPE (YÜKSEK İÇ FAZLI EMÜLSİYON) VE POLİHİPE

Gözenekli polimerik malzemelerin kullanımının yaygınlaşması ile bu tip malzemelerin üretiminde kullanılan teknikler önem kazanmıştır. Mevcut gözenekli polimerlerin çoğu, sıvı ya da sıcak polimerlerden gaz habbeleri geçirilerek yapılır. Daha sonra soğuma ya da çapraz bağlanma ile karışım katılaşır. Ancak bu işlem esnasında habbelerin büyümemesi ve stabil kalmasının sağlanması gerekmektedir. Diğer bir yöntemde hazırlanan polimer/tuz kompozitlerinin kurutulması ile kompozit yapıdan tuz partiküllerinin uzaklaştırılmasına dayanır. Bu yolla açık gözenekli yapılar elde edilir. Bu yapılar ayrıca süperkritik sıvıların kullanımı veya faz ayrılması gibi yaygın yöntemler kullanılarak da üretilebilmektedirler. Ancak, bu tekniklerle düzenli ve kontrollü gözenekler elde etmek oldukça zordur.

Gözenekli malzemeleri daha düzenli bir yapıda üretebilmek için, yeni bir metod olan HİPE (High Internal Phase Emulsion-Yüksek İç Fazlı Emülsiyon) tekniği geliştirilmiştir (Hainey vd.,1990). HİPE sürekli bir yağ fazı içerisinde su fazının yüksek oranda dağıtılması ile elde edilen yağ içinde su (W/O) emülsiyonudur. Bu tip emülsiyonlarda dağılan faz yani su teorik olarak toplam hacmin en az % 74'ü olabilir ve uygun koşullar altında bu oranı % 99'a kadar çıkarmak mümkündür (Sergienko vd.,2004). Monomerler, düşük konsantrasyonda çapraz bağlayıcı, organik fazda çözünen yüzey aktif maddeler ve polimerizasyon başlatıcısı sürekli yağ (hidrofobik, organik) fazını; su, suda çözünen polimerizasyon başlatıcısı ve stabilizatörler (potasyum sülfat, kalsiyum klorür) ise dağılan (disperse) hidrofilik fazı oluştururlar. HİPE'nin yağ fazının polimerleştirilmesi ve ardından dağılan su fazının uçurulması ile yapıda boşluklar kalarak elde edilen son ürün, gözenekliliği yüksek, düşük yoğunluklu açık hücresel yapıya sahip, rijit bir polimerdir ve POLİHİPE (PolyHIPE-PHP) olarak adlandırılır (Hainey vd.,1990).

Tüm emülsiyonlar gibi HİPE'ler de yağ içinde su (w/o) ve su içinde yağ (o/w) olmak üzere iki farklı şekilde hazırlanabilirler. Yağ içinde su HİPE'lerinden üretilen POLİHİPE'ler hidrofobik karakterde, su içinde yağ HİPE'lerinden hazırlanan POLİHİPE malzemeler ise hidrofilik karakterdedir (Silverstein ve Normatov,2007). Bu malzemelerin hidrofilik veya hidrofobik karakterde olmaları ticari olarak kullanımlarında çok önemlidir. Ancak HİPE'lerin yağ içinde su emülsiyonu olarak kullanımları daha yaygındır.

Gözenekli polimerlerin hazırlanmasında birçok farklı monomer ve çapraz bağlayıcı komonomer kullanılabilir (Silverstein ve Normatov,2007). Sürekli fazda genellikle, polimerizasyon sırasında divinil monomerleri tarafından çapraz bağlanan stiren veya akrilat gibi vinil monomerleri kullanılır. POLİHİPE üretiminde en çok kullanılan monomer olan

stiren, su ile karışmayan bir sıvıdır ve bu nedenle yağ içinde su HİPE'lerinde polistiren POLİHİPE'leri oluşturmak için kullanılır. Genellikle, divinilbenzen gibi hidrofobik bir çapraz bağlayıcının değişen miktarları yapısal kararlılığı geliştirmek için katılır. Yağ içinde su emülsiyonlarından POLİHİPE'leri üretmek için 2-etilhekzil akrilat (EHA), 2-etilhekzil metakrilat (EHMA), butil akrilat (BA) ve isobornil akrilat (IBA) gibi diğer hidrofobik monomerler de kullanılabilir (Menner,2006). Bununla beraber, metil metakrilat (MMA) gibi ara hidrofobluktaki monomerlerin kullanımı daha zordur. Çünkü homojen bir POLİHİPE elde etmek için en azından jelleşme başlayana kadar kararlı bir HİPE istenir. MMA gibi bağlı hidrofilik organik sıvılardan oluşan yağ içinde su emülsiyonları kararsızdır ve iki faz arasında tutulan organik kısımlara bağlı olarak hemen faz ayrılmasına gider. Bundan dolayı kullanımları pek tercih edilmez (Silverstein ve Normatov,2007).

HİPE'ler hazırlanırken kullanılacak olan emülgatörün cinsi ve miktarı da önemlidir. Kararlı yağ içinde su HİPE'ler organik sıvı-noniyonik emülgatör-su sistemleri ile hazırlanırlar (Sergienko vd.,2001). Noniyonik emülgatörler, lineer bir hidrokarbon zinciri ve hidrokarbon zincirinden çok farklı olmayan küçük bir hidrofilik grup içerirler. Kararlı HİPE emülsiyonlarının oluşumu için emülgatör molekülü düşük HLB değerine sahip olmalı ve sadece yağ fazında çözünmelidir, aksi taktirde emülsiyon da faz dönüşümü olur. Oluşan emülsiyonların kararlılıklarını uzun süre değil polimerizasyon sırasında sürdürmeleri yeterlidir. HİPE'lerin yüksek viskozitesi, emülgatörün yüksek viskozitesine ve yüksek HLB değerine bağlıdır (Sergienko vd.,2001). HİPE'de kullanılan emülgatör miktarı yağ fazının %5'i ile %30'u arasında olabilir. St-DVB sistemlerinde en iyi gözenekliliğin görüldüğü emülgatör konsantrasyonu % 20 olarak belirlenmiştir. Bu sistemler için düşük viskoziteli ve düşük HLB değerli emülgatörlerin kullanımı tercih edilir. (Sergienko vd.,2004). Yeterli miktarda emülgatör kullanılmadığı durumlarda oluşan gözenekler verimli bir absorbans için yetersiz kalabilir.

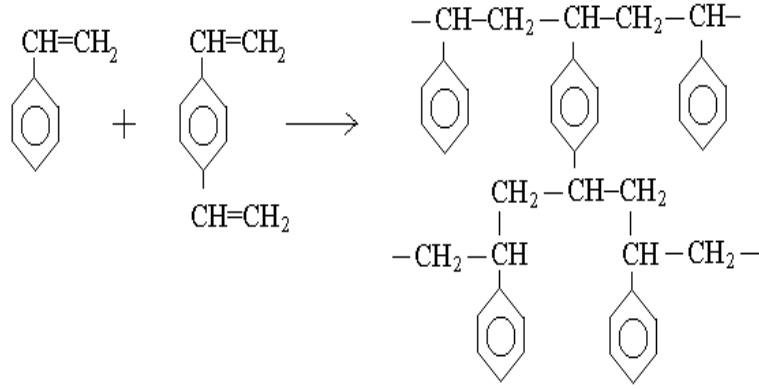
HİPE emülsiyonlarında yağ fazı veya su fazında çözünemelerine göre sınıflandırılan ve termal olarak parçalanabilen farklı başlatıcılar kullanılmaktadır. Kullanılan başlatıcı miktarı sürekli fazın % 0.005'i ile % 10'u arasındadır. Organik fazda çözünabilen azobisisobutironitril (AIBN) ve benzoil peroksit (BPO) gibi başlatıcılar, monomer, gözenek yapıcı ve yağda çözünen yüzey aktif madde karışımından oluşan yağ fazına ilave edilirler. Suda çözünabilen bir termal başlatıcı olan potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) ve amonyum persülfat sodyum metabisülfat ise stabilizatörün bulunduğu su fazına eklenir ve polimerizasyon başlatıcısının yağ fazına transfer edilmesiyle su damlalarını saran monomer

filminin polimerizasyonu termal olarak başlar. Polimerizasyonun gerçekleştiği sıcaklık kullanılan başlatıcıya bağlı olarak 30°C ile 90 °C arasında değiştirilebilir (Barby vd.1985).

HİPE'lerin hazırlanması esnasında kullanılan karıştırma hızı ve süresi, oluşan gözenekli polimerlerin yapısında çok önemlidir. İç fazın sürekli faz içerisindeki dağılımı, emülsiyonun karıştırma süresi ve karıştırma hızı ile ilgilidir. Etkin bir karıştırma ile gözenek çapları ayarlanabilir. Birkaç μm ' den birkaç yüz μm 'ye kadar geniş bir aralıkta değişik gözenek ebatlarına sahip polimerler üretilebilir. Karıştırma süresi ve hızı artırılarak daha büyük bir iç yüzey alanı sağlayan daha küçük gözenekler elde edilebilir.

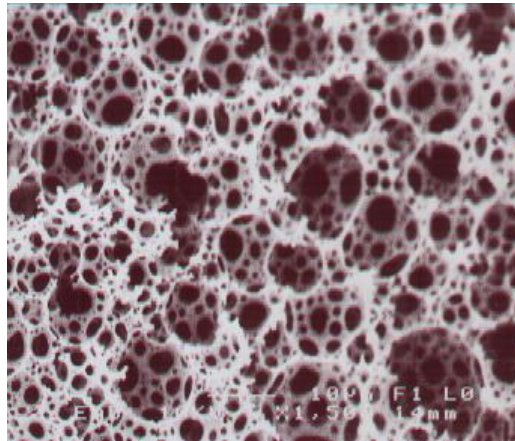
POLİHİPE malzemelerinin su içeriği arttırılmak istendiğinde, HİPE'lerin kararlılığını sağlayabilmek için emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan karıştırma hızı ve süresi değiştirilmelidir. Suyun miktarı arttıkça emülsiyona eklenmesi daha da zorlaşır ve daha kuvvetli bir karıştırma gerektirir. Ancak emülsiyon oluşumu sırasında yüksek karıştırma hızı, emülsiyonların ortalama gözenek büyüklüğünü etkili bir şekilde azaltır. Bu da istenmeyen bir olaydır (Menner,2006). Aynı zamanda yüksek viskoziteli emülsiyonları hazırlarken faz dönüşümünü engellemek için sistemin yüksek hızlarda karıştırılması da aynı etkiyle sonuçlanır (Pons vd.,1994).

HİPE yöntemi ile yüksek gözenekli polimerik malzemelerin üretimi için, 1982 yılında Unileverdeki araştırmacılar tarafından patenti alınan ilk çalışma iç faz hacmi % 90 olan HİPE'nin hidrofob (organik) fazının polimerleştirilmesi ile gerçekleştirildi ve bu malzemelerin POLİHİPE ismi ile patenti alındı (Hainey vd.,1990). Bu sistemde yağ fazı, stiren (St) ve divinil benzen (DVB) monomerlerinin bu fazda çözünen düşük HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) değerindeki bir yüzey aktif madde olan Span 80 ile karışımıdır. Yağ içinde su ters emülsiyonu oluşturularak polimerleştirilmiş ve açık gözenekli POLİHİPE'lerin oluşumu gözlenmiştir (Hainey vd.,1990). Bu patente göre St-DVB yağ içinde su emülsiyonlarının HLB değeri emülgatörlerle 2-6 arasında yapılmalıdır. Bu amaçla kullanılan Span 80 de 4.3 HLB değerine sahiptir. Stiren ve divinilbenzen arasında gerçekleşen reaksiyon Şekil 5.1de görülmektedir.



Şekil 5.1 Stiren ve divinilbenzen arasındaki reaksiyon

Polimerizasyondan sonra hidrofilik (su) fazının uzaklaştırılması ile çapraz bağlı, açık hücresel yapıda ve mikrogözenekli malzeme oluşturulur (Şekil 5.2) (Menner,2006). Lineer stiren zincirlerinin değişik noktalardan birbirine bağlanarak oluşturdukları St-DVB kopolimerleri çok küçük mikrogözeneklere sahiptir. Çapraz bağlanma derecesi aynı zamanda DVB yüzdesidir ve bu da gözeneklerin boyutunu belirler. Bu, çapraz bağlanma derecesi % 10 olan bir polimerin % 10 DVB içerdiğini gösterir. % 10 çapraz bağlı bu polimerin yapısındaki gözenekler, kullanılan fazla DVB'nin ekstra bağlanma noktaları oluşturmasından dolayı % 2 çapraz bağlı polimerden daha küçük gözeneklere sahiptir.



Şekil 5.2 St-DVB POLİHİPE malzemesinin SEM görüntüsü

HİPE yöntemi ile hazırlama koşullarına bağlı olarak, 350 m²/g'a ulaşan yüzey alanına (gözenek yapıcı kullanıldığında), 1 µm'den 100 µm'ye kadar değişen boyutta gözeneklere, sahip yüksek gözeneklilikte ve açık hücresel yapıda dayanıklı polimerler elde edilebilmektedir. Yüksek miktardaki gözenek hacmi ve gözenekler arasındaki geçişlere bağlı olarak POLİHİPE malzemeler 0.1 g/cm³'ten daha düşük yoğunluklara sahiptirler

(Richez vd.,2004). Bu nedenle elde edilen bu gözenekli polimerlere köpük de denilebilmektedir (Hainey vd.,1990).

POLİHİPE'lerin önemli özellikleri:

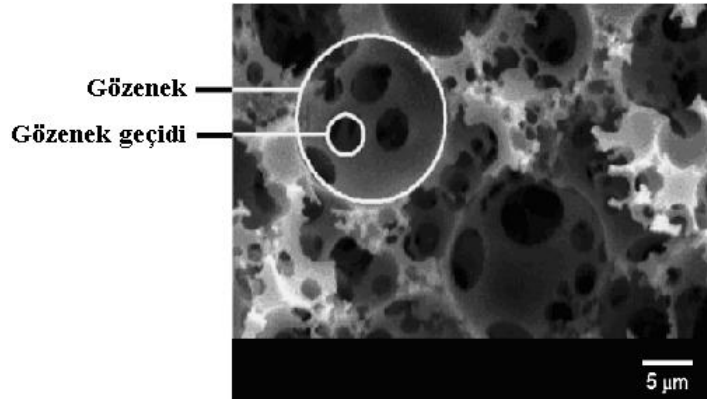
1. Gözenek hacimleri % 97'e kadar arttırılabilir.
2. Gözenekler ya da hücreler boşluklarla birbirine bağlıdır.
3. Gözenek ve boşluk boyutları birbirinden bağımsız olarak doğru bir şekilde kontrol edilebilir.
4. Katılma veya polikondenzasyon reaksiyonları yapılabilir.
5. Proteinler, silikatlar ya da organik polimer ile çapraz bağlanabilir. Bu yüzden geniş aralıkta gözenekli malzemeler elde edilebilir.
6. POLİHİPE malzemeler blok veya partikül olarak elde edilebilirler (Akay vd.,1995).

% 74 iç faz oranı HİPE'ler için uniform ve monodispers yapıda küresel damlaların bulunduğu maksimum hacim oranını gösterir. % 99 gibi daha yüksek iç faz oranlarında damlaların boyutu uniform değildir ve şekilleri polihedraya kaymıştır (Peker vd.,1999). İç fazın oranı arttıkça, küresel damlaların maksimum sıkışması ile, deforme olmuş (şekli bozulmuş) damlaların yüzeyinde film oluşumu başlar. Bu durumda, damlaların sürekli fazı oluşturan monomer ve emülgatör içeren ince filmler tarafından ayrılmış, polihedral şekilde oldukları kabul edilir (Peker vd.,1999). Emülsiyonun su fazının ilavesi bittikten sonra karıştırmaya devam edilmesi, polidispers dağılımı monodispers dağılıma dönüştürür, karıştırma ile büyük damlalar parçalanır ve küçük damlaların oluşumu gerçekleşir (Peker vd.,1999).

Çapraz bağlı, gözenekli polimerlerin yapısını etkileyen en önemli faktör, kendisini oluşturan HİPE'nin yapısıdır. HİPE'nin hazırlanmasında kullanılan emülgatör konsantrasyonu, POLİHİPE'nin morfolojisini ve gözenek yapısını etkileyen asıl faktördür (Sergienko vd.,2001). Ayrıca gözenekli polimerlerin yapısı üzerinde eklenen iç faz hacminin, çapraz bağlanma derecesinin, yağda ve suda çözünen polimerizasyon başlatıcılarının ve tuz konsantrasyonunun da etkisi vardır (Mercier vd.,2000). Ortalama gözenek büyüklüğü HİPE'deki su damlalarının büyüklüğü ile orantılı olduğundan POLİHİPE'nin sahip olduğu geniş gözenek hacmi HİPE'nin yapısında bulunan suyun iç hacminin büyüklüğünden kaynaklanır (Mercier vd.,2000). POLİHİPE'lerin yapısı ve özellikleri organik faza çapraz bağlayıcı bir komonomerin veya gözenek yapıcı porojenin katılmasıyla da değişebilir.

Emülsiyonun viskozitesi ile çapraz bağlı polimerin gözenek boyutu ve gözenek geçişleri arasında yakın bir ilişki vardır. Uygun karıştırma hızının seçilmesi ile yani emülsiyonun viskozitesiyle çapraz bağlı polimerdeki gözeneklerin boyutu kontrol edilebilir (Conrad vd.,1985). Polimerizasyon sıcaklığındaki azalma ile emülsiyondaki dağılan fazın damlalarının birleşme hızı azaldığından bu malzemelerin ortalama gözenek büyüklüğü azalır.

Gözenekli polimerler küresel ve ince duvarlı boşluklardan meydana gelir. SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi bu duvarlarda bitişik boşlukları birbirine bağlayan birçok delik (geçiş) bulunur (Şekil 5.3). Gözenekler arası geçişlerin oluşmasına, birbirine komşu damlalar arasındaki yüzeyleri kaplayan ince polimer filmlerinin parçalanmasını kapsayan mekanik bir olay neden olur. Gözenekler arasındaki bu geçişlerin oluşması iç faz hacim kesri, emülgatör miktarı ve çapraz bağlı polimerle karışabilirliği, damla büyüklüğü, Ostwald ripening oluşum eğilimi, polimerizasyon boyunca oluşan polimerin yapısı gibi birçok parametreye bağlıdır (Menner ve Bismarck,2006).



Şekil 5.3 POLİHİPE'nin gözenek ve gözenek geçitlerinin tanımlanması

HİPE polimerizasyondan önce sürekli fazda monomer ve emülgatör, iç fazda su olmak üzere üç ana element içerir. Emülgatör, monomer ve çapraz bağlayıcı ajanın homojen karışımını içeren sürekli fazda, emülgatör monomer karışımı ile karışabilir durumdadır. Bu durumda dış fazda birbirine bağlantılı boşluklar yoktur. Polimerizasyonun ilerlemesi ile yapısında herhangi bir reaktif grup bulunmayan emülgatör polimerize olmaz ve bundan dolayı emülgatörün sürekli fazdaki çözünürlüğü azalabilir. Bunun sonucu olarak büyüyen polimer yapısıyla karışamayan ve suda çözünemeyen emülgatör molekülleri ayrılır. Bu da polimerce zengin faz ve emülgatörce zengin faz olmak üzere iki organik fazın oluşumuna neden olur. Monomer fazında emülgatörün çözünürlüğünün azalması ile polimerize olan sürekli fazda, zayıf bir emülgatör fazının oluşması gözenek geçitlerinin oluşumunu kolaylaştırır. Emülgatör sürekli

fazdan, su fazının damlaları arasında ki yağ/su arayüzeyine doğru itilir. Bu da POLİHİPE'nin saflaştırılması sırasında kırılan ve gözenekler arasındaki geçişleri sağlayan zayıf noktaların oluşumuna neden olur.

HİPE'nin sulu iç faz damlaları polimerizasyon sırasında sürekli faz tarafından çevrilmiş durumdadır. Polimerizasyondan sonra da gözenekler arasındaki geçişler hala emülgatör ve muhtemelen zayıf bir polimer ağı içeren ince bir filmle kaplı olabilir. Bu film POLİHİPE'nin saflaştırılması sırasında veya iç fazın uzaklaştırılması ile koparılır. Bu filmlerin koparılması emülgatör-emülgatör, emülgatör-yağ, ve emülgatör-iç faz bileşenleri arasındaki etkileşimlerin yenilmesi ile sağlanır. Saflaştırma işlemi genellikle polimerin metanol, etanol veya aseton ile ekstraksiyonu ile yapısında kalan emülgatör ve tuzun çözünmesini veya indirgenmiş basınç altında yüksek sıcaklıkta kurutulmasını içerir. Bu yaklaşımla birbiri ile bağlantılı gözenek yapısının oluşumunda emülgatör konsantrasyonunun neden bu kadar önemli olduğu ve HİPE'lerin polimerizasyonu sırasında gözlenen dış büzülme kolaylıkla açıklanır (Menner ve Bismarck,2006).

POLİHİPE'lerin gözenekleri açık hücreli veya kapalı hücreli olabilir. Malzemenin hücresel yapısının farklı olmasında iç faz hacmi önemli rol oynasa da emülgatör konsantrasyonu daha önemlidir (Sergienko vd.,2001). Emülgatör konsantrasyonundaki artış, artan emülsiyon kararlılığına bağlı olarak ortalama gözenek büyüklüğündeki düşüşle sonuçlanır. Monomer içeriğine bağlı olarak ağırlıkça % 50'nin üzerindeki emülgatör konsantrasyonlarında zayıf bağlantısız gözenekli malzemeler elde edilir (Cameron,2005). Emülgatör miktarı yağ fazının %5'inden daha az olduğu durumlarda HİPE'nin iç fazı % 97'i olsa bile kapalı hücre gözenek yapısı elde edilir. Örneğin, iç faz oranı 0.97 olan kapalı hücreli bir poli(St-DVB) malzemesi, düşük emülgatör konsantrasyonu (monomer fazına göre ağırlıkça % 5 Span 80) kullanılarak üretilir (Cameron,2005).

Emülgatör konsantrasyonundaki artış iç fazın damlacık büyüklüğünde önemli bir azalışa neden olur. Damlaların yüzey alanının artmasına bağlı olarak iç faz damlalarını birbirinden ayıran organik faz filmi inceler. Polimerize olabilen organik faz filminin kalınlığının azalması, yani deforme olmuş damlaların birbirleri ile temas noktalarındaki alanın ince olması, HİPE'lerin sürekli fazının polimerizasyonu sırasında açık gözenekli polimerlerin üretilmesine sebep olur.(Menner ve Bismarck,2006).

POLİHİPE'lerin gözenek büyüklükleri sulu faza ilave edilen potasyum sülfat ve kalsiyum klorür gibi elektrolitlerin varlığından ve miktarından etkilenir. Elektrolit konsantrasyonunun artması gözeneklerin küçülmesine neden olur. Artan elektrolit konsantrasyonu organik ve sulu

fazların karışabilirliğini azaltan Ostwald ripening eğilimini azalttığı için emülsiyon kararlılığını da etkiler. Ostwald ripening oluşumu önlenirse ortalama damlacık çapı daha küçük olan kararlı emülsiyonların oluşumu sağlanır (Cameron,2005). Sulu faza katılan elektrolitler, emülgatörün hidrofilik grupları arasında ilave hidrojen bağları oluşturarak su-yağ arayüzey tabakalarının kısmi dehidrasyonu ile emülsiyonun kararlılığını artırır. Arayüzeyde yüksek emülgatör adsorpsiyonu sağlayarak damlaların birleşme direncini artırır ve arayüzey gerilimini düşürürler. Sulu fazda kullanılan polialkol gibi şekerlerin de emülsiyon kararlılığında etkili olduğu bilinmektedir (Sergienko vd.,2001).

POLİHİPE malzemeleri yapılarında bulunan büyük gözeneklerden (5-100 μm) dolayı düşük yüzey alanlarına ($5\text{m}^2\text{g}^{-1}$) sahiptirler. POLİHİPE malzemelerinin kromatografide sabit faz olarak kullanımları, katalizörler için destek olarak kullanımları ya da katı-faz ekstraksiyonu gibi bazı uygulamaları, daha yüksek yüzey alanları gerektirdiği için, yüksek gözenekli malzemelerin bu uygulamalarda kullanımları sınırlıdır (Cameron,2005).

Bu nedenle POLİHİPE malzemelerinden daha iyi verim alabilmek için yüzey alanlarının artırılması gerekmektedir. Bunun için birçok yöntem mevcuttur. POLİHİPE'lerin yüzey alanı aşağıdaki üç faktörün birleşmesi ile $350\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'e kadar artırılabilir.

1. Monomer fazına inert bir seyrelticinin (porojen) katılması,
2. Yüksek çapraz bağlayıcı miktarı
3. Yüksek emülgatör konsantrasyonu (Cameron ve Barbetta,2000).

POLİHİPE malzemeler yüksek gözenekli yapılarından dolayı, şimdiye kadar bilinen gözenekli termoplastik malzemelere göre daha iyi sıvı tutabilme yeteneğine sahiptirler. Bir parça POLİHİPE sıvıya daldırılırsa sıvı hava ile yer değiştirerek havayı dışarı çıkarır ve gözenekler arasında hızlı bir sıvı absorpsiyonu sağlar. Maksimum sıvı absorpsiyonu gözeneklerin ve gözenek geçişlerinin sayısı ve büyüklüğü ile ilgilidir . Sıvının yüzey gerilimi, çözünürlük parametresi ve viskozitesi kapiler itme gücünü ve absorplanan hacmi etkiler. Polimerin hidrofob yapısının bir sonucu olarak bu malzemelerle su gibi çok polar sıvıların absorpsiyonu oldukça yavaş olabilir. POLİHİPE polimerleri toluende, 2-propanolde çözücüyü emerek şişer ve çözücünün hidrofobluğu arttıkça şişmede artar. Şişme kuru polimerin gramı başına absorplanan çözücü kütlesi ile belirlenir. Bazı polimerler sahip oldukları yüksek gözeneklilik ve bağlantılı yapı sayesinde kuru ağırlıklarının 200 katı kadar çözücü absorplayebilirler (Cameron vd.,2000).

Malzeme biliminde POLİHİPE'lerin farklı uygulamaları, farklı malzeme özellikleri (fiziksel,

mekanik, termal vb.) gerektirir. Ancak bu malzemelerin yüzey alanları yüksek olmasına rağmen, düşük yoğunluklu oldukları için termal ve mekanik özellikleri iyi değildir. Örneğin, St-DVB'le yapılan POLİHİPE'lerin Tg'leri yaklaşık 100° C'dir ve bu yüksek Tg değeri bu polimerin kullanımını sınırlandırmaktadır (Hoisington vd.,1996). Bundan dolayı bu malzemeler termal ve mekanik özelliklerini güçlendirmek amacıyla değişik monomerlerle kopolimerize edilebilirler. Yüksek termal kararlılık gösteren polar gruplara sahip olan monomerler, suda çözünabilir olduklarından HIPE oluşumu için uygun değildirler. Ancak EHA ve BA gibi hidrofobik monomerler sürekli faza katılarak düşük Tg'ye sahip elastomerik malzemeler üretilebilir. Bu elastomerlerin hidrofob yapıda olması emülsiyonun kararlılığının bozulmamasına katkı sağlar [24]. Williams ve arkadaşları yaptıkları araştırmalar sonucunda suda çözünebilir başlatıcıların yağda çözünen AIBN gibi başlatıcılara göre malzemeye daha iyi mekanik özellik verdiklerini ortaya koymuşlardır. Örneğin, potasyum persülfatla hazırlanan POLİHİPE'lerin mekanik dayanımları AIBN ile hazırlananlardan % 50 daha fazladır. Bu ayrıca radikal başlatıcı olarak potasyum persülfatın tercih edilme nedenidir (Deleuze vd.,2005).

Ayrıca bu malzemeler HIPE'nin hazırlanması sırasında yapılarına katılan aktif karbon (AC) ile aktif karbonlu bir kompozit ürün olarak üretilebilirler. AC'nun değişik gazlar için önemli bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasından dolayı gözenekli polimerik malzemelerin özelliklerini artırarak değişik alanlarda kullanılmalarına neden olurlar. Bu gözenekli polimerik malzemeler uygulama özelliklerini arttırmak amacıyla çeşitli reaktiflerle fonksiyonlandırılabilirler. Örneğin monolit halde elde edilen polistiren POLİHİPE'lerin yapısında bulunan stirendeki benzen halkasına, hidrofobik reaktifler kullanılarak elektrofilik aromatik substitusyon reaksiyonu ile $-SO_3H$, $-Br$, $-NO_2$ grupları eklenerek fonksiyonlandırılırlar (Cameron,2005).

5.1 POLİHİPE KULLANIM ALANLARI

Yüksek İç Fazlı Emülsiyonların sürekli fazının polimerizasyonu, malzeme biliminde birçok alanda uygulama alanı bulan POLİHİPE malzemelerinin üretimi ile sonuçlanır (Cameron,2005). Bu polimerik malzemeler düşük yoğunlukları, açık hücresel yapıları, yapısal özellikleri ve yüksek absorban kapasitelerinden dolayı özellikle çevre ve tarım teknolojilerinde geniş kullanım alanlarına sahiptirler. POLİHİPE'lerin polimerleştirilmeden önceki emülsiyon halleri yani HIPE'ler uzun yıllardan beri gıdaların hazırlanmasında, yağların geri kazanımında ve kozmetik gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Kapalı hücre gözenek yapısına sahip olan POLİHİPE malzemeler ses absorpsiyonunda kullanılırlar. Makro

boyutundan nano boyuta kadar değişebilen açık gözenek yapısına sahip olan POLİHİPE malzemeler ise filtrasyon ortamlarında, enzim ve bakteri immobilizasyonunda, kromatografide, ilaç salınım sistemlerinde, ayırma, absorban, katalizör ve iyon değiştirme uygulamalarında ve adsorbanlar gibi alanlarda tercih edilen çok amaçlı malzemelerdir (Normatow ve Silverstein,2007).

HİPE yöntemi kullanılarak elde edilen mikro-gözenekli ve çaprazbağlı malzemeler zehirli gazların, organik sıvıların, petrol atıklarının ve ağır metallerin uzaklaştırılması (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , vb.) ve tekrar geri kazanımlarına olanak sağlamaktadırlar.

HİPE'lerin AC ile meydana getirdikleri kompozit yapı SO_2 gazının adsorbsiyonunda ve bu yapılarda yer alan stiren gruplarının sülfonlanması ile oluşan malzemeler ise iyon değiştirici sistemlerde kullanılmaktadırlar. Sülfonlanmış polimerler tarımsal uygulamalarda su tutucu ve uygun modifikasyonlarla biyogübre olarak, iyon değiştirici reçine olarak su ve atık su arıtımında ve medikal uygulamalarda kullanılabilir.

Katı faz kimyasında destek veya destek bileşeni olarak kullanılabilirler. Bu kullanım alanıyla ilgili Sherrington ve Small'un yapmış olduğu çalışma, granül haldeki çapraz bağlı polistiren POLİHİPE'nin katı faz peptid sentezinde kullanılan poliakrilamid jel için bir destek olarak kullanımını açıklar (Cameron,2005). POLİHİPE'ler hidrofobik bir yapıya sahip olduklarından dolayı yağ gibi hidrofobik malzemelerin absorpsiyonunda çok kullanışlıdırlar. Bu özelliklerinden dolayı yağ ve su içeren bir karışıma konulduklarında sadece yağı absorplayarak, sudan istenmeyen kirliliklerin giderilmesinde absorban olarak kullanılabilirler. POLİHİPE'ler büyük gözenek ve gözenek geçişlerine sahip olan yapıları sayesinde çok düşük basınçlarda reaktanların ve çözücülerin gözeneklerinden akmasına olanak sağlar. Bu özelliğinden dolayı membran sistemleri gibi ayırma ortamlarında kullanımları gittikçe artmaktadır (Barby,1985).

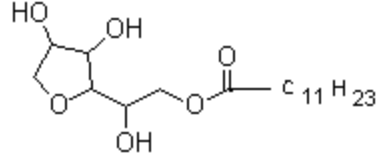
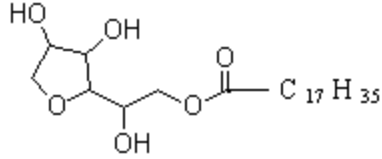
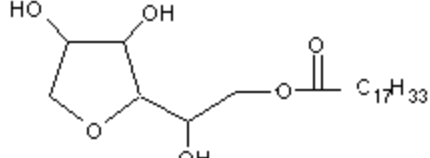
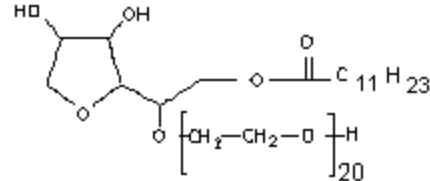
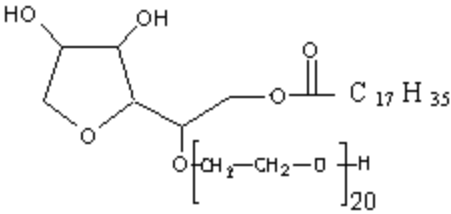
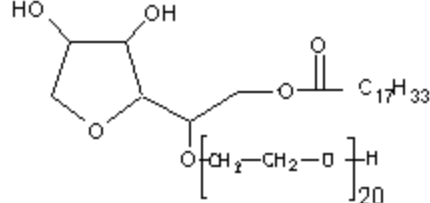
6. DENEYSEL ÇALIŞMA

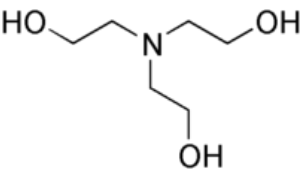
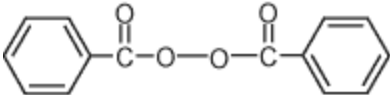
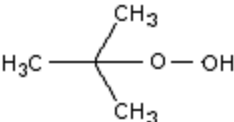
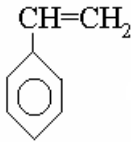
6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada, Vebsan firmasından temin edilen VP-76 kodlu ve Erco Boya firmasından temin edilen E-81 kodlu doymamış poliester reçineler kullanıldı. Doymamış poliester reçinesi için seyreltici olarak kullanılan ve çapraz bağlayıcı monomer görevi gören stiren Poliya firmasından sağlandı. Emülsiyon yapıcı olarak kullanılan Span 20, Span 60, Span 80, Tween 20, Tween 60, Tween 80, Stearat 2, Stearat 20, Oleat 30 ve stabilizatör olarak kullanılan sodyum poliakrilat (NaPac) Cognis™ firmasından temin edildi. Diğer bir emülgatör olan TEA ise Eti Kimya ve Merck firmalarından sağlandı. Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit (BPO) Merck firmasından, azobisizobütironitril (AIBN) Pergan firmasından, ter-bütıl hidro peroksit (TBHP) Elsan Elyaf firmasından ve metil etil keton peroksit (MEKP) ile katalizörü kobalt naftaat (CoNap) Hür Kimsa firmasından sağlandı. Merck firmasının ürünleri olan, pentan, hegzan, heptan, benzen ve piyasadan sağlanan benzin gözenekli polimerik malzemelerin şişme davranışlarını incelemek için kullanıldı. Yapılan tüm deneysel çalışmalar klor reçinesinden geçirilen deiyonize su kullanılarak gerçekleştirildi. PoliHIPE'lerin ekstarksiyonunda kullanılan piyasadan sağlanan teknik metanol distillenerek kullanıldı. Bunun dışında çalışmada kullanılan diğer bileşenler, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

Latekslerin hazırlanmasında kullanılan emülgatör, stabilizatör, başlatıcı ve monomerin kimyasal yapıları Çizelge 6.1' de verilmektedir.

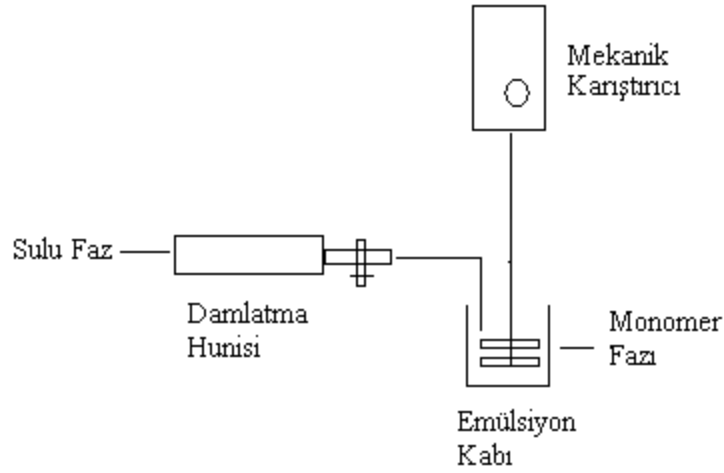
Çizelge 6.1 Emülsiyonların Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Maddenin Adı	Kimyasal Formülü
Span 20 (Sorbitan monolaurat)	
Span 60 (Sorbitan monostearat)	
Span 80 (Sorbitan monooleat)	
Tween 20 (20 etoksilatlı sorbitan monolaurat) (Polioksietilen sorbitan monolaurat)	
Tween 60 (20 etoksilatlı sorbitan monostearat) (Polioksietilen sorbitan monostearat)	
Tween 80 (20 etoksilatlı sorbitan monooleat) (Polioksietilen sorbitan monooleat)	

Stearat 2 (2 etoksilath stearat)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_2\text{H}$
Stearat 20 (20 etoksilath stearat)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_{20}\text{H}$
Oleat 30 (30 etoksilath oleat)	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_{30}\text{H}$
Trietenolamin (2,2',2''-Nitriltriethanol)	
Benzoil peroksit	
Azo bisizo bütironitril (2,2'-Azo diisobutyronitril)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \end{array}$
Ter-butil hidroperoksit	
Metil etil keton peroksit	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$
Stiren	
Sodyum Poliakrilat	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})_n-$

6.2 Deney Düzeneği

Latekslerin hazırlanmasında 200 ml hacimli pyrex camdan yapılmış reaktör (beher) kullanıldı. Bu reaktöre IKA WERK marka RW 20 model bir mekanik karıştırıcı monte edildi. Karıştırma işlemi, mekanik karıştırıcıya monte edilmiş olan ark (yonca) şeklinde karıştırıcı ucu ile gerçekleştirildi. Bu sisteme kontrollü bir şekilde su ilave edebilmek amacı ile damlatma hunisi yerleştirildi. Değişik sıcaklıklardaki çapraz bağlanmayı gerçekleştirmek için Elektro-Mag markalı M 420 P modelindeki etüv kullanıldı. Çapraz bağlanma sonrasında yapının içinde kalan suyun uzaklaştırılması için Nüve marka EV 018 model vakum etüvü kullanıldı. Deneysel yöntem sırasında kullanılan tüm maddelerin tartımları, Shinko Denshi markalı PF-3000 model 0.01 hassasiyetli terazi kullanılarak alındı. Latekslerin hazırlanmasında kullanılan düzeneğ Şekil 6.1’ de gösterildi.



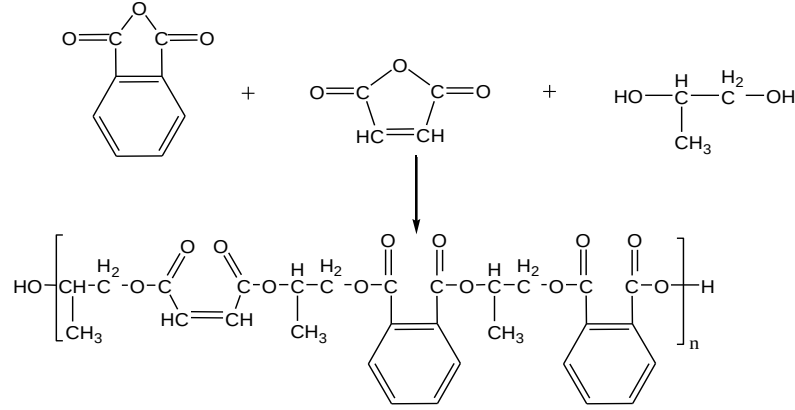
Şekil 6.1 HİPE emülsiyonlarının hazırlandığı deney düzeneği

6.3 Deneysel Yöntem

HİPE tekniği kullanılarak gerçekleştirilen deneyler, ters emülsiyon (su/yağ) yöntemi ile kararlı emülsiyon oluşumu, ardından çapraz bağlanma ve yapıdaki suyun uzaklaştırılması ile çapraz bağlı ve gözenekli PoliHİPE malzemelerinin üretimi olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır.

6.3.1 HİPE'lerin Hazırlanması

HİPE emülsiyonlarının hazırlanmasında piyasadan sağlanan ticari doymamış poliestere reçinesi termal ve redoks olmak üzere farklı iki başlatıcı sistemi ile stiren monomeri kullanılarak polimerleştirildi. Ticari doymamış poliestere reçinenin yapısı Şekil 6.2'de görülmektedir.



Şekil 6.2. Ticari doymamış poliestere reçinenin yapısı

HİPE'lerin hazırlanması için kullanılan bileşenlerin miktarlarına örnek bir reçete Çizelge 6.2'de verildi.

Çizelge 6.2 Örnek bir reçete

Emülsiyon Bileşenleri	Ağırlık (g)
Poliester reçine	6.27
Stiren	7.73
Emülgatör	5
Stabilizatör	1
Başlatıcı	0.23
Deiyonize su	86

Hazırlanan emülsiyonların yağ fazı doymamış poliestere reçinesi ve stiren karışımıdır. Ayrıca yağ fazında çözünen emülgatör ve seçilen başlatıcı sistemine göre başlatıcıyı da içerir. Bir behere poliestere reçine ve stirenden toplam 14 g alınarak, bu miktarın % 30'u kadar emülsiyon oluşumu için uygun HLB değerini sağlayan emülgatör, Pes-St karışımı üzerine eklendi ve birbirleri içinde homojen dağılması için bir süre karıştırıldı. Emülsiyonun stabilizasyonunu sağlamak için 1 g stabilizatör eklenerek karıştırmaya devam edildi.

PoliHIPE malzemeleri farklı başlatıcı sistemleri kullanılarak hazırlanacağından, kullanılacak olan başlatıcının özelliği, o başlatıcının hangi faza ve emülsiyonun hangi aşamasında ekleneceğini belirleyecektir:

i) Termal başlatıcıların kullanılması:

HIPE emülsiyonlarında yağ fazı veya su fazında çözünebilmelerine göre sınıflandırılan ve termal olarak parçalanabilen üç tip başlatıcı kullanıldı. Yağ fazında çözünebilen benzoil peroksit (BPO), azobisisobutyronitril (AIBN) veya tersiyer butil hidroperoksit (TBHP) monomer ve yağda çözünen emülgatör karışımından oluşan yağ fazına eklendi.

ii) Redoks başlatıcıların kullanılması:

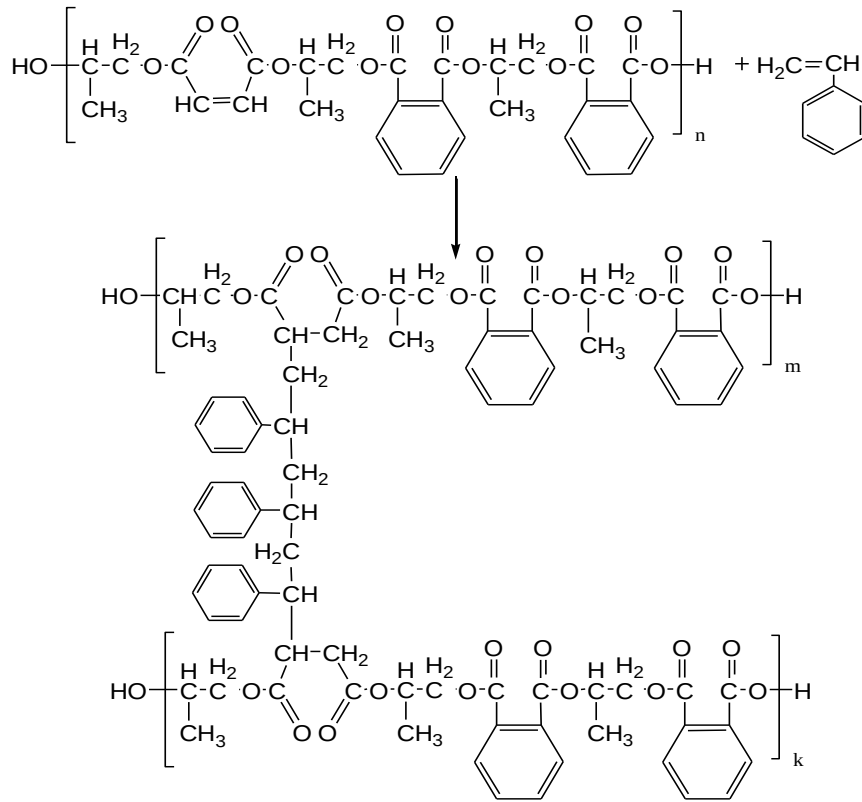
PoliHIPE malzemelerinin hazırlanmasında kullanılacak diğer bir başlatıcı sistemi ise bir başlatıcı ve aktivatörden oluşan redoks başlatıcı sistemidir. Bu sistemdeki metiletilketon peroksit (MEKP) başlatıcısı yağ fazına eklendi. Kararlı emülsiyonun oluşturulmasından sonra başlatıcının ağırlıkça 1/2 si kadar kobalt naftat aktivatörü emülsiyon sistemine ilave edildi.

Her iki başlatıcı sistemi de, yağ fazının ağırlıkça % 1-1.5'i arasında değişen miktarlarda katılarak başlatıcı tipinin ve konsantrasyonunun çapraz bağlı ve gözenekli PoliHIPE malzemelerinin özellikleri üzerine etkileri incelendi. Karıştırma işlemi mekanik karıştırıcı kullanılarak farklı karıştırma hızlarında, oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Reaksiyon öncesi yapılan bu işlemde amaç, hem emülgatörün tamamının çözünmesini hem de bütün bileşenlerin poliestere reçine içinde homojen dağılmasını sağlamaktır. Ancak homojenleşme süresi ve karıştırma hızı arttıkça su fazının yağ fazı içerisinde dağılma oranı artacağından gözenek geometrisi değişir. Bundan hareketle, karıştırma hızı ve süresinin gözeneklilik üzerine etkileri incelendi. Yağ fazı bir yandan karıştırılırken diğer taraftan 86 g su fazı kontrollü bir şekilde dakikada yağ faz hacminin yarısı kadar bir debiyle damlalar halinde yağ fazına eklendi. Su fazı tamamen bittikten sonra emülsiyonun gözenek dağılımının daha homojen olabilmesi için 10 dakika daha karıştırma işlemine devam edilerek kararlı emülsiyon oluşumu sağlandı.

Emülsiyonun su fazının yağ fazına hacimce oranı yaklaşık olarak polimerin boşluk hacmini verir. Boşluk hacminin gözenekli malzemelerin sorpsiyon kapasitelerine etkisini belirleyebilmek amacı ile emülsiyonun su fazının yağ fazına oranının, 80:20'den 99:1'e kadar değişen değerlerde olduğu polimerler üretildi.

6.3.2 Çapraz bağlı ve Gözenekli PoliHIPE Malzemelerinin Üretimi

HIPE olarak adlandırılan bu emülsiyon tek kullanımlık cam kaba aktarılarak seçilen başlatıcıya göre uygun şartlarda polimerleştirildi. Termal başlatıcıların kullanıldığı emülsiyonlarda 70°C'de, redoks başlatıcıların kullanıldığı emülsiyonlarda 40°C'de 24 saat sürede polimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen sert, monolit haldeki polimerik malzeme aynı sıcaklıkta 1 gece vakum altında kurumaya bırakıldı. Su fazının yapıdan uzaklaşması ile sürekli faz olan yağ fazı polimerik iskeleti oluşturur. Bu şekilde çapraz bağlı hale getirilen poliHIPE malzemesi metanolde 24 saat ekstrakte edildikten sonra 60°C'de vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. Ekstraksiyon ve yüksek sıcaklıktaki vakum işlemleri ile disperse fazı oluşturan su ve reaksiyona girmeyen maddeler uzaklaştırıldığı için polimer gözenekli bir yapıya sahip olacaktır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 Doymamış poliester reçinesi ve stiren arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu

6.3.3 Çapraz Bağlı ve Gözenekli PoliHIPE Malzemelerinin Karakterizasyonu

6.3.3.1 Yoğunluk Tayini

Elde edilen çapraz bağlı, yüksek gözenekli, açık hücresel yapıya sahip poliester esaslı PoliHIPE malzemelerinin yoğunlukları PRECISA 205 A SCS model bir hassas terazi kullanılarak g/cm^3 olarak ölçüldü.

6.3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

HIPE emülsiyonlarının polimerleştirilmesi ile hazırlanan PoliHIPE malzemelerinin gözenekli olup olmadıkları ve yüzey morfolojileri yüksek büyütme sağlaması nedeniyle Jeol JMS 5410 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) ile incelendi. PoliHIPE malzemesi 0.5 cm x 0.5 cm boyutunda kesilerek iletken bir yapıştırıcı ile SEM örnek plakası üzerine yapıştırıldı. Daha sonra manyetik malzemelerin yüzeyi vakum altında 200 nm kalınlığında altın ile kaplanarak yüzey iletken hale getirildi. Hazırlanan örnekler SEM örnek yuvasına yerleştirilerek farklı büyütme boylarında fotoğrafları çekildi.

6.3.3.3 Şişme Davranışları

Ticari olarak temin edilen doymamış poliester reçinesi kullanılarak hazırlanan Pes-St çapraz bağlı ve gözenekli PoliHIPE malzemelerinin pentan, hekzan, heptan, benzin ve benzen gibi petrol atıklarını oluşturan organik sıvıları yapılarına alarak ortamdan uzaklaştırma eğilimleri incelendi. Kuru olarak yaklaşık 1.0'ar g tartılan Pes-St PoliHIPE malzemeleri her birinin içinde 100 mL pentan, hekzan, heptan, benzin ve benzen bulunan kapaklı cam kaplara konuldu. Bu şekilde sabit sıcaklıkta 25 ± 2 °C'de sabit tartıma gelene kadar bekletildiler. Bu malzemelerin sabit tartım değerleri maksimum şişme yani maksimum sıvı absorplama değerleridir. İlk ağırlıkları ve son ağırlıkları kullanılarak hesaplanan oran bu malzemelerin petrol atıklarının uzaklaştırılmasındaki kapasitelerini verir. Bu değer aynı zamanda bu malzemelerin çapraz bağ derecelerinin de bir ölçüsüdür.

$$\text{Absorpsiyon Kapasitesi: } |Q_2 - Q_1| / Q_1 \times 100$$

Q_1 : Malzemenin kuru olarak ağırlığı

Q_2 : Malzemenin maksimum şişmedeki ağırlığı

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, HİPE tekniği ile doymamış Pes-St esaslı lateksler hazırlanarak, bu latekslerin çapraz bağlanıp yapısındaki suyun uzaklaştırılması ile yüksek gözeneklilikte ve açık hücreli yapıda polimerik malzemeler elde edildi. Bu malzemeler hazırlanırken ilk aşama emülsiyon kararlılığını ve gözenekliliği sağlayacak en uygun reçinenin belirlenmesidir. Daha sonra farklı HLB değerlerine sahip emülgatörler farklı konsantrasyonlarda kullanılarak en uygun emülgatör sistemi belirlendi. HİPE'lerin çapraz bağlanmasında kullanılan en etkili başlatıcı tipi ve miktarı, kararlı emülsiyon oluşumu için en uygun karıştırma hızı ve süresi belirlendi. Stiren içeriği değiştirilerek PoliHİPE malzemeler farklı çapraz bağ derecelerinde üretildi.

7.1 Reaksiyon Koşullarının Etkisi

7.1.1 Reçinenin Etkisi

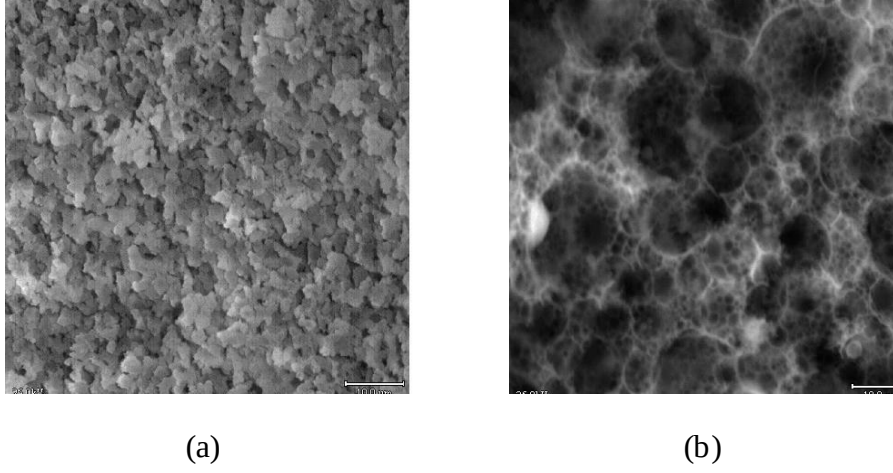
Literatürde PoliHİPE malzemeleri yaygın olarak St-DVB sistemi kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu çalışmada bu malzemelerle tamamen farklılık gösteren poliestere esaslı PoliHİPE malzemeleri sentezlendi. Endüstriyel bazda yaygın olarak kullanılan, yüksek miktarlarda üretilen ve özellikleri iyi bilinen doymamış poliestere reçinesi, HİPE'lerin hazırlanmasında sürekli faz olarak kullanıldı. Doymamış poliestere ve stiren monomerinden oluşan bu iki bileşenli reçine ticari olarak büyük miktarlarda üretilmekte olup geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bu özelliklerinin yanı sıra kolay temin edilebilir ve maliyetinin düşük olması nedeni ile çalışmalarda iki bileşenli poliestere reçine kullanıldı. DVB gibi küçük bir monomer yerine bir makromolekül olan poliestere ile emülsiyon oluşturulması, oluşan emülsiyonun kararlılığının sağlanması ve PoliHİPE malzemelerinin oluşturulması klasik HİPE sistemlerine göre büyük farklara sahiptir.

Bu amaçla ticari olarak üretilen ve piyasadan sağlanan VP-76 ve E-81 kodlu iki farklı reçine kullanılarak denemeler yapıldı. Bu reçinelerin özellikleri ve birbirinden farklı yanları Çizelge 7.1'de verilmektedir.

Çizelge 7.1 VP-76 ve E-81 kodlu reçinelerin özellikleri

ÖZELLİK		VP- 76	E-81
Stiren Oranı (%)		33	50
Molekül Ağırlığı (g/mol)	Mn	1458	1636
	Mw	1971	4584
Yoğunluk (g/cm ³)		1.2	1.13
Viskozite (cP)		600	550
Kırılma İndisi		1.5545	1.5370
Asit Değeri (mg KOH/g)		16-20	18
Jelleşme Süresi (dk.)		4-5	6
Renk		Mavimsi	Sarımsı

Stiren monomeri ilavesi ile iki reçinenin de stiren oranı % 77'ye getirilip, toplam yağ fazının % 35'i miktarında emülgatör, % 1.5'u miktarında başlatıcı içeren % 85 su oranına sahip emülsiyonlar hazırlandı. Hazırlanan emülsiyonların polimerizasyonu 70°C'de 24 saat sürede gerçekleştirildi. E-81 kodlu poliester reçine ile hazırlanan emülsiyonun polimerizasyon sırasında kararlılığını koruduğu ve polimerizasyon sonrasındaki su kaybının % 35 olduğu belirlendi. Ancak VP-76 kodlu reçine ile hazırlanan emülsiyon polimerizasyon sırasında kararlılığını koruyamadı ve dolayısıyla son üründe % 90'a varan yüksek su kaybı gözlemlendi. Şekil 7.1'de bu iki farklı reçine kullanılarak elde edilen PoliHİPE malzemelerin SEM fotoğrafları görülmektedir. VP-76 kodlu reçine kullanılarak sentezlenen malzemede gözeneklilik elde edilemezken, E-81 kodlu reçine ile sentezlenen polimerik malzemede homojen olmasa da gözeneklilik görülmektedir. Bundan dolayı denemelerimize Erco Boya firmasından temin edilen E-81 kodlu reçine kullanılarak devam edildi.



Şekil 7.1 (a)Vebsan VP-76 kodlu reçine, (b)Erco E-81 kodlu reçine kullanılarak sentezlenen polimerik malzemelerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri

7.1.2 Emülgatör Tipinin Etkisi

Kararlı emülsiyon oluşumunda en önemli faktör emülgatör seçimi ve bu seçime bağlı olarak uygun emülgatör konsantrasyonun ve uygun HLB değerinin belirlenmesidir. Kararlı bir emülsiyon elde edebilmek için, Çizelge 7.2’de görülen farklı HLB değerlerine sahip emülgatörler, kullanılan reçinenin ağırlıkça % 35 ’i miktarında alınarak farklı denemeler yapıldı.

Yağ içinde su emülsiyonlarında kararlı emülsiyon oluşumu için öngörülen HLB değerleri 4-6 ’dır [24]. Bu değer belirlenmesinde su ve yağ fazlarının oranı da önemli bir faktördür. Literatüre göre HİPE tekniğinde kullanılan su fazının yağ fazına oranı 97:3 ile 74:26 arasında değişmektedir [34]. Bu değerler göz önüne alınarak tüm denemelerde aynı olmak üzere bu oran 86:14 olarak belirlendi. Bu oranda kararlı emülsiyonun oluştuğu HLB değerini belirlemek için farklı denemeler yapıldı. Emülsiyonların HLB değerleri, 16.8 ile 4.3 arasında değiştirilerek farklı emülgatör bileşimleri ile kararlı emülsiyon oluşumu sağlanmaya çalışıldı.

Çizelge 7.2 HIPE hazırlanmasında kullanılan emülgatörler

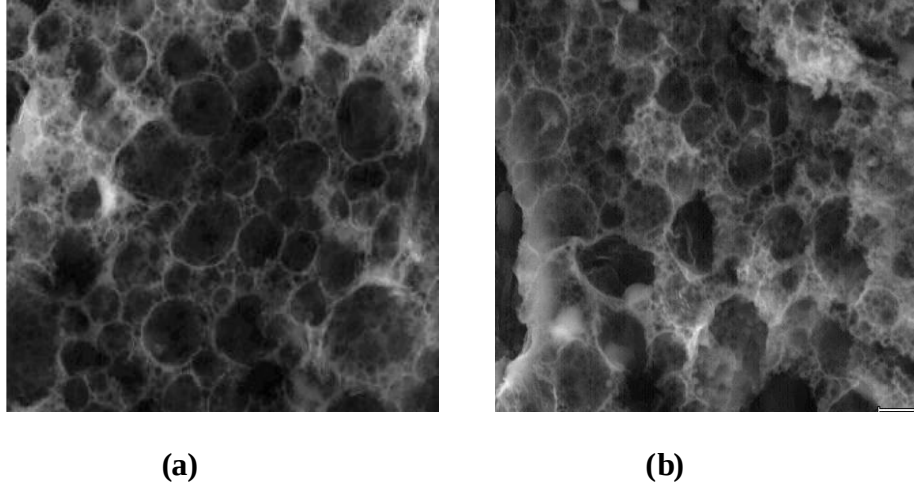
Deney No	Emülgatör Tipi	Emülgatör HLB Değeri
E 1	Span 20	8.6
E 2	Span 60	4.7
E 3	Span 80	4.3
E 4	Tween 20	16.7
E 5	Tween 60	14.9
E 6	Tween 80	15
E 7	Stearat 2	4.9
E 8	Stearat 20	15.2
E 9	Oleat 30	16.8
E 10	Trietanolamin	---

Başlatıcı yağ fazının % 1.5’u miktarında kullanıldı ve denemeler 450 rpm sabit karıştırma hızı ve 45 dakika karıştırma süresi değiştirilmeden gerçekleştirildi. Kararlı emülsiyon oluşumunda öncelikli etki emülgatör seçimi ve özellikleri olduğundan, karıştırma koşulları sabit tutularak emülsiyon özellikleri üzerine karıştırmadan kaynaklanabilecek herhangi bir etki engellendi. Hazırlanan emülsiyonlar 70°C’de 24 saatte polimerleştirildi.

Sırasıyla 4.7, 4.3 ve 4.9 HLB değerlerine sahip Span 60, Span 80 ve Stearat 2 emülgatörleri ile kararlı emülsiyonlar oluşturulamadı. Buradan bizim sistemimiz için düşük HLB değerinin uygun olmadığı sonucuna varıldı. TEA hariç yüksek HLB değerine sahip diğer emülgatörlerle yapılan denemelerde, bu emülgatörlerin emülsiyon kararlılığını sağlayabilmelerine rağmen polimerizasyon sırasında emülsiyonu kararlı tutamadıkları belirlendi. Emülsiyonlar yapılarındaki suyu çok hızlı ve kontrolsüz bir şekilde kaybettikleri için son ürünlerde gözenek oluşumuna rastlanmadı.

Sonuç olarak, E 1 ve E 9 arasındaki denemelerde kullanılan emülgatörlerle hem emülsiyon oluşumu sırasında hem de polimerizasyon sırasında kararlılık sağlanamadı ve bundan dolayı gözenekli yapı elde edilemedi. Emülgatör olarak TEA’nin kullanıldığı deneme E 10’da kararlı bir emülsiyon oluşumu gözlemlendi ve emülsiyonun polimerizasyon sırasında da kararlılığını koruduğu saptandı.

Denemelerde Eti Kimya'dan ve Merck firmasından temin edilen iki farklı TEA kullanıldı ve gözenekliliğin sağlanmasında bu iki türün etkisi belirlendi. Bu iki tip TEA reçinenin % 35'i miktarında kullanılarak % 85 su içeriğinde hazırlanan PoliHIPE malzemelerinin SEM fotoğrafları aşağıda görülmektedir (Şekil 7.2). Eti Kimya'dan sağlanan TEA'le yapılan örnekte net bir gözeneklilik görülemedi. Merck TEA kullanılarak elde edilen örnekteki gözeneklerin daha belirgin olduğu ancak gözenekler arasında bir heterojenlik olduğu saptandı.



Şekil 7.2 (a) Merck ve (b) Eti Kimya firmalarından temin edilen TEA kullanılarak sentezlenen polimerik malzemelerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri

7.1.3 Başlatıcı Tipinin Etkisi

Bu tez çalışmasının ikinci bölümü elde edilen kararlı emülsiyonların çapraz bağlı hale getirilme aşamasıdır. Doymamış poliester reçinelerinin başlatıcı-aktivatör sistemleri ile kolaylıkla ve düşük sıcaklıklarda çapraz bağlanabilmesi özelliğinden yararlanılarak HIPE'lerin polimerizasyonunda termal başlatıcı sistemleri dışında redoks sistemleri de uygulandı. Bu amaçla farklı başlatıcı sistemleri kullanıldı. Başlatıcılar emülsiyonun hazırlanması sırasında, redoks başlatıcılarının aktivatörleri ise lateks elde edildikten sonra sisteme eklendi. Başlatıcı olarak, metil etil keton peroksit / kobalt naftaat sistemi, benzoil peroksit, tersiyer butil hidroperoksit ve azobisizobütironitril seçilerek bunların farklı konsantrasyonları ile çalışıldı.

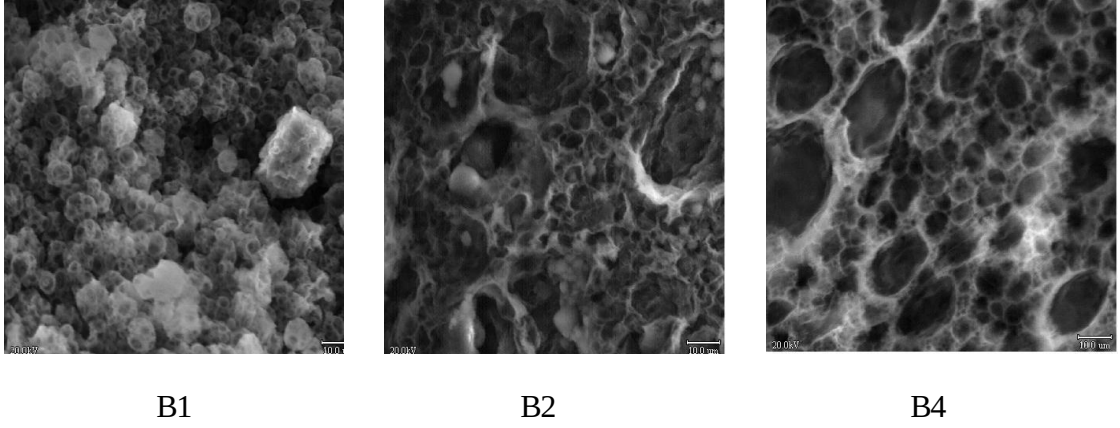
PoliHIPE malzemelerinin özellikleri üzerinde başlatıcı etkisini belirlemek amacıyla; HIPE'lerin hazırlanması % 85 su içeriğinde ve toplam monomer fazının % 35'i miktarında TEA kullanılarak, 450 rpm sabit karıştırma hızında 45 dakika sürede gerçekleştirildi. Çapraz bağlanma reaksiyonu üzerinde etkili diğer bir faktör olan sıcaklık, redoks başlatıcı

sistemlerinin kullanıldığı uygulamalarda 40°C’de, diğer tüm denemelerde 70°C’de sabit tutuldu. Çizelge 7.3’de HIPE’lerin hazırlanmasında kullanılan başlatıcı tipleri, başlatıcı miktarları ve elde edilen emülsiyonların polimerizasyon sonrasındaki su kayıpları gösterildi.

Çizelge 7.3 HIPE’lerin hazırlanmasında kullanılan başlatıcı tipleri

Deney No	Başlatıcı Tipi	Başlatıcı Miktarı (g)	Su Kaybı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
B 1	BPO	0.23	42.21	0.9852
B 2	MEKP/CoNap	0.5 / 0.5	18.90	1.0610
B 3	TBHP	0.23	90.25	---
B 4	AIBN	0.23	11.01	0.8419

PoliHIPE malzemelerinin karakteristik özelliği olan, polimerizasyon sırasındaki düşük su kaybı ve düşük yoğunluk parametrelerinin AIBN kullanılarak elde edilen polimerik malzemelerde sağlandığı belirlendi. Termal başlatıcı olarak aynı miktarlarda BPO ve AIBN kullanıldığında BPO ile elde edilen örneklerde gözenekliliğe rastlanmamasına rağmen AIBN’le sentezlenen örneklerde açık hücreli yapıda gözenek oluşumunun var olduğu saptandı (Şekil 7.3). Gözenekliliğin oluşup oluşmamasında etkili olan faktörün parçalanma hızı olduğu belirlendi. Stiren içinde 70°C’de BPO’nin parçalanma hızı 9.9×10^{-6} ve aynı koşullarda AIBN’in parçalanma hızı 4.72×10^{-5} ’dir. Düşük parçalanma hızına sahip olan BPO ile gerçekleştirilen denemelerde, polimerizasyonun tamamlanma süresi uzadığından emülsiyon bu sürede kararlılığını koruyamadı. Bu örneğin polimerizasyon sonrasında tespit edilen su kaybının çok fazla olmasının gözenek oluşumunu engellediği gözlemlendi. Başlatıcı olarak TBHP kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyonlarda, polimerizasyon sırasında çok fazla su kaybı olduğu için monolit ürün elde edilemedi ve bu ürünün SEM görüntüsü alınamadı. Buna dayanarak TBHP’in HIPE emülsiyonlarının kararlılığını sağlayamadığı ve bu sistemler için etkili olmadığı saptandı.



Şekil 7.3 Farklı başlatıcılar kullanılarak sentezlenen polimerik malzemelerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Termal başlatıcılar yerine redoks başlatıcılar kullanıldığında ise elde edilen üründe (B2) kısmen gözenekliliğe rastlandığı fakat bu gözenekliliğin tüm yapıda gözlenmediği ve gözlenen gözeneklerin homojen olmadığı belirlendi. SEM görüntüsünden de görülebileceği gibi gerek emülsiyon hazırlanması sırasında gerekse polimerizasyon sırasında emülsiyon kararlılığında olan değişimler monomer fazının damlacıklar halinde polimerleşmesine neden olup, bu taneciklerin hem gözenek oluşumunu engellediği hem de var olan gözenekleri kapatmış olduğu belirlendi.

7.1.4 Su Oranının Etkisi

Bir emülsiyonun HİPE olarak kabul edilebilmesi için iç faz hacminin en az % 74 olması gerekmektedir. Diğer taraftan, daha önceki yıllarda poliestere reçinelerinin iç faz hacmi yaklaşık % 50 olan yağ içinde su emülsiyonları gerçekleştirilmiş, ancak bunlar düşük iç faz oranlarından dolayı yüksek iç fazlı emülsiyonlar olarak kabul edilememişlerdir.

Gözenekli PoliHİPE malzemelerinin iç faz oranlarını ne kadar arttırabileceğimizi belirlemek amacıyla su içeriği % 80 ile % 99 arasında değişen HİPE'ler hazırlandı (Çizelge 7.4).

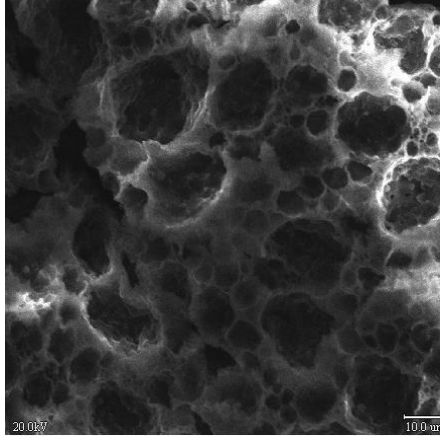
Çalışmanın bu serisinde emülgatör ve Pes-St oranı değiştirilmeyerek, emülsiyonun emülgatör açısından hidrofilik / hidrofobik dengesi sabit tutulmuş oldu. Buna karşılık hidrofilik karakterdeki su oranı arttırıldı.

Çizelge 7.4 Farklı su oranlarında hazırlanan PoliHIPE'ler

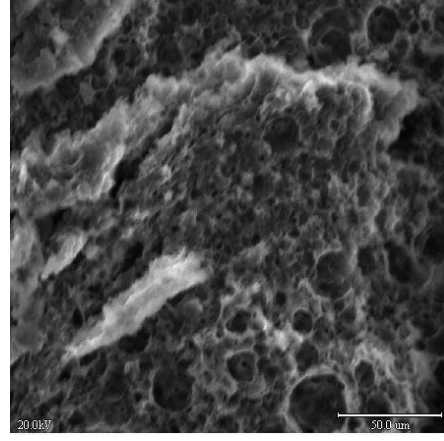
Deney No	İçerik	Su içeriği (%)	Su Kaybı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
SU 1	8.96 g Re 11.04 g St.	80	31.75	0.5496
SU 2	6.72 g Re 8.28 g St.	85	24.38	0.5882
SU 3	6.27 g Re 7.73 g St.	86	16.58	0.5597
SU 4	5.82 g Re 7.18 g St.	87	18.47	0.5680
SU 5	5.38 g Re 6.62 g St.	88	21.37	0.4821
SU 6	4.93 g Re 6.07 g St.	89	22.32	0.4579
SU 7	4.48 g Re 5.52 g St.	90	20.14	0.6808
SU 8	4.03 g Re 4.97 g St.	91	22.97	0.8440
SU 9	3.58 g Re 4.42 g St.	92	35.12	0.8492
SU 10	3.14 g Re 3.86 g St.	93	19.22	0.8514
SU 11	2.69 g Re 3.31 g St.	94	23.62	0.8686
SU 12	2.24 g Re 5.52 g St.	95	>90	---
SU 13	0.448 g Re 0.552 g St.	99	---	---

% 80 – 94 su oranına sahip örneklerde, emülsiyon kararlılığı ve polimerizasyon kararlılığı sağlanıp, gözenekli yapılar elde edildi. Ancak Şekil 7.4'deki SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi % 88 su oranının üzerinde gözenek yapısının bozulduğu ve monomer fazının bir kısmının damlacık halinde polimerleşerek ortamda kaldığı belirlendi. Son üründe bu monomer damlacıklarının varlığı hem gözenek oluşumunu hem de gözenekliliğin düzgün ve homojen boyut dağılımında olmasını engellemektedir. Ayrıca bu su oranlarında numunelerin

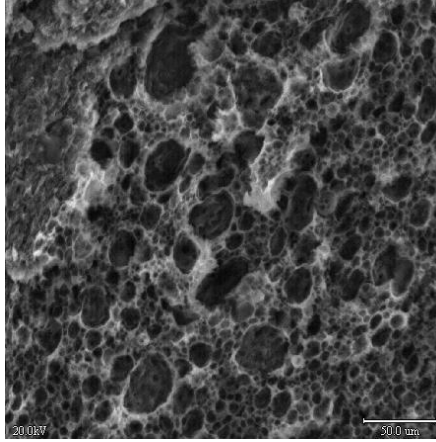
tamamında gözenek görülmediği, görülen gözeneklerin ise açık hücreli gözenek yapısından sapma gösterdiği belirlendi. Özellikle % 94'ün üzerindeki su miktarlarında emülsiyonun hidrofilik / hidrofobik dengesi bozulduğundan kararlı emülsiyonların eldesi ve kararlılığın polimerizasyon süresince korunması mümkün olmadı.



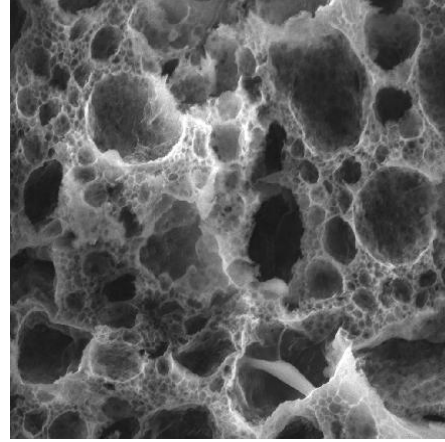
SU 1



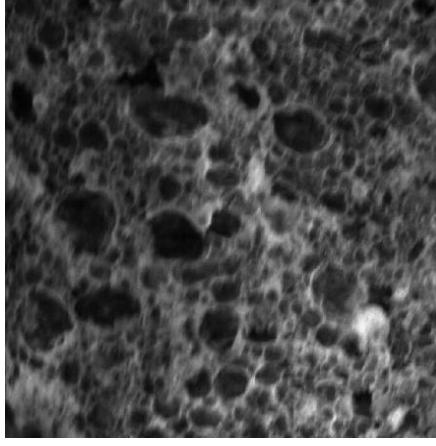
SU 2



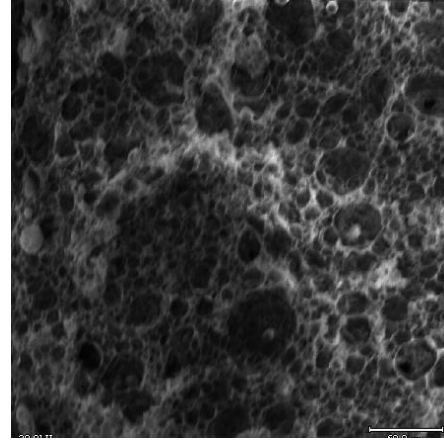
SU 3



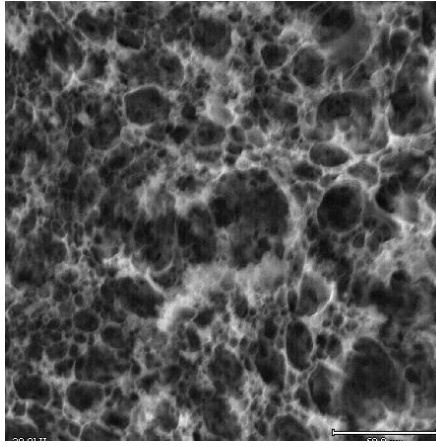
SU 4



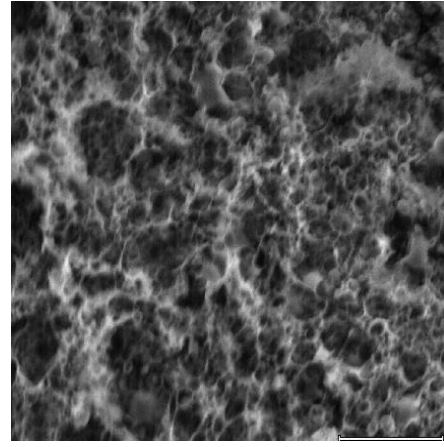
SU 5



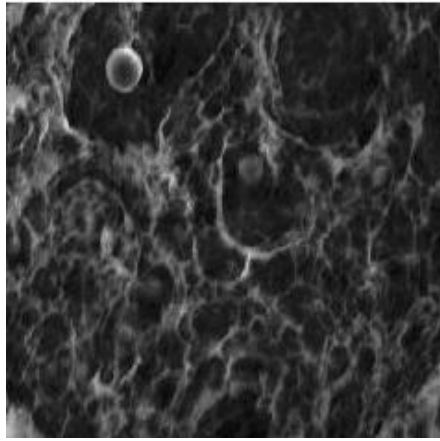
SU 6



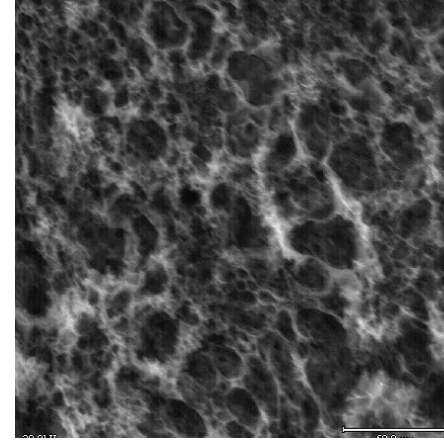
SU 7



SU 9



SU 10



SU 11

Şekil 7.4 Farklı su oranlarında sentezlenen PoliHİPE malzemelerin 500 büyütmedeki SEM görüntüleri

% 80 su içeriğine sahip olan SU1 ile elde edilen polimer, düşük yoğunluğa ve gözenekli bir yapıya sahip olmasına rağmen polimerizasyon sonrasındaki su kaybı fazladır. Daha yüksek su oranına sahip olan SU3 ile polimerizasyon sonrasında en az su kaybı gözlenip, yoğunluğu SU1'e yakın olan ve daha iyi açık hücreli gözenek yapısına sahip olan polimerik malzemeler elde edildi. SU5 ve SU6'nın yoğunlukları SU3'e göre daha düşük olmasına rağmen hem polimerizasyon sonrasındaki su kayıplarının yüksek olması hem de homojen bir gözenekliliğin görülmemesinden dolayı tercih edilmedi. Bu üstün özelliklerinden dolayı PoliHİPE malzemeleri % 86 su oranı kullanılarak hazırlandı.

7.1.5 Emülgatör Konsantrasyonunun Etkisi

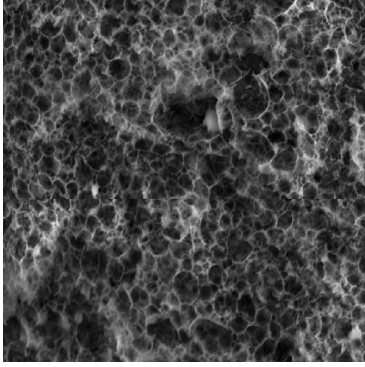
Çapraz bağlı, düşük yoğunluklu ve yüksek gözenekli PoliHİPE'lerin hazırlanmasında kullanılacak su oranı % 86 olarak belirlendikten sonra, homojen gözenekliliğin sağlanmasında emülgatör olarak kullanılan TEA'nın en uygun konsantrasyonunu belirlemek amacıyla denemeler yapıldı. Bu amaçla TEA miktarı yağ fazının % 35'i ile % 10'u arasında değiştirildi (Çizelge 7.5). Reçinenin % 1.5'u oranında başlatıcı içeren emülsiyonlar, karıştırma hızı 450 rpm'de sabit tutularak 45 dakikada hazırlandı.

Çizelge 7.5 HİPE hazırlanmasında kullanılan TEA miktarları

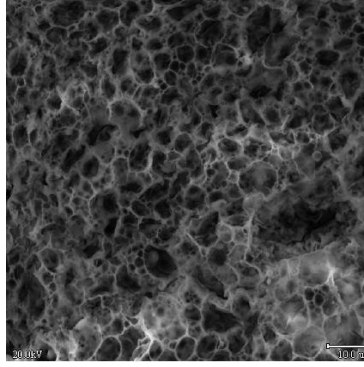
Deney No	Emülgatör Miktarı (%)	Başlatıcı Miktarı (%)	Polmy Sonra Su Kaybı (%)	Vakum. Sonra Su Kaybı (%)	Ekst. Sonra Su Kaybı (%)	Toplam Su Kaybı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
EMG 1	35	1.5	34.84	18.86	40.01	93.71	0.8139
EMG 2	30	1.5	37.38	6.52	44.04	87.94	0.7048
EMG 3	25	1.5	19.94	13.36	52.03	84.83	0.8377
EMG 4	20	1.5	32.84	6.34	41.98	81.16	0.6711
EMG 5	15	1.5	47.95	20.65	22.4	91.00	0.8419
EMG 6	10	1.5	62.08	18.97	15.9	96.95	0.5450

EMG 1 ve EMG 2'te emülgatör konsantrasyonu fazla olduğundan ortamın viskozitesi çok yüksektir. Bu karıştırma hızında gözeneklilik sağlanmasına rağmen gözenek şekilleri bozuktur. % 25 emülgatör konsantrasyonuna sahip EMG 3'te en az su kaybı ve açık hücreli yapıya sahip homojen bir gözenek dağılımı görülmektedir (Şekil 7.5). Emülgatör

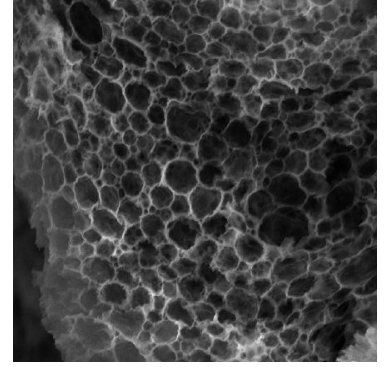
konsantrasyonu özellikle % 20'nin altına indiğinde polimerizasyon sırasındaki su kaybı arttı ve SEM görüntülerinde de görüleceği gibi gözenek yapılarında bozulma meydana geldi. Özellikle emülgatör konsantrasyonu % 10'a düştüğünde, bu emülgatör konsantrasyonunun polimerizasyon sırasında emülsiyonu kararlı tutamadığı, monomer fazının bir kısmının damlacıklar halinde son üründe kaldığı ve gözenekliliğin kaybolmaya başladığı belirlendi.



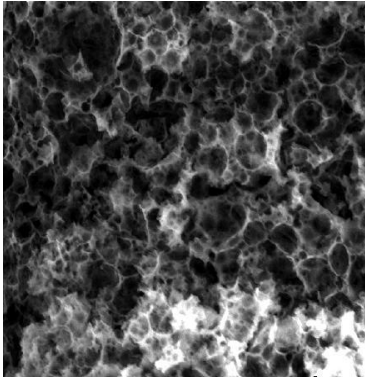
EMG 1



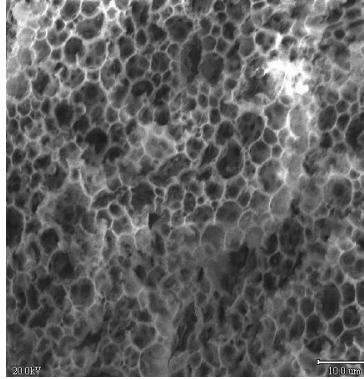
EMG 2



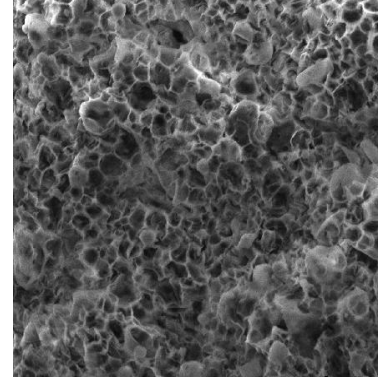
EMG 3



EMG 4



EMG 5



EMG 6

Şekil 7.5 Farklı emülgatör konsantrasyonlarında sentezlenen PoliHİPE malzemelerin 1500 büyütmedeki SEM görüntüleri

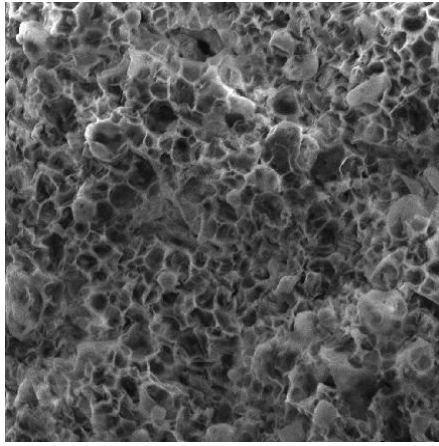
7.1.6 Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi

Başlatıcı konsantrasyonu çapraz bağlanma reaksiyonlarını ve buna bağlı olarak gözenek oluşumunu etkilediğinden; bu faktörlerin çapraz bağlanma reaksiyonu, elde edilen çapraz bağlı yapı ve gözeneklilik üzerine etkileri incelendi. Bu amaçla reçinenin % 1 ve % 1.5'u miktarında AIBN içeren emülsiyonlar hazırlandı.

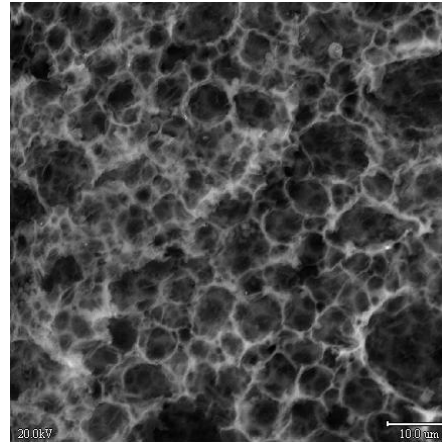
Çizelge 7.6 PoliHİPE'lerde kullanılan AIBN miktarları

Deney No	Başlatıcı Miktarı (%)	Polmy Sonra Su Kaybı (%)	Vakum. Sonra Su Kaybı (%)	Ekst. Sonra Su Kaybı (%)	Toplam Su Kaybı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
BSL 1	1.5	37.29	13.36	34.18	84.83	0.8419
BSL 2	1.0	19.94	26.81	37.81	84.56	0.4792

Başlatıcı miktarı % 1'e düştüğünde polimerizasyondan sonraki su kaybının azaldığı ve gözenekli yapının bir sonucu olarak yapıdaki boşluk hacmi arttığı için yoğunluğun daha düşük olduğu belirlendi. Yoğunluğun düşük olmasından dolayı, polimerizasyon sırasında düşük su kaybı gözlenmesi polimerizasyon sırasında emülsiyonun kararlılığını koruduğunu gösterir. Buda gözenekliliğin yüksek olduğunu ancak gözenek boyut dağılımının çok homojen olmadığını belirtir.



BSL 1



BSL 2

Şekil 7.6 Farklı başlatıcı miktarlarında sentezlenen PoliHİPE malzemelerin 1500 büyütmedeki SEM görüntüleri

% 1.5 başlatıcı konsantrasyonunda gözenek şekillerinde bozulma varken, başlatıcı miktarı reçinenin % 1'ine indiğinde daha düzgün gözenekler görüldü. Ancak yapıda çok büyük gözenekler olduğundan gözenek boyut dağılımının çok geniş olduğu yani homojen bir gözenek dağılımının söz konusu olmadığı belirlendi.

PoliHİPE malzemelerinin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan AIBN, ısı etkisi ile

parçalandığında radikaller dışında N_2 gazı çıkışı da olur (Şekil 2.11).

BSL 1’de başlatıcı olarak kullanılan AIBN’in fazla miktarda parçalanması polimerizasyon sırasında ani olarak N_2 gazı çıkışına neden olur. Polimerizasyon sırasındaki bu ani N_2 çıkışı suyun yapıdan fazla miktarda uzaklaşmasına neden olarak gözeneklerin boyutunu bozabilir. Bundan dolayı gözeneklerin homojenliği etkilenir. Ayrıca fazla miktarda başlatıcı kullanıldığında, ani radikal oluşumu ile meydana gelen hızlı polimerizasyon gözeneklerin heterojen dağılmasına neden olur.

7.1.7 Karıştırma Hızının Etkisi

Kararlı emülsiyonların meydana getirilmesindeki diğer bir etken de karıştırma işlemidir. Karıştırma esnasında karıştırma hızı ve süresi hem emülsiyon özelliklerini hem de gözeneklerin boyut ve hacmini belirler [2]. Karıştırma hızı ve süresinin PoliHIPE malzemeleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan 9 denemede, Pes/St karışımının %10’u miktarında TEA, % 1’i miktarında AIBN ve toplam kütlenin % 86’sı oranında su kullanılarak 70°C’de 1 günde polimerizasyon gerçekleştirildi. Bu amaçla Çizelge 7.7’de görüldüğü gibi ilk 3 deneme 300 rpm karıştırma hızında, 4,5 ve 6. denemeler 450 rpm karıştırma hızında, son 3 deneme de 600 rpm karıştırma hızında sırasıyla 30, 45 ve 60 dakika süreyle karıştırıldı.

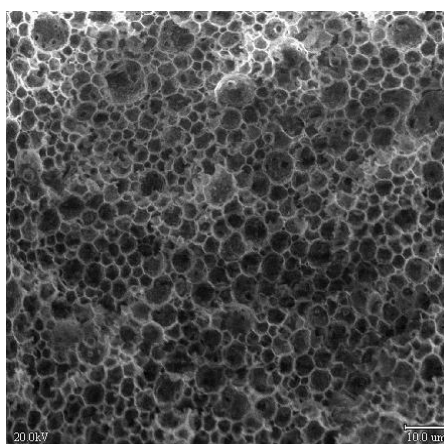
Çizelge 7.7 HIPE’lere uygulanan karıştırma hızı ve süreleri

Deney No	Karıştırma Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi (dk)	Polmy Sonra Su Kaybı (%)	Vakum Sonra Su Kaybı (%)	Ekst. Sonra Su Kaybı (%)	Toplam Su Kaybı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
KRS 1	300	30	38.07	42.83	13.62	94.52	0.1770
KRS 2	300	45	33.19	26.46	28.73	88.38	0.3503
KRS 3	300	60	29.89	35.64	24.56	90.09	0.2029
KRS 4	450	30	39.13	5.66	36.44	81.23	0.2595
KRS 5	450	45	37.29	9.46	37.81	84.56	0.4792
KRS 6	450	60	38.57	14.31	23.05	75.93	0.1923
KRS 7	600	30	29.55	17.49	15.42	62.46	0.9288
KRS 8	600	45	45.45	23.38	17.76	86.59	0.5422
KRS 9	600	60	33.10	20.06	18.87	72.03	0.3390

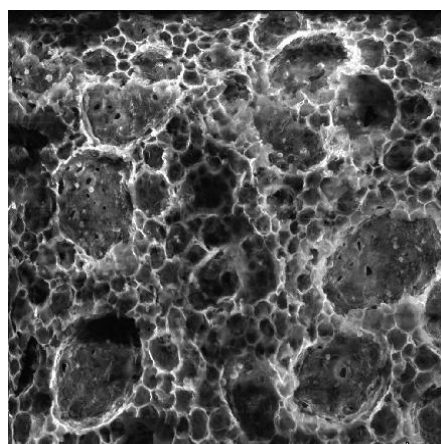
300 rpm de 3 farklı sistemde de gözeneklilik görülmesine rağmen KRS 2’de açık hücreli yapıdan sapma ve irili ufaklı gözenekliliğin varlığında artış ve heterojen bir dağılım söz konusudur. KRS 1 ve KRS 3 kıyaslandığında ise 300 rpm’de 30 dakika karıştırma ile homojen boyutta gözenek dağılımı elde edildi. Ayrıca KRS 1’in 0.1770 g/cm^3 gibi küçük bir yoğunluğa sahip olması, gözenek boyutunun küçük olduğunun bir göstergesidir. 60 dakika karıştırma süresi ile daha büyük boyutta gözenekler elde edildi. 300 rpm’de karıştırma süresi arttıkça polimerizasyon sırasındaki kararlılığın olumlu yönde etkilendiği ve örneklerin polimerizasyon sonrasındaki su kayıplarının azaldığı belirlendi.

450 rpm de 30 dakika karıştırma açık hücreli gözeneklerin oluşması için yeterli gelmedi. 45 ve 60 dk. karıştırılan örnekler kıyaslandığında KRS 5’in daha homojen gözenek oluşumuna müsaade ettiği KRS 6’da ise heterojenliğin arttığı görüldü. 600 rpm de yapılan denemelerde karıştırma süresi arttıkça açık hücreli yapıdan sapma görüldü. Özellikle 60 dk. karıştırma süresinde yapıda kısmi bir gözeneklilik görüldü. Bunun nedeni emülsiyon oluşumu sırasında etkili bir karıştırma sağlanamamasından dolayı radikaller bir tarafta kümelenmiş ve bundan dolayı da kısmi gözeneklilik meydana gelmiş olabilir.

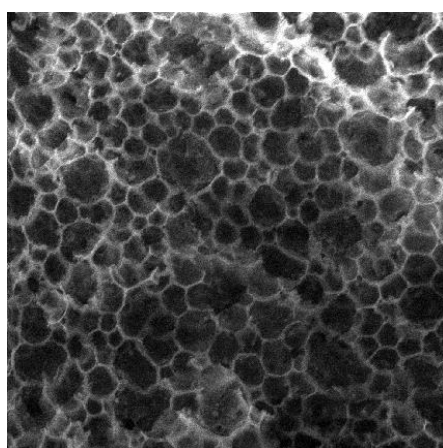
Karıştırma hızı 300 rpm’den 600 rpm’e doğru arttıkça gözenek dağılımı genişlemiş yani polidispersite artmıştır.



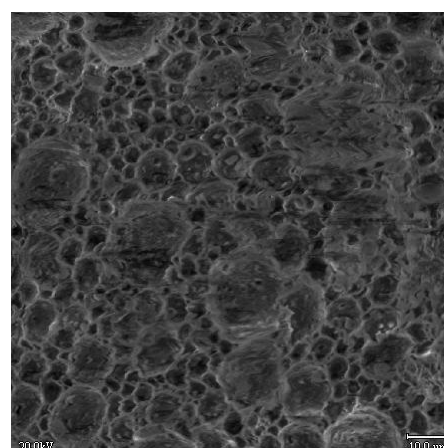
KRS 1



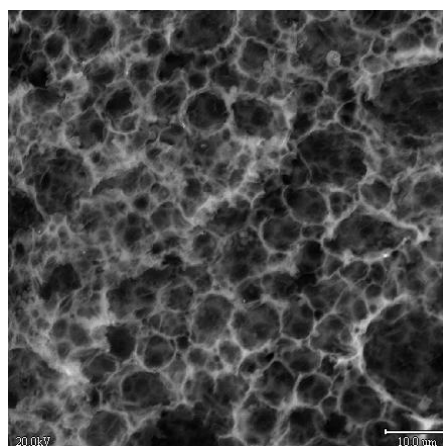
KRS 2



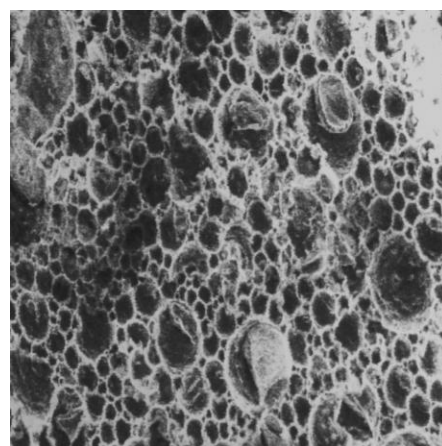
KRS 3



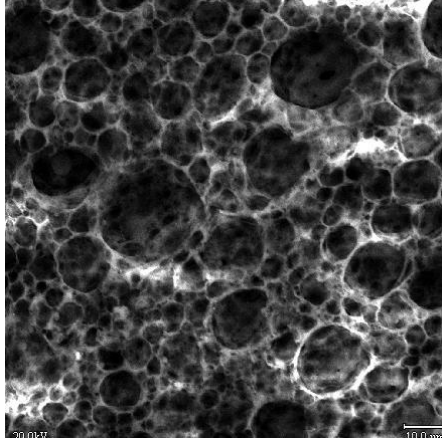
KRS 4



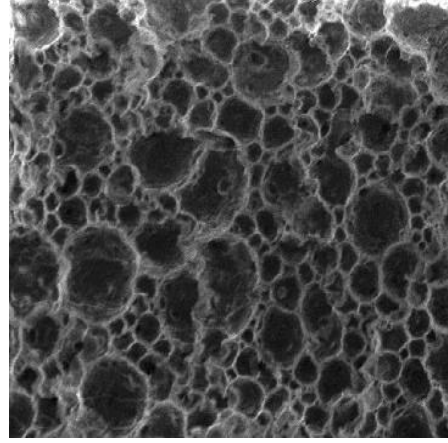
KRS 5



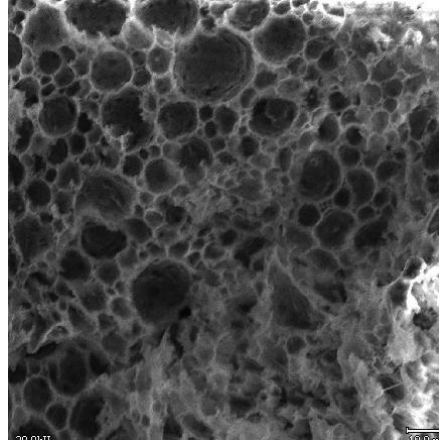
KRS 6



KRS 7



KRS 8



KRS 9

Şekil 7.7 Farklı karıştırma hızı ve sürelerinde sentezlenen PoliHIPE malzemelerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri

7.1.8 Stiren İçeriğinin Etkisi

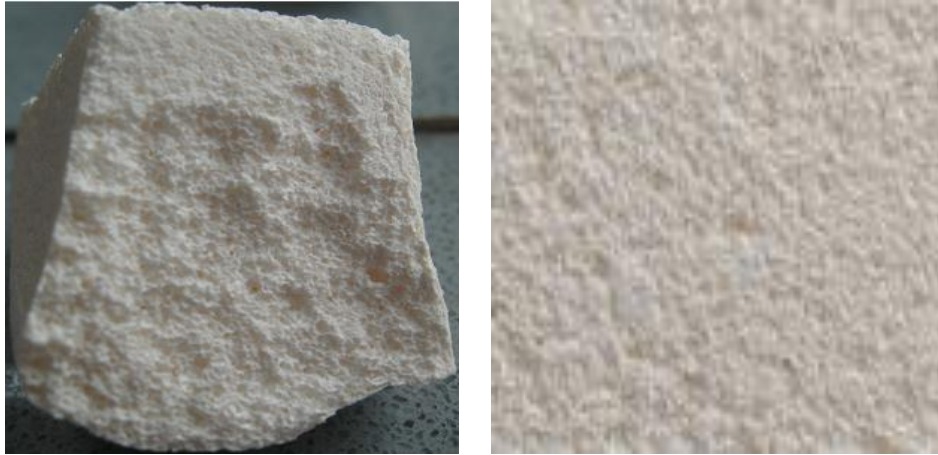
HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan doymamış poliester reçine viskozitesinin düşürülmesi için kendisi için de çapraz bağlayıcı bir monomer olan stiren ile seyreltilerek kullanıldı. PoliHIPE malzemeleri için en uygun stiren içeriğini belirlemek amacıyla yapılan denemeler, Pes/St karışımının %10'u miktarında TEA, % 1'i miktarında AIBN ve toplam kütlenin % 86'sı oranında su kullanılarak 450 rpm sabit karıştırma hızı ve 45 dakika sürede hazırlandı. Çizelge 7.8'den de görüldüğü gibi stiren içeriği %50 ile % 95 arasında değiştirilen emülsiyonlar 70°C'de 1 günde polimerleştirildi.

Çizelge 7.8 Farklı stiren oranlarında hazırlanan HİPE'ler

Deney No	Stiren İçeriği (%)	Polmy Sonra Su Kaybı (%)	Vakum Sonra Su Kaybı (%)	Ekst. Sonra Su Kaybı (%)	Toplam Su Kaybı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
STR 1	50	73.19	15.43	2.97	91.59	0.5711
STR 2	60	58.01	26.55	9.31	93.87	0.1868
STR 3	70	39.07	32.5	24.29	95.86	0.2046
STR 4	80	36.93	27.65	33.56	98.14	0.2416
STR 5	90	28.42	24.24	39.1	91.76	0.2376
STR 6	95	54.87	39.50	2.3	96.67	0.2735

Doymamış poliestere reçinesi ile elde edilen gözenekli malzemelerde % 55 stiren içeriğinin altında gözenek oluşumu görülmemektedir (Horie vd.,1968). % 50 stiren içeriğine sahip E 81 kodlu doymamış poliestere reçinesinin stiren ilave edilmeden kullanıldığı STR 1 örneğinde de gözenek oluşumunun meydana gelmemesi bu verinin doğruluğunu destekledi (Şekil 7.9). Ayrıca emülsiyonun viskozitesi çok düşük olduğundan polimerizasyon sırasında kararlılığını koruyamayarak çok fazla su kaybettiği belirlendi.

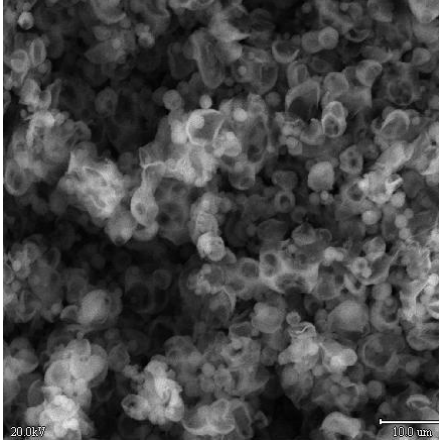
Şekil 7.8'de polimerizasyon sonrasında en az su kaybı görülen ve % 90 stiren içeriğine sahip olan PoliHİPE'den alınan bir kesit verildi. Şekilden de görüldüğü gibi elde edilen monolit malzemelerin köpük gibi gözenekli bir yapıya sahip olmasından dolayı yoğunluğu da düşüktür.



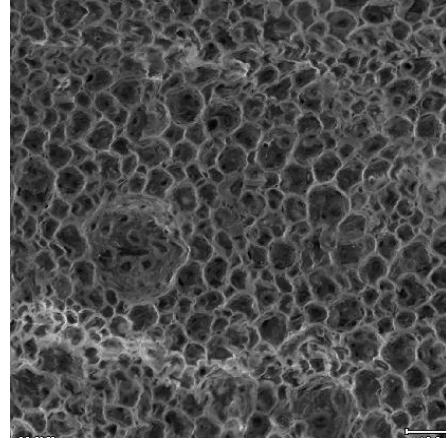
Şekil 7.8 % 90 stiren içeriğine sahip PoliHİPE den alınan kesit.

Poliester reçinenin stiren oranı % 80'in üzerine çıktıkça, özellikle en yüksek stiren oranlarında monolit yapının tamamının gözenekli olmadığı, bölge bölge gözenekliliğe rastlandığı gözlemlendi.

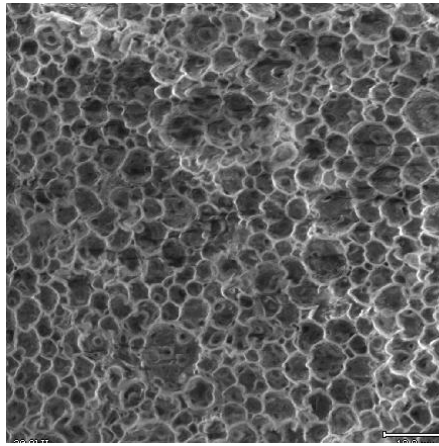
Özellikle % 95 stiren içeriğindeki örneğin polimerizasyon sırasındaki su kaybının yüksek olduğu buna bağlı olarak polimerizasyon kararlılığının olmadığı belirlendi. Buna dayanarak stiren oranı arttıkça kararlı emülsiyon oluşmadığı söylenebilir. Stiren içeriğinde % 60'tan %80'e gidildiğinde polimerizasyon sırasındaki emülsiyon kararlılığının ve gözenek oluşumunun arttığı ve bu örneklerde homojen dağılımda ve açık hücreli gözenek varlığı saptanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak homojen ve açık hücreli yapıdaki gözenekliliğin en iyi şekilde STR 3 ve STR 4'te görüldüğü, % 70 stiren içeriğine sahip olan STR 4'ün ise daha homojen gözenekliliğe sahip olduğu gözlemlendi.



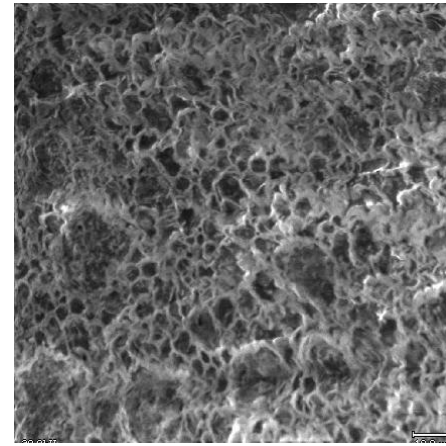
STR 1



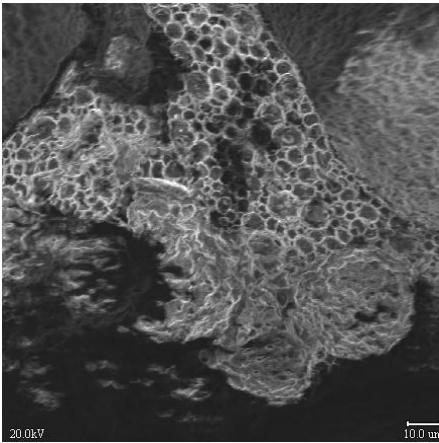
STR 2



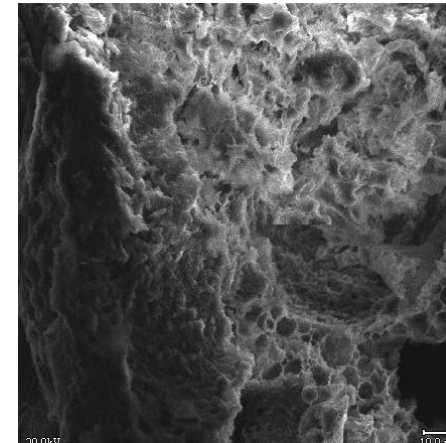
STR 3



STR 4



STR 5



STR 6

Şekil 7.9 Farklı stiren oranlarında sentezlenen PoliHIPE m  zemelerin 1500 b  y  tmedeki SEM g  r  nt  leri

7.2 Şişme Davranışları

HİPE yöntemi kullanılarak elde edilen yüksek gözenekli, çapraz bağlı ve Pes-St esaslı kopolimerler hiçbir modifikasyon gerçekleştirilmeden direkt olarak organik sıvıların ve petrol atıklarının absorpsiyonunda kullanılabilir. Buradan yola çıkılarak elde ettiğimiz PoliHİPE malzemelerinin absorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla; alifatik hidrokarbonlardan sırasıyla 5,6,7 karbonlu olan pentan, hegzan, heptan, ve benzin gibi petrol atıklarını oluşturan organik sıvıları ve 6 karbonlu aromatik bir hidrokarbon olan benzeni yapılarına alarak ortamdan uzaklaştırma eğilimleri ortaya konuldu. Benzin ham petrolün damıtılmasıyla elde edilip, yapısında 4-12 karbon bulunan 120'den fazla doymuş hidrokarbon içerir. Çeşitli reaksiyon koşullarında sentezlenen PoliHİPE malzemelerinin pentan, hegzan, heptan, benzin ve benzendeki şişme davranışları Çizelge 7.9'da verildi.

Farklı reaksiyon koşullarında hazırlanan PoliHİPE malzemelerinin birer petrol atığı olan pentan, hegzan, heptan ve benzindeki şişme davranışları incelendiğinde en yüksek şişme değerinin benzin içinde olduğu görüldü.

En az şişmenin 7 karbonlu heptanda görülmesinden dolayı PoliHİPE malzemelerinin uzun hidrokarbon zinciri içeren yapılara karşı hassaslık gösterdiği saptandı. Benzinden pentana yani uzun hidrokarbon zincirli yapılardan kısa zincirli yapılara doğru gidildikçe şişme değerlerinin düştüğü görüldü. Ancak petrol atığı olmayan ve aromatik yapıda olan benzenin varlığında gerçekleştirilen şişme değerleri diğer petrol atıklarındaki şişme davranışları ile kıyaslandığında en yüksek şişme davranışının bu çözücüde olduğu belirlendi. PoliHİPE malzemelerinin hazırlanmasında kullanılan stirenin yapısında bulunan aromatik halkanın benzen ile uyumluluğu bu sonuca etki eden en büyük faktördür. Örneğin stiren oranı değiştirilerek gerçekleştirilen deneylerde yağ fazındaki stiren oranı arttıkça bu malzemelerde benzene karşı olan duyarlılığının arttığı görüldü.

PoliHİPE malzemelerinde elde edilen yüksek şişme değerleri düşük yoğunlukta ve büyük yüzey alanına sahip malzemelerin elde edildiğinin bir kanıtıdır.

Çizelge 7.9 Farklı özelliklerde sentezlenen POLİHİPE malzemelerinin şişme değerleri

DENEY NO	ŞİŞME YÜZDELERİ (25 saat)				
	Pentan	Hegzan	Heptan	Benzin	Benzen
B 1	87	135	23	125	520
B 2	32	5.7	65	69	23
B 3	---	---	---	---	---
B 4	129	196	283	126	638
SU 1	201	205	183	135	645
SU 2	129	196	283	126	638
SU 3	227	124	222	251	264
SU 4	135	160	195	186	518
SU 5	179	167	167	121	534
SU 6	185	71	128	215	221
SU 7	246	172	268	178	672
SU 8	308	54	152	157	380
SU 9	295	---	245	---	---
SU 10	196	166	218	77	505
SU 11	201	58	197	98	414
SU 12	---	---	---	---	---
SU 13	---	---	---	---	---
EMG 1	61	258	71	190	659
EMG 2	60	47	44	157	662
EMG 3	53	62	50	346	728
EMG 4	61	88	56	261	751
EMG 5	112	139	180	421	692
EMG 6	185	161	74	294	844
BSL 1	53	62	50	346	728
BSL 2	137	144	113	420	774
KRS 1	378.6	318.5	205.0	481.8	795.5

KRS 2	129.7	131.3	100.0	244.4	762.5
KRS 3	268.0	236.6	200.0	244.8	531.3
KRS 4	335.7	290.0	131.7	404.56	957.1
KRS 5	137	144	113	420	774
KRS 6	133.3	195.0	145.7	416.6	640.0
KRS 7	118.7	235.7	122.7	400.0	768.6
KRS 8	400.0	515.4	340.7	727.7	952.4
KRS 9	324.56	259.65	127.69	258.4	585.52
STR 1	265.23	315.2	215.02	258	698
STR 2	218.2	362.5	222.2	276	746.2
STR 3	276.5	370.3	296	476.6	797.6
STR 4	291.3	300	315.8	592.3	840
STR 5	195.69	325.65	256.98	302.45	760.56
STR 6	227.3	263.3	283.3	323.5	884

KAYNAKLAR

- Akay, G., Bhumgara, Z. ve Wakeman, R.J., (1995), "Self-Supported Porous Channel Filtration Modules: Preparation, properties and Performance", Institution of Chemical Engineers, 73:782-797.
- Akşahin, B., (1987), Doymamış Poliester Reçineler, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul.
- Allcock, H.R. ve Lampe, F.W., (1990), 'Contemporary Polymer Chemistry, PrenticeHall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Arshady, R. ve George, M.H., (1993), "Polymer Engineering and Science", 33, 14: 865-876.
- Barby, D. ve Haq Z., (1985), "Low Density Porous Cross-Linked Polymeric Materials And Their Preparation And Use As Carriers For Included Liquids", U.S. Patent 4,522,953.
- Baykut, S., Biran, M., (1986), Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Baysal, B., Polimer Kimyası, (1994), ODTÜ Yayınları, 2. Baskı, Ankara.
- Becher, P., (1966), Emulsions: Theory and Practice, Reinhold Publishing Corporation, NewYork.
- Becker, Paul, (1972), IUPAC.
- Beşergil, B., (2003), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi.
- Billmeyer, F. W., (1962), Textbook of Polymer Science, Interscience Publishers, New York.
- Blackley, D: C., (1975), Emulsion Polymerisation, Applied Science Publishers, London.
- Bulut, M., (1988), Poliester Esaslı Kompozit Malzemeler, İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi.
- Cam Elyaf Sanayi AŞ., (1984), CTP Teknolojisi,
- Cameron, N.R., Barbetta, A., (2000), "The Influence Of Porogen Type On The Porosity, Surface Area And Morphology Of Poly(Divinylbenzene) Polyhipe Foams", J.Materials Chem., 10:2466-2471.
- Cameron, N.R., (2005), "High Internal Phase Emulsion Templating As A Route To Well-Defined Porous Polymers", Polymer, 46:1439-1449.
- Conrad, J.P., Dyer, J.C., Hartel, T.C., Westerndorf, R.D., (2001), U.S. Patent 6,245,297.
- Elias, (1977), Macromolecules, John Wiley ve Sons, New York.
- Erbil, H. Y., (2000), Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Press Inc., USA.
- Flory, P. J., (1953), Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Pres, Ithaca.
- Hainey, P., Huxham, I.M., Rowatt, B., Sherrington, D.C., (1991), "Synthesis And Ultrastructural Studies Of Styrene-Diniylbenzene Polyhipe Polymers", Macromolecules, 24:117-121.
- Hoisington, M.A., Duke, J.R. ve Apen, P.G., (1997), "High Temperature, Polymeric, Structural Foams From High Internal Phase Emulsion Polymerizations", Polymer, (38)13:3347-3357.
- Horie, K., Mita, I. Ve Kambe, H., (1967), "Copolymerisation Of Unsaturated Polyester With Styrene İn İnverted Emulsion", J. Appl. Polymer Sci., 11:57.

- Horie, K., Mita, I. ve Kambe, H., (1968), "Water-Containing Resin Based On Unsaturated Polyester", *J. Appl. Polymer Sci.*, 12:13.
- Ikladious, N.E., Doss, N.L., Mohsen, R.M., (1987), "Some Studies On Water-Extended Polyester", *Acta Polymerica*, 38:226.
- Krajnc, P., Leber, N., Brown, J.F., Cameron, N.R., (2006), "Hydroxy-derivatised emulsion templated porous polymers (PolyHIPE): Versatile supports for solid and solution phase Organic synthesis, *Reactive and Functional Polymers*", 66, 81.
- Lange, K.R., (1999), *Surfactants A Practical Handbook*, Hanser Publishers, Munich.
- Lepine, O., Birot, M., Deleuze, H., (2005), "Preparation Of Macrocellular Pu-Ps Interpenetrating Networks", *Polymer*, 46:9653-9663.
- Lissant, J. K., (1974), *Emulsions and Emulsion Technology*, Marcel Dekker, Inc., NewYork.
- Mc Ketta, J. J., (1992), *Encyclopedia of Chemical Processing And Design*, 18. Cilt, 76-78.
- Marcell Decker, 1. Baskı, NewYork.
- Mecham, J., (1997), *Synthesis And Characterization Of Cycloaliphatic And Aromatic Polyester/Poly(Dimethylsiloxane) Segmented Copolymers*, Blacksburg, Virginia.
- Mecit, O., (2000), Atık Poli(etilen teraftalat)'tan Özel Blok Kopolimerler ve Çevre Dostu Alkid Reçine Üretimi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Menner, A., Powel, R. ve Bismarck, A., (2006), "Open Porous Polymer Foams Via İnvers Emulsion Polymerization:Should the Definition of High Internal Phase (Ratio) Emulsions Be Extended?", *Macromolecules*, 39:2034-2035.
- Menner, A. ve Bismarck, A., (2006), "New Evidence For The Mechanism Of The Pore Formation İn Polymerising High İnternal Phase Emulsions or Why PolyHIPEs Have An Interconnected Pore Network Structure", *Macromolecules*, 242:19-24.
- Mercier, A., Deleuze, H., Monval, O.M., (2000), "Preparation And Functionalization Of (Vinyl)Polystyrene Polyhipe. Short Routes To Binding Functional Groups Through a Dimethylene Spacer", *Reactive and Functional Polymers*, 46:67-79.
- Milton J. R., (2004), *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, NewYork.
- Mirka, K., (2004), Bitirme Tezi, "Rheological Properties of Pharmaceutical Creams Containmg Sorbitan Fatty Acid Ester Surfactants", Helsinki Üniversitesi, Finlandiya
- Myers, D., (1999), *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, Chapter 11 Emulsions, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- Normatov, J. ve Silverstein, M.S., (2007), "Porous İnterpenetrating Network Hybrids Synthesized Within High İnternal Phase Emulsions", *Polymer*, 48:6648-6655.
- Nurşin, G., (2000), Çok Fazlı Sistemler II, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.
- Peker, S., Bora, K. ve Över, Y., (2001), "Effect Of İnterfacil Properties On The Drop Size Distribution Of High İnternal Phase Ratio Emulsions", *Colloids and Surfaces*, 182:43-56.
- Pişkin, E., (1987), *Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi Yayın Sanayi ve Tic.*, 108-113.
- Poehlein, G. W., (1996), *Polymeric Materials Encyclopedia*, Ed. Solomon, J. C., CRC Pres.
- Porter, M.R., (1994), *Handbook of Surfactants*, Blackie, London.
- Richez, A., Deleuze, H., Vedrenne, P. ve Collier, R., (2004), "Preperation Of Ultra-Low-

Density Microcellular Materials”, J.Appl.Polymer.Sci., 96:2053-2063.

Rosen, M. J., (2004), Surfactants and Interfacial Phenomena, Chapter 1 Characteristic Features of Surfactants, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., Publication.

Saçak, M., (2002), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi.

Saunders, K. J., (1973), Organic Polymer Chemistry, Chapman and Hall, London.

Sergienko, A:Y., Tai, H., Narkis, M., Silverstein, M.C., (2001), “Polymerized High Internal-Phase Emulsions: Properties And Interaction With Water”, J.Appl.Polymer Sci., 84:2018-2027.

Sergienko ,A.Y., Tai, H., Narkis, M., Silverstein, M.C., (2004), “Polymerized High Internal Phase Emulsions Containing a Porogen: Specific Surface Area And Sorption”, J.Appl.Polymer.Sci., 94:2233-2239.

Şenvar, C., (1986), Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller, Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Yayını, 435/1, İstanbul.

Taşdemir, M. ve Binici, V., (1993), Poliester Reçine Uygulamaları, Bitirme Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.

Tharwat F. Tadros, (2005), Applied Surfactants: Principles and Applications, Wiley VCH Verlag GmbH& Co.

West, E. G., (1987), Metals and Plastics, Metal Construction, Eylül.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.landfood.ubc.ca
- [2] www.uniqema.com
- [3] www.dow.com
- [4] www.meslekiyeterlilik.com

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 17.04.1984

Doğum yeri İstanbul

Lise 1998-2002 Orhan Cemal Fersoy Lisesi

Lisans 2002-2006 Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

2002-2007 Yıldız Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

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