

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN FARKLI SICAKLIK VE
KARIŞTIRMA HIZLARINDA SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Betül CAMGÖZ BALITATLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Programı

Danışman
Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Haziran, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN FARKLI SICAKLIK VE KARIŞTIRMA
HIZLARINDA SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Betül CAMGÖZ BALITATLI tarafından hazırlanan tez çalışması 11.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. B.Filiz ŞENKAL, Üye

İstanbul Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Ayfer SARAÇ sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Emülsiyon Polimerlerinin Farklı Sıcaklık ve Karıştırma Hızlarında Sentezi ve Karakterizasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim

Betül CAMGÖZ BALITATLI

İmza

*Danışman hocama,
eşime ve tüm bu süreçte yanımda olup desteğini esirgemeyen
canım aileme,*



TEŐEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim ve Yüksek Lisans Tez çalışmalarım süresince değerli fikir ve tecrübeleri ile gerek teorik gerekse deneysel katkıları ve gösterdiği yakın ilgi, destek ve anlayışla Yüksek Lisans Eğitimimi tamamlamamda büyük emeği bulunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ayfer SARAÇ'a,

Deneysel çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen Kimyager Volkan GİDEN'e,

Tüm eğitim, meslek ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek olan eşim Okan BALITATLI ve aileme,

Yüksek Lisans Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma, teşekkürü borç bilirim.

2012 yılında çalıştığım sektörden dolayı yüksek lisans yapmaya karar vermiştim ve en büyük hayalim yüksek lisans mezunu olarak sektörde başarılı bir kimyager olabilmek idi. Şuan bambaşka bir noktada meslek hayatıma devam ederken, başladığım akademik kariyerimi tamamlamak ve yüksek lisans mezuniyet diplomamı almak belki de tekrardan ayrıldığım sektörde yer almak arzusuyla tezimi bitirmiş bulunmaktayım.

Betül CAMGÖZ BALITATLI

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| KISALTMA LİSTESİ..... | IX |
| ŞEKİL LİSTESİ | X |
| TABLO LİSTESİ..... | XI |
| ÖZET | XII |
| ABSTRACT | XIII |
| 1 GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Literatür Özeti..... | 1 |
| 1.2 Tezin Amacı | 3 |
| 1.3 Hipotez | 3 |
| 2 POLİMERİZASYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER | 5 |
| 2.1 Serbest Radikal Polimerizasyon..... | 5 |
| 2.1.1 Serbest Radikaller | 6 |
| 2.1.2 Serbest Radikal Başlatıcılar | 7 |
| 2.1.3 Serbest Radikal Polimerizasyon Teknikleri..... | 12 |
| 2.2 Emülsiyonlar | 13 |
| 2.2.1 Genel Bilgi | 13 |
| 2.2.2 Emülsiyonların Ana Bileşenleri | 14 |
| 2.2.3 Emülsiyonlarda Kararlılık..... | 15 |
| 2.2.4 Emülsiyon Çeşitleri ve Tanınma Yöntemleri..... | 17 |
| 2.2.5 Emülsiyonların Özellikleri..... | 19 |
| 2.2.6 Emülsiyon Oluşum Kuramları | 21 |
| 2.3 Emülsiyon Polimerizasyonu | 24 |
| 2.3.1 Genel Bilgi | 24 |
| 2.3.2 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri..... | 28 |
| 2.3.3 Kopolimerizasyon | 35 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.3.4 | Başlatıcılar | 40 |
| 2.3.5 | Monomerler | 43 |
| 2.3.6 | Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler) | 44 |
| 2.3.7 | Reaksiyon Ortamı | 51 |
| 3 | VİNİL ASETAT VE BÜTİL AKRİLAT'IN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU | 52 |
| 3.1 | Vinil Asetat Monomeri | 52 |
| 3.2 | Bütül Akrilat Monomeri | 53 |
| 3.3 | Vinil Asetat ve Bütül Akrilat'ın Emülsiyon Kopolimerizasyonu | 53 |
| 3.3.1 | Çekirdek Kabuk Modeli..... | 57 |
| 3.3.2 | Emülsiyon Polimerlerinin Kullanım Alanları | 59 |
| 4 | DENEYSEL ÇALIŞMA | 61 |
| 4.1 | Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 61 |
| 4.2 | Kullanılan Cihazlar..... | 62 |
| 4.3 | DeneySEL Yöntem | 63 |
| 4.3.1 | Latekslerin Karakterizasyonu | 64 |
| 5 | SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 69 |
| 5.1 | Latekslerin Karakterizasyonu | 69 |
| 5.1.1 | Latekslerin Katı Madde Miktarının Belirlenmesi..... | 69 |
| 5.1.2 | Latekslerin % Dönüşümlerinin Belirlenmesi..... | 70 |
| 5.1.3 | Latekslerin Vizkozitesi Üzerine Sıcaklığın ve Karıştırma Hızının Etkisi | 70 |
| 5.1.4 | Latekslerin Tane Boyutu Üzerine Sıcaklığın ve Karıştırma Hızının Etkisi | 72 |
| 5.1.5 | Latekslerin Yüzey Yüklerinin Üzerine Sıcaklığın ve Karıştırma Hızının Etkisi | 73 |
| 5.1.6 | Latekslerin Yüzey Gerilimlerinin Üzerine Sıcaklığın ve Karıştırma Hızının Etkisi | 75 |
| 5.1.7 | Latekslerin Farklı Sıcaklık ve Karıştırma Hızına Bağlı Olarak Değişen Karakterizasyon Sonuçları..... | 76 |

KAYNAKÇA.....79



SİMGE LİSTESİ

| | |
|----------|------------------------------------|
| e_1 | Radikalin polarlığı |
| e_2 | Monomerin polarlığı |
| k_{bc} | Birleşerek sonlanma hız sabiti |
| k_{dp} | Orantısız sonlanma hız sabiti |
| k_i | Başlama hız sabiti |
| k_p | Çoğalma hız sabiti |
| P_1 | Radikalin genel reaktifliği |
| Q_2 | Monomerin genel reaktifliği |
| r_1 | Birinci monomerin reaktiflik oranı |
| r_2 | İkinci monomerin reaktiflik oranı |
| T_g | Camsı Geçiş Sıcaklığı |
| μ | Viskozite |
| γ | Yüzey gerilim |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|-------|----------------------------|
| APS | Amonyum Persülfat |
| BuA | Bütil Akrilat |
| HLB | Hidrofilik Lipofilik Denge |
| KM | Katı Madde |
| NP30 | 30 Etoksilatlı Nonil Fenol |
| PPS | Potasyum Persülfat |
| PVAc | Poli(vinil asetat) |
| PVOH | Poli(vinil alkol) |
| SBR | Stiren bütadien kauçuğu |
| SLS | Sodyum lauril sülfat |
| S/Y | Su/Yağ veya yağda su |
| S/Y/S | Su/Yağ/Su |
| TKM | Teorik Katı Madde Miktarı |
| VAc | Vinil Asetat |
| Y/S | Yağ/Su veya suda yağ |
| Y/S/Y | Yağ/Su/Yağ |

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|------------|--|----|
| Şekil 2.1 | Emülsiyonlarda görülen stabilite problemleri..... | 17 |
| Şekil 2.2 | Fazlarına göre emülsiyon tipleri..... | 17 |
| Şekil 2.3 | Çoklu emülsiyonlar | 18 |
| Şekil 2.4 | Emülsiyonun yağ-su arayüzeyinde emülgatör karışımlarının gösterilişi | 22 |
| Şekil 2.5 | Emülsiyonun polimerizasyon aşamaları | 30 |
| Şekil 2.6 | Miniemülsiyon polimerizasyon sisteminin şematik gösterimi | 32 |
| Şekil 2.7 | S/Y, Y/S mikroemülsiyonları..... | 33 |
| Şekil 2.8 | Mikroemülsiyon yönteminin aşamaları..... | 33 |
| Şekil 2.9 | Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu aşamaları. | 34 |
| Şekil 2.10 | Poli(vinil klorür) (PVC) homopolimer | 35 |
| Şekil 2.11 | Poli(etilen glikol tereftalat) kopolimeri | 35 |
| Şekil 2.12 | Emülgatörün genel görünümü | 45 |
| Şekil 2.13 | Değişik tipteki emülgatörlerin şematik gösterilmesi | 48 |
| Şekil 2.14 | Hidrofil-lipofil denge oluşumunun şematik gösterimi..... | 49 |
| Şekil 4.1 | Brookfield viskozimetresi | 62 |
| Şekil 5.1 | Brookfield viskozitesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi | 71 |
| Şekil 5.2 | Brookfield viskozitesi üzerine karıştırma hızının etkisi..... | 71 |
| Şekil 5.3 | Tane Boyutu üzerine sıcaklığın etkisi | 72 |
| Şekil 5.4 | Tane boyutu üzerine karıştırma hızının etkisi | 72 |
| Şekil 5.5 | Zeta Potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi | 74 |
| Şekil 5.6 | Zeta Potansiyeli üzerine karıştırma hızının etkisi | 74 |
| Şekil 5.7 | Yüzey Gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi | 75 |
| Şekil 5.8 | Yüzey Gerilimi üzerine karıştırma hızının etkisi | 76 |

TABLO LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Tablo 2.2 Serbest Radikal Polimerizasyon Teknikleri..... | 13 |
| Tablo 2.3 Emülsiyon türlerinin tanınma yöntemleri..... | 18 |
| Tablo 2.4 Mikro emülsiyonlar ile klasik (makro) emülsiyonlarının karşılaştırılması..... | 19 |
| Tablo 2.5 Emülsiyonlarda partikül büyüklüğü – Renk ilişkisi..... | 20 |
| Tablo 2.6 Radikal polimerizasyon başlatıcıları..... | 41 |
| Tablo 2.7 Monomerlere göre tercih edilen emülgatörler ve başlatıcılar | 44 |
| Tablo 2.8 HLB değerlerine göre emülgatörlerin kullanımları | 50 |
| Tablo 3.1 Latekslerin Kullanım Alanları[14] | 60 |
| Tablo 4.1 Latekslerin Brookfield Viskoziteleri (cP) | 66 |
| Tablo 4.2 Latekslerin Tane Boyutları (nm) | 67 |
| Tablo 4.3 Latekslerin Zeta Potansiyelleri (mV) | 67 |
| Tablo 4.4 Latekslerin Yüzey Gerilimleri (mN/m) | 68 |

Emülsiyon Polimerlerinin Farklı Sıcaklık ve Karıştırma Hızlarında Sentezi ve Karakterizasyonu

Betül CAMGÖZ BALITATLI

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Poli(vinil asetat-ko-butil akrilat) lateksleri yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlendi. Kopolimerizasyonlar; 85:15 vinil asetat: bütül akrilat monomer oranında, koruyucu kolloid olarak N-metilol akrilamid, termal başlatıcı olarak amonyum persülfat, noniyonik emülgatör olarak 30 mol etoksilatlı nonil fenol kullanılarak farklı karıştırma hızlarında (350 rpm, 400 rpm, 450 rpm), 55°C, 60°C, 65°C ve 70°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi.

Sentezlenen latekslerin karakterizasyonu; pratik katı madde miktarı, teorik katı madde miktarı ve bu iki değer yardımıyla dönüşüm %si, Brookfield viskozitesi, tane boyutu, tane boyut dağılımı, yüzey gerilim ve yüzey yükleri belirlenerek gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Emülsiyon polimerizasyonu, lateks, vinil asetat-bütül akrilat kopolimeri, karıştırma hızı, polimerizasyon sıcaklığı

Synthesizing Emulsion Polymers In Different Temperature and Stirring Rate, and Their Characterization

Betül CAMGÖZ BALITATLI

Department of Chemistry
MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) latexes were synthesized by applying semi-continuous emulsion polymerization method. Copolymerizations were carried out keeping constant monomer ratio of vinyl acetate:butyl acrylate as 85:15 at four different temperatures (55°C, 60°C, 65°C and 70°C) and different stirring rate (350 rpm, 400 rpm, 450 rpm) with the using of N-methylol acrylamide as protective colloid, ammonium persulfate as thermal initiator, and 30 mole ethoxylated nonyl phenol as nonionic emulsifier.

The characterization of synthesized latexes were done by determining pratic solid content, theoretical solid content and conversion using both value, Brookfield viscosity, particle size, the particle size distrubition, surface tension and surface charges of latexes.

Keywords: Emulsion polymerization, latex, vinyl acetate-butyl acrylate copolymer, stirring rate, polymerization temperature.

1.1 Literatür Özeti

Endüstriyel olarak polimerlerin üretiminde kullanılan başlıca polimerizasyon prosesleri; kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonları'dır. Bu polimerizasyon prosesleri içinde emülsiyon polimerizasyonu; polimerizasyonun su ortamında gerçekleşmesi, prosesin kolay denetlenmesi, reaksiyon sırasında açığa çıkan ısının ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi, ortam viskozitesinin diğer proseslere göre düşük olması ve en önemlisi elde edilen lateksin birçok sanayi kolunda direkt olarak kullanılmasının mümkün oluşu nedeniyle diğer polimerizasyon proseslerine göre bazı üstünlükler taşır [24].

Emülsiyon polimerizasyonu, heterojen polimerizasyon sistemlerine radikallerin eklenmesini içeren kompleks bir prosestir. Bu proses, yüzeysel olarak süspansiyon polimerizasyonuna çok benzer, ancak reaksiyon karakteristikleri ve mekanizması açısından farklılıklar içerir. Emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon yüzey aktif maddeler varlığında oluşturulan miseller içerisinde yürür. Bu nedenle polimerizasyon kinetiği süspansiyon polimerizasyonununundan farklıdır [3].

İlk sentetik lateks, Bayer tarafından 1909 yılında üretilerek patent alınmıştır. Bu polimerizasyonda jelatin, yumurta beyazı, un ve kan serumu kullanılmıştır. 1929 yılında Dinsmore, protein esaslı koruyucu kolloidlerin yerine sabunu ilk olarak emülsiyon ajanı olarak kullanmış ve sentetik kauçuk sentezlemiştir. Emülsiyon polimerizasyonu, II. Dünya Savaşı sırasında sentetik kauçuğa ihtiyaç duyulmasıyla gelişmiştir. Stiren/butadien kauçuğu (SBR) üretimi bu gereksinimden doğmuştur. Emülsiyon polimerizasyonunda büyük değişimler II. Dünya Savaşı sırasında ve sonrasında butadien, stiren, akrilik esterler, akrilonitril ve vinil asetat (VAc) gibi monomerler ile değişik bileşimlerde

homopolimer ve kopolimer latekslerin farklı çeşitlerinin üretilmesiyle gerçekleştirildi.

Poli(vinil asetat) (PVAc), vinil ester ailesinin bir üyesi olan sentetik bir polimerdir. PVAc veya VAc yapıştırıcıları genellikle yapıştırıcı, ambalaj, boya ve tekstil sanayinde kullanılmaktadır. VAc kopolimerleri plastik film, kâğıt ve metal yüzeyler gibi birbirine yapışması güç olan malzemelerin laminasyonunda güçlü yapışma sağlaması, su bazlı olması ve insan sağlığına zararlı olmaması gibi avantajları nedeniyle yapıştırıcı sanayindeki kullanımının yanı sıra ambalaj, tekstil, boya, mobilya, ayakkabı vb. sanayilerde de sıklıkla tercih edilmektedir.

PVAc latekslerinin özellikleri diğer monomerler ile kopolimerizasyon yoluyla geliştirilmektedir. Endüstriyel önemi olan kopolimerlerden biri de VAc ve bütül akrilat (BuA) kopolimer (VAc-ko-BuA) lateksidir. Bu lateks tipi mimari kaplama pazarında oldukça geniş yer almaktadır.

Bu monomerlerin reaktiflik oranları sırasıyla, VAc için 0,05 ve BuA için 5,50'dir. 20°C'de sudaki çözünürlükleri 25 g/L ve 1-1,5 g/L ve camsı geçiş sıcaklıkları 32°C ve -54°C'dir. Vinil asetat ile bütül akrilatın en çok tercih edilen kopolimer çifti olarak seçilmesinin nedeni bu iki monomerin reaktiflik oranlarının, sudaki çözünürlüklerinin ve camsı geçiş sıcaklıklarının büyük farklılıklar göstermesi, dolayısı ile son üründe çeşitlendirme yapılabilme olanağının fazla olmasıdır.

Emülsiyon polimerizasyonunda başlıca dört bileşen (monomer, başlatıcı, yüzey aktif madde, reaksiyon ortamı) ve sayıları polimerizasyonda kullanılan monomerler ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak değişen yardımcı bileşenler (koruyucu kolloid, pH ayarlayıcı, iyonik kuvvet ayarlayıcı vb.) kullanılır. Polimerizasyonda yüzey aktif madde (emülgatör bazen de surfaktan olarak adlandırılır) kullanımına bağlı olarak klasik veya emülgatörsüz, reaksiyondaki ana fazın su yerine bir organik çözücü olması durumunda ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu adını alır. Polimerizasyon bileşenlerinin reaktöre verilmesine bağlı olarak da emülsiyon polimerizasyonu sürekli, yarı-sürekli veya kesikli bir prosesle gerçekleştirilir. Dolayısı ile emülsiyon polimerizasyonunda

gerek polimerizasyon bileşenleri ve reaksiyon koşulları gerekse proses şekli gibi pek çok değişken bulunur. Elde edilen ürünler de belirtilen bütün parametrelerden etkilenir. Seçeneğin böylesine çok olduğu bir yöntemde, hangi şartlar veya parametrelerin polimerizasyona etkisi belirlenmek isteniyorsa bunlar dışındaki tüm şartlar veya bileşenlerin konsantrasyonu sabit tutularak istenilen değişim belirlenir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, polimerizasyon sıcaklığı ve karıştırıcı hızının genel olarak termodinamik açıdan kararsız olan emülsiyon polimerlerinin kolloidal özellikleri üzerine etkilerini incelemektir. Sentez sırasında; toplam reaksiyon süresi, polimerizasyon prosesi (yarı-süreklî), başlatıcı, emülgatör ve pH ayarlayıcı konsantrasyonları, koruyucu kolloid çeşidi ve konsantrasyonu, ana faz olan su miktarı sabit tutuldu.

Sentezlenen emülsiyon polimerlerinin kolloidal özelliklerindeki değişim; latekslerin dönüşüm % si, Brookfield viskozitesi, tane boyutu, tane boyutu dağılımı, yüzey yükü ve yüzey gerilimleri ölçülerek belirlendi. Farklı sıcaklıklarda ve farklı karıştırma hızları ile sentezi yapılan toplam on iki lateksin karakteristik karakterizasyon verileri kullanılarak, belirli şartlarda hazırlanan latekslerin kolloidal özellikleri üzerine reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı etkileri ortaya çıkarıldı.

1.3 Hipotez

Yarı-süreklî emülsiyon polimerizasyonu ile vinil asetat ve butil akrilat kopolimerleri (85:15 VAc:BuA monomer oranında); 350 rpm, 400 rpm, 450 rpm karıştırma hızlarında, ağırlıkça %3 sabit emülgatör konsantrasyonunda, dört farklı sıcaklıkta (55°C, 60°C, 65°C ve 70°C) ve toplam 1 saat 45 dakikalık polimerizasyon süresinde sentezlendi. Sentezlenen latekslerin pratik katı madde miktarı, teorik katı madde miktarı yardımıyla dönüşüm %leri, Brookfield viskoziteleri, tane boyutları, tane boyut dağılımları, yüzey gerilimleri ve yüzey yükleri belirlendi. Amonyum persülfat başlatıcısı varlığında, üç farklı karıştırma

hızında ve dört farklı reaksiyon sıcaklığında sentezlenen kopolimer latekslerin hangi karakteristik parametreler açısından diğerlerine göre daha iyi olduğu belirlendi.

Literatür bilgilerinden direkt veya dolaylı olarak edinilen reaksiyon sıcaklığının artması ile (55°C'den 70°C'ye) polimerizasyondaki dönüşümün artacağı, viskozitenin artmasına bağlı olarak tane boyutunun azalacağı, yüzey gerilimin ve yüzey yükünün azalacağı, genel olarak en yüksek viskozite-en düşük tane boyutu ve en yüksek dönüşüm gibi kritik lateks özelliklerini sağlayacak en uygun lateksin 70°C'de amonyum persülfat ile elde edilebileceği öngörülere deneysel olarak da ispatlanmaya çalışıldı. Hipoteze uymayan lateks ve verilerinin nedenleri hakkında ayrıntılı yorumlar yapıldı.

Polimerizasyon Hakkında Genel Bilgiler

2.1 Serbest Radikal Polimerizasyon

Radikalik bir mekanizma ile çok sayıda doymamış molekül, birleşerek polimer moleküllerini oluştururlar. Plastik endüstrisinde bu reaksiyon vinil polimerizasyonu olarak bilinir. Ticari olarak en çok üretilen vinil polimerleri polietilen (yüksek ve düşük yoğunluklu), polivinil klorür, polistiren ve polipropilendir. Bazı bilim adamları da bu tür polimerleri ayrıca olefin, dien ve vinilden olarak sınıflandırmayı tercih etmişlerdir [1].

Polimerleşme reaksiyonları olarak monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

- 1- Kondenzasyon polimerizasyonu.
- 2- Katılma polimerizasyonu.

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

- A) Serbest radikal polimerizasyonu.
- B) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu [20].

Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları; zincir reaksiyon prosesleridir ve reaksiyonun başlaması için bir başlatıcı gerekir. Bu tür polimerizasyonların zincir karakter taşıdığına stirenin polimerizasyonunu incelemiş olan Staudinger ilk olarak değinmiştir. Staudinger reaksiyonun daha başlangıcında makromoleküllerin oluştuklarını ve bu reaksiyon sisteminde monomerler ve polimer molekülleri dışında hiçbir ara bileşenlerin veya ara moleküllerin olmadığını göstermiştir. Ayrıca monomerin polimere çevrilmesi işleminin hızla çoğalan radikallerin katılması ile meydana geldiğini, bunların yaşam süresinin az olduğu, stabil olmadıkları düşüncesini ortaya atmıştır.

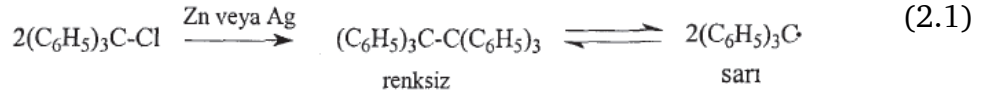
Radikal polimerizasyon teorisinin oluşturulmasında ise N.N.Semenof tarafından

geliştirilmiş olan zincir reaksiyonlar teorisi temel alınmıştır. (Bu teoriden dolayı Semenof'a Nobel Ödülü verilmiştir)[2].

Polimerizasyon yalnızca büyüyen bir zincirin sonundaki reaktifte meydana gelir, böylece yüksek molekül ağırlığına düşük dönüşüm yüzdelerinde çabucak ulaşılır ve monomer süreç boyunca her zaman önemli miktarda bulunur. Bu genellemeler bütün zincir polimerizasyonları için geçerli olurken, başlama ve ilerleme reaksiyonları arasındaki farkları ayrı ayrı incelemek önemlidir [1].

2.1.1 Serbest Radikaller

1900 yılında M. Gomberg hekzafenil etanın benzendeki çözeltisinin ısıtıldığında sarı renge dönüştüğünü ve yüksek bir reaksiyona girme yeteneği kazandığını bulmuştur.



Bir adet çiftleşmemiş elektron içeren trifenilmetil, hekzafeniletanda merkezi kovalent karbon-karbon bağının kopmasıyla oluşmaktadır ve bundan dolayı paramagnetik özellik taşımaktadır. Bu şekilde çiftleşmemiş elektron içeren bileşenler **serbest radikaldir**. Hekzafenil etan molekülündeki karbon-karbon bağının kırılması için gereken enerji 9.9 kcal mol⁻¹ dür. Bu da etan molekülündeki aynı bağın kırılması için gereken enerjiden (83 kcal mol⁻¹) çok çok azdır. Bu radikal oluşumuna uygulanırsa, •CH₃ radikali (C₆H₅)₃C• radikalinden daha çok enerjiye sahiptir ve bu da onun reaksiyona girme yeteneğinin daha yüksek olmasını gerektirir. Doğal olarak bu tür radikaller uzun süre yaşayamazlar ve daha dayanıklı bileşik oluşturmak için reaksiyona girmek zorundadırlar. Trifenilmetil radikali gibi uzun yaşama süreli radikallere ender rastlanır, genellikle kimyasal reaksiyonlarda kısa yaşama süreli radikaller oluşmaktadır. Ve bu radikaller polimerizasyon süreçlerinin oluşmasında kullanılır [1].

2.1.2 Serbest Radikal Başlatıcılar

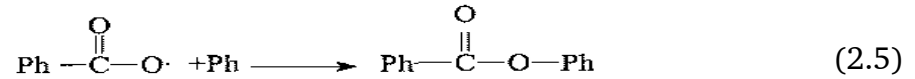
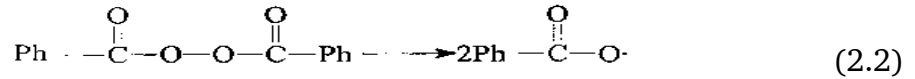
Stiren ve metil metakrilat ve bazı gergin-halkaya sahip sikloalkenler gibi bazı monomerler herhangi bir serbest radikal başlatıcı olmadan da ısıyla polimerizasyona uğrarlar. Ama çoğu monomer için ortama radikal veren çeşitli başlatıcılar gereklidir. Çok sayıda radikal başlatıcısı vardır. Bunlar;

- 1) Peroksitler ve hidroperoksitler;
- 2) Azot bileşikleri;
- 3) Redoks başlatıcıları
- 4) Işın etkisi altında radikal üreten bileşikler olarak dörde ayırabiliriz.

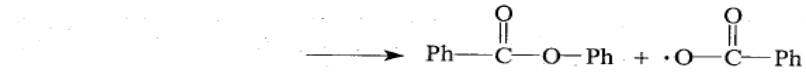
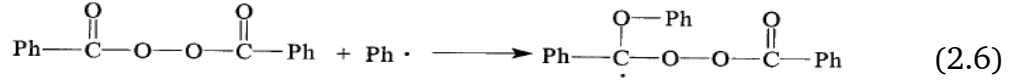
Genellikle az kullanılmasına rağmen yüksek enerjili ışın (α ve β parçacıkları, γ ve X ışınları) da serbest radikal polimerizasyonunu destekler [1].

*Peroksitler ve Hidroperoksitler:

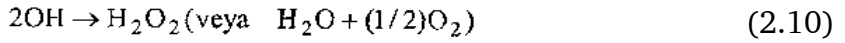
Çeşitli başlatıcı tipleri arasında peroksitler (ROOR) ve hidroperoksitler (RO-OH) en yaygın kullanılanlarıdır. Termal olarak kararsızdırlar ve yapılarına bağlı olarak belirli bir hızda ve sıcaklıkta radikallerine ayrışırlar. Genellikle en çok kullanılan peroksit, termal homolizle benzoiloksi radikallerini veren (2.2) benzoil peroksittir. Benzoiloksi radikalleri monomere katılma reaksiyonu dışında, birleşme (2.2 in tersi) veya karbondioksit ve fenil radikallerine ayrışma (2.3) veya bu radikallerin birleşmesi (2.4) ve (2.5) gibi çeşitli reaksiyonlar verebilir [1].



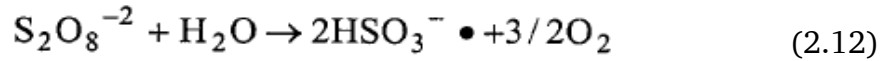
Bu ikincil reaksiyonlar çözen moleküllerinin sınırlama etkisi (kafes etkisi) yüzünden meydana gelir ve sonuç olarak başlatıcı radikallerinin konsantrasyonu azalır. Ayrışmanın neden olduğu diğer kirlenici reaksiyonlar da vardır (2.6) [1].



Diğer genel bir başlatıcı potasyum persülfattır ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Persülfat sulu çözeltide nötral veya hafifçe bazik ortamda (pH:7-8) aşağıdaki reaksiyonları verir [3];

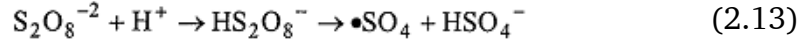


Ayrıca stirenin polimerizasyonunda;



olduğu görülmüştür.

Asit katalizli durumda simetrik olmayan bir kırılma meydana gelir;



(2.7) nolu reaksiyonun k_j hız sabiti için S.Sarkar, M.S.Adhikari ve çalışma arkadaşları pH 4-7 aralığında 50 °C de neredeyse sabit kaldığını ve $2.61 \times 10^{-6} s^{-1}$ değerinde olduğunu bulmuşlardır [3].

Monomer ortamda var ise persülfatın ayrışma hız sabiti değişebilmektedir. Bu yüzden emülsiyon polimerizasyonunda persülfatın ayrışması bazı monomerlerin varlığında incelenmiş ve elde edilen hız sabitine özel olarak persülfatın indirgenmiş ayrışma hız sabiti denilmiştir. Bu konuda ilk araştırma Morris ve Parts (1968) tarafından yapılmıştır; sulu çözeltide 50 °C de persülfatın indirgenmiş ayrışma hız sabitleri akrilonitril, metil akrilat ve vinil asetat varlığında sırasıyla $6.8 \times 10^{-6} s^{-1}$, $7.8 \times 10^{-6} s^{-1}$ ve $7.0 \times 10^{-6} s^{-1}$ bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta, saf sudaki persülfat ayrışma hız sabiti $1.4 \times 10^{-6} s^{-1}$, ile karşılaştırdığımızda vinil asetat için 50 kattan fazla arttığını görürüz. Bu farklı hız sabitlerini elde etmemizin nedeni iki mekanizma ile açıklanmaya çalışılır. Birincisi vinil asetat gibi polar monomerlerin sülfat anyonları ve sülfat radikalleri gibi yüklü türleri sarması ki bu olay özel olarak "kafes kompleks mekanizması" olarak bilinir. İkincisi sulu fazdaki oligomerik radikallerin başlatıcı ile reaksiyona girerek indirgenmesidir. Fakat hangi mekanizmanın daha etkin olduğu hala tartışılmaktadır [1].

Peroksite yapı, başlangıçta düzenlenen radikallerin kararlılığı ve monomer reaktivitesi meydana gelen yan reaksiyonların çeşitliliğini etkiler. Reaksiyon hızını kontrol altına alabilmek peroksit başlatıcı oda sıcaklığında kararlı olmalı ve polimer üretim sıcaklığında hızlı bir şekilde yeterince ayrışabilmelidir. Benzoiloksi radikalleri, karbondioksit çıkışı olmadan reaktif monomer molekülleri ile daha çok reaksiyon vermeye eğilimli olduğundan kararlıdır ve böylece başlatıcı kirleticileri azalır. Bu açıdan, benzoil peroksit, (yarı ömrü

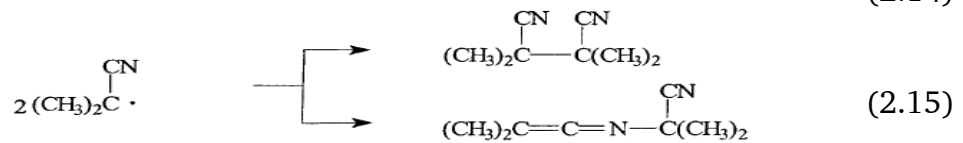
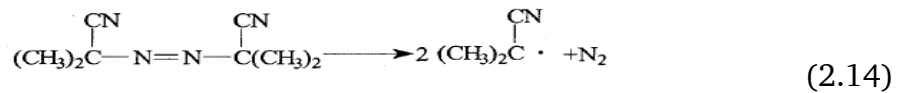
100 °C de 30 dak.) avantajlıdır. Benzoiloksi radikallerinden daha kararlı olan ise t-bütoksi radikalleridir, bunlar neredeyse başlangıçta monomer tarafından kapılır, bununla birlikte ayrışma sıcaklığı karşılaştırıldığında yüksektir (yarı ömrü 126°C de 10 saat). Tablo 2.1 de bazı başlatıcılar ve ayrışma sıcaklıkları verilmiştir [1].

Tablo 2.1 Bazı peroksit başlatıcıları ve polimerizasyon sıcaklık aralığı

| PEROKSİT | POLİMERİZASYON SICAKLIK ARALIĞI °C |
|---|------------------------------------|
| $(CH_3)_3(COOC(CH_3)_3)_3$ | 100-135 |
| Ph-COOH(CH ₃) ₃ | 50-120 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph-COOC-Ph} \end{array}$ | 35-80 |
| $K_2S_2O_8$ | 50-90 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ (CH_3)_2CHOC-OO-COCH(CH_3)_2 \end{array}$ | 35-60 |

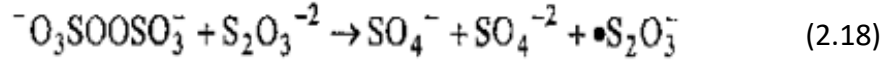
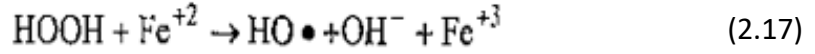
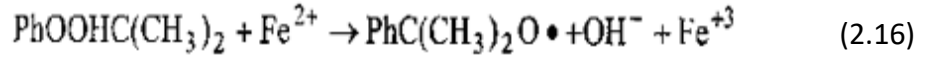
Azot Bileşikleri:

En genel kullanılan azot bileşikleri, azot bağlanmış karbon grupları üzerinde siyano gruplarına sahip olanlardır, örneğin karşılaştırdığımızda düşük sıcaklıkta ayrışan (yarı ömrü 80 °C de 1.3 saat) *a-a* azobis (izobutironitril) dir. Ayrışma için yürütücü kuvvet azot gazının ve rezonans kararlı siyanopropil radikallerinin düzenlenmesidir (2.13). Peroksitin ayrışmasıyla başlangıçta oluşan radikaller başlatıcı konsantrasyonu tükendiği için, çözgen kafesi içinde birleşebilirler. Birleşme, hem tetrametilsuksinonitril (2.14) hem de keteniminin (2.15) oluşmasına neden olur [1].



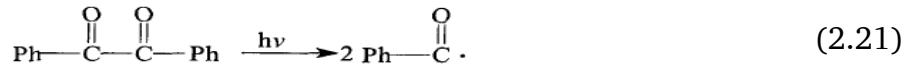
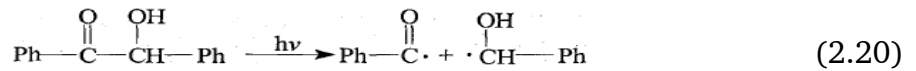
Redoks Başlatıcılar;

Düşük sıcaklıktaki polimerizasyon ve emülsiyon polimerizasyonun başlatılmasında bir elektron transferi ile serbest radikal veren reaksiyonlar kullanışlıdır. Bazı klasik örnekler, (2.16), (2.17) ve (2.18) nolu eşitliklerde gösterilmiştir. Redoks sistemlerinin düşük sıcaklıkta çalışabilmesinden başka reaksiyon hızlarını metal iyon veya peroksitlerin çeşitli konsantrasyonları ile kontrol etmek kolaydır Hidrojen peroksit veya persülfat sistemleri emülsiyon polimerizasyonunda, sulu fazda radikal üretmek için kullanılır. Redoks başlatıcı sistemlerinin de çok sayıda birleşme reaksiyonları vardır [1].



Fotobaşlatıcılar;

Peroksitler ve azobileşikleri termal olarak parçalandıkları gibi fotolitik olarak da parçalanabilirler. Fotobaşlama olayının en büyük avantajı reaksiyonun sıcaklığa bağlı olmaması ve böylece polimerizasyonların çok düşük sıcaklıkta gerçekleşebilmesidir. Dahası polimerizasyon reaksiyonunun iyi bir şekilde kontrolü mümkündür. Çünkü dar dalga boyu bantları ayırışmayı başlatmak için kullanılabilir ve reaksiyon ışık kaynağı kaldırılarak basitçe durdurulabilir. Fotobaşlatıcılar disülfidler (2.19), benzoin (2.20) ve benzil (2.21) bileşiklerini içeren geniş bir çeşitliliğe sahiptir [1].



Termal Polimerizasyon;

Bazı monomerler başlatıcı eklemeyen, ısıtarak yavaşça polimerize olurlar. Böyle durumlarda serbest radikal başlatıcı türleri mekanizmanın olmadığı ve çoğu durumda iyi anlaşılmayan yerlerde meydana gelir. Ticari olarak önemli vinil monomerlerinden stiren çok hızlı bir biçimde termal polimerizasyona uğrar [1].

Elektrokimyasal başlama;

Polimerizasyonu başlatmak için monomer ve elektrolit içeren bir çözeltinin elektrolizi kullanılabilir. Katotda, bir elektron bir radikal anyonu oluşturmak üzere bir monomer molekülüne transfer olabilir ve anotta bir monomer molekülü bir radikal katyonu oluşturmak için bir elektronu bırakabilir. Radikal iyonların serbest radikal başlatma veya iyonik polimerizasyon veya her ikisini de vermesi elektroliz şartlarına bağlıdır. Çözeltideki diğer türler de polimerizasyonu başlatabilen diğer türleri üretmek üzere elektron transferi geçirebilir. Elektrokimyasal polimerizasyon özellikle polimer filmi metal yüzeylerine kaplamak için kullanışlıdır [1].

2.1.3 Serbest Radikal Polimerizasyon Teknikleri

Serbest radikal polimerizasyonu, çözelti, süspansiyon, kütle veya emülsiyonda yapılabilir. İyonik veya diğer radikalik olmayan polimerizasyonlar genellikle çözelti tekniği ile sınırlıdır. Her metodun Tablo 2.2 de gösterildiği gibi avantaj ve dezavantajları vardır [1].

Tablo 2.2 Serbest Radikal Polimerizasyon Teknikleri

| Metod | Avantaj | Dezavantaj |
|-------------|---|--|
| Kütle | Basit; kirletici yok. | Reaksiyon ısısının kontrol etmek zor; yüksek viskozite |
| Süspansiyon | Isı hemen yayılır;düşük viskozite; granül polimer eldesi ve ürünün direk kullanılabilmesi | Yıkama ve/veya kurutma gerekli, agglomerasyon meydana gelebilir, stabilizör ile kirletilir. |
| Çözelti | Isı hemen yayılır; düşük viskozite, çözelti olarak direk kullanılabilir. | Eklenen çözügenin pahalı olması, çözügenin zor uzaklaştırılması, çözügene zincir transferi problemi, çevresel kirlilik. |
| Emülsiyon | Isının hemen yayılması, düşük viskozite, yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesi, emülsiyon olarak direk kullanılabilmesi, yapışkan polimer eldesi. | Özellikle klasik emülsiyon polimerizasyonunda, emülgatör ve diğer katkı maddeleri ile ürünün kirlenmesi, polimerizasyon derecesini kontrol etmek için zincir transfer ajanlarının gerekli olması, katı polimer için yıkama ve kurutma yapılması. |

Ayrıca vinil monomerlerin gaz-fazı ve katı-faz polimerizasyonları da yapılır. Fakat bu çok önemli değildir. Çünkü polimerler uçucu değildir ve aslında gaz-faz polimerizasyonu, monomer buharlarının polimerizasyon bölgesine difüze oldukları kütle polimerizasyonudur [1].

2.2 Emülsiyonlar

2.2.1 Genel Bilgi

Emülsiyonlar, birbiriyle karışmayan iki sıvının birbiri içinde dağılmasından oluşmuş, heterojen olmasına rağmen homojen görünen sistemlerdir ve termodinamik açıdan dayanıklı değildirler. Emülsiyonu oluşturan sıvılardan, dağılmış damlacıkları (globülleri) içeren sıvı karışımın iç fazını, diğeri ise, dış fazını (sürekli faz) oluşturmaktadır. Emülsiyonlar farmasötik, kozmetik, tarım ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar [4].

Bir emülsiyon formülasyonunun meydana gelmesi için en az üç bileşene gereksinim vardır. Bunlar, yağ fazı, su fazı ve emülgatördür. Birbiri ile karışmayan iki sıvı mekanik olarak karıştırıldığı zaman her iki fazda da damlalar oluşur. Karıştırma durunca damlalar hemen bir araya gelip kümeleşirler (koalesans) ve iki sıvı birbirinden ayrılır. Bu durumu önlemek, sıvıların birbiri içinde homojen karışmalarını ve dağılmalarını sağlamak üzere emülgatör ilave edilir [4].

Emülsiyon oluşma sürecine emülsifikasyon denir. Bir emülgatör (emülsifikatör, emülsifiyer veya emüljen olarak da bilinir) bir emülsiyonu kararlı kılan, genelde emülgatör özellikli bir maddedir [5]. Emülgatörlerin bu homojen görünümü sağlaması yapılarında ki hem hidrofilik, hem de hidrofobik kısımlarının olmasından ileri gelmektedir. Emülsiyonlarda dağılan fazın damlacık çapı genellikle 0.1 -10 μm arasında değişmekle beraber bu damlacık boyutlarından daha küçük (0.01 μm) veya daha büyük (100 μm) olanları da vardır [6].

2.2.2 Emülsiyonların Ana Bileşenleri

Emülsiyonların gerçekleştirilebilmesi için en az üç bileşene; yağ fazı, sulu faz ve yüzey aktif maddeye gereksinim vardır.

Yağ Faz: Katı ve sıvı yağlar, mumlar, yağ alkol ve asitleri ile bunların esterleri, hidrokarbonları, gliseritleri ve silikonları içeren türevler, emülsiyonlarda yağ fazı olarak kullanılmaktadır.

Sulu Faz: Su ve su ile karışabilen hidrofilik özellikteki maddelerden oluşur.

Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler): Yüzey aktif maddeler, lipofilik karbon zincirleri ve hidrofilik karboksilik asit grupları arasındaki denge dikkate alınarak seçilirler. Griffin tarafından önerilen Hidrofilik Lipofilik Balans (HLB) sistemi yüzey aktif maddelerin seçimi için en yaygın kullanılan yöntemdir. Hangi yüzey aktif maddenin seçileceği, molekülün hidrofil ve lipofil grupları arasındaki dengeyi temsil eden HLB değerlerine bakılarak kararlaştırılabilirse de, gerekli emülgatör konsantrasyonunun bulunması için mutlaka deneysel çalışma gereklidir. Kullanım amacı yağ ve su fazı arasındaki yüzey gerilimini düşürmektir. Aynı

zamanda emülgatör kullanımıyla yüzeyler arası bölgenin reolojik, sterik veya elektrostatik özellikleri düzelterek de emülsiyonun kararlılığını arttırılabilir [7].

2.2.3 Emülsiyonlarda Kararlılık

Emülsiyon sistemlerinde partiküllerin, arayüzeyi küçültmeleri için bir araya gelerek birleşmeleri gerekmektedir. Bu olay sistemdeki enerjilerini azaltmakta olduğundan emülsiyonlar termodinamik açıdan instabil sistemlerdir. Bu nedenle bazı araştırmacılara göre stabil bir emülsiyon, dış faz hacmi başına aynı sayıda dispers faz partikül büyüklüğünü koruyabilmeli ve toplam ara yüzey enerjisi zamanla değişmemelidir [8].

Emülsiyon oluştururken, zamanla ve sıcaklığa bağlı olarak faz ayrışmasına yol açan işlemler meydana gelir ve kararlı bir emülsiyon oluşturmak için iç fazda koalesans olmamalı, krema oluşmamalı ve koku, renk, güzel görünüş ve diğer fiziksel özelliklerini devam ettirebilmelidir [8].

Emülsiyonda karşılaşılabilecek stabilite problemleri:

a) Çökme/Kremalaşma

Bir emülsiyonda iç ile dış faz arasındaki dansite farkından, süspansiyon olmuş partiküller dibeye çökme veya üstte toplanma eğilimi gösterirler ve bu eğilime yer çekimi de etki etmektedir. Yağ/su emülsiyonlarında (dispers faz dispersiyon ortamından daha az yoğun) sedimentasyon hızının negatif olmasından dolayı partiküller üstte toplanarak kremalaşma olayı gözlemlenir. Kremalaşma iç ve dış faz yoğunluklarının birbirine eşit olması durumunda oluşmaz. Çökme olayı ise su/yağ emülsiyonlarında (dispers faz dispersiyon fazından daha yoğun) partiküllerin dibeye çökmesidir. [8].

b) Flokülasyon

İç faz damlacıklarının üç boyutlu kümeler halinde reversibl olarak birleşmesi, bir araya gelmesidir. Ara yüzeyde mekanik koruyucu bir bariyerin bulunmaması halinde damlacıkların agregasyonu ve hızla koalesansı oluşur. Flokülasyonun oluşabilmesi için yüksek iç faz oranı ve yüksek emülgatör konsantrasyonuna

gerek vardır. Kremalaşma ile paralel olarak gelişebilir. Bir agregasyonun tersinir olması partiküller arası etkileşim kuvvetine bağlıdır [8].

c) Koalesans (Biraraya gelme-yığılma):

Emülsiyon parçacıklarının birleşerek büyük damlacıkları oluşturmasına koalesans denir. Emülsifiye olmuş damlacıklar zamanla üst üste yığılarak daha büyük damlacıkları oluştururlar ve sonuçta emülsiyon tamamen fazlarına ayrışır. Bu olay büyük damlacıkların oluşmasını önlemek için elektriksel bariyerlerin yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Floküle olmuş veya olmamış emülsiyonlarda koalesansın önlenmesinde en önemli etken arayüzey bariyerinin mekanik dayanıklılığıdır. Elektriksel etkilerin ihmal edilebileceği, noniyonik yem içeren S/Y veya Y/S tipinde hazırlanmış emülsiyonlarda bu olay özellikle geçerlidir. Koalesans, makromolekül veya katı partikülleri içeren kalın arayüzey filmin oluşumu ile önlenir[9].

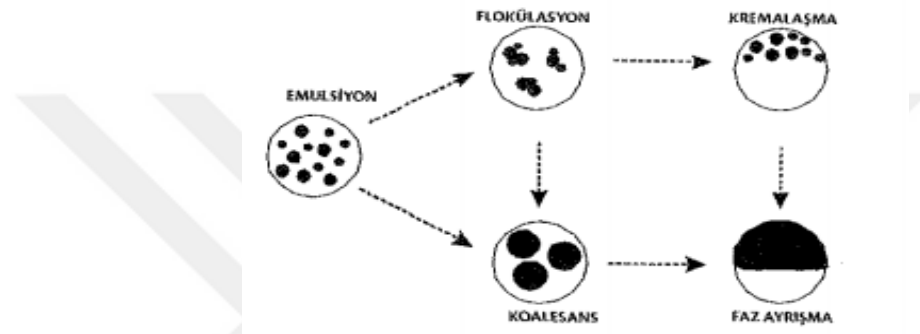
d) Faz ayrılması (Breaking):

Kremalaşma ve faz ayrışması birbirinden farklıdır.Çünkü kremalaşma geridönüşümlü bir olay olduğu halde, faz ayrışması geri dönüşümsüzdür. Kremalaşma da yağ globülleri, emülsifiyanın oluşturduğu koruyucu bir film ile hala çevrilmiş olduğundan krema flokları çalkalama ile kolaylıkla tekrar dağılabilir ve homojen bir karışım elde edilebilir. Damlacıkları çevreleyen film bozulduğu zaman karıştırma ile globüller dağıtılamaz. Faz ayrışması, damlacık büyüklüğüne, dispersiyon ortamının viskozitesine ve faz hacim oranına bağlıdır. Faz hacim oranı, ürünün stabilitesi üzerine ikinci derece etkilidir. Y/S tipi emülsiyonda yağ oranının %74'ten fazla olması durumunda yağ globülleri birleşir ve emülsiyon fazlarına ayrışır. Bu değer kritik nokta olarak tanımlanır[9].

e) Faz dönüşümü (Phase inversion):

Bir emülsiyonun S/Y tipinden Y/S tipine dönmesine veya aksi olaya faz dönüşümü denir. Bu olay, emülsiyonun hazırlanması sırasında iki fazın karıştırılması, ısıtılması ve emülsiyonun soğutulması sırasında

görülebilir. Emülsiyon hazırlandıktan sonra faz dönüşümünün oluşması önemli sorunlara neden olabilir. Faz hacim oranının değişmesi ve bir elektrolit ilavesi faz dönüşümüne neden olabilir. Sodyum stearat ile stabilize edilen bir Y/S emülsiyonuna kalsiyum klorür ilave edildiği zaman kalsiyum stearat oluşur ve emülsiyon S/Y tipine dönüşebilir. Emülsiyon pH'sının zamanla değişmesi faz dönüşümüne neden olabilir. Su ve yağ oranlarının değiştirilmesi ile de faz dönüşümü meydana gelebilir[9].



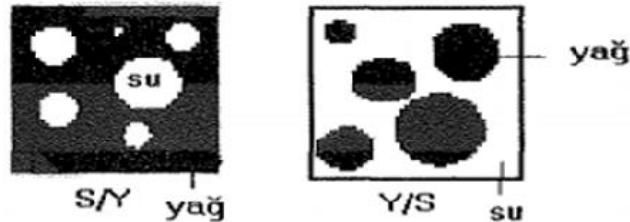
Şekil 2.1 Emülsiyonlarda görülen stabilite problemleri

2.2.4 Emülsiyon Çeşitleri ve Tanınma Yöntemleri

Klasik (makro) ve basit emülsiyonlar fazlarına göre üç sınıfa ayrılır;

*Eğer emülsiyon, yağ damlacıklarını su içinde içeriyorsa Y/S (su içinde yağ) emülsiyonu[6].

* Eğer emülsiyon, su damlacıklarını yağ içinde içeriyorsa S/Y (yağ içinde su) emülsiyonu[6].



Şekil 2.2 Fazlarına göre emülsiyon tipleri

*Emülsiyonların emülsiyonu olarak tanımlanan, S/Y/S veya Y/S/Y olmak üzere iki tipte hazırlanabilen emülsiyonlara **çoklu emülsiyon** denir [9].



Şekil 2.3 Çoklu emülsiyonlar

Tablo 2.3 Emülsiyon türlerinin tanıma yöntemleri

| Özellikler | Yağ/Su | Su/Yağ |
|------------------------------|------------------------|--|
| Renk | Genellikle süt beyazı | Yağın rengi belirler |
| Deride Hissedilme | Başlangıçta yağsız | Yağlı |
| Seyreltme | Su ile seyreltilebilir | Yağ ile seyreltilebilir |
| Elektriksel İletkenlik | İletken | Çok az iletken ya da hiç |
| Boyaların Etkisi | | |
| a)Yağda Çözünen | Globüller boyanır | Dış faz boyanır |
| b)Suda Çözünen | Dış faz boyanır | Globüller boyanır |
| Filtre Kağıdına Damlatılırsa | Su hızla difüze olur | Su ile difüze olmaz, yağ çok yavaş difüze olur |
| UV Işığı Altında | Işık yaymaz | Işık yayar |

Mikroemülsiyonlar

Termodinamik olarak dayanıklı, düşük viskoziteli, saydam, çok küçük damlacık büyüklüğüne sahip (5-140 nm) ve kendiliğinden oluşan sistemlerdir. Genellikle yağ fazı, su fazı, emülgatör (yüzey etkin madde) ve ko-emülgatör olmak üzere dört bileşen içermektedirler. Bunlar kendiliğinden emülsiyon oluşturabilen sistemler olarak tanımlanmaktadır. Bu sistemler yağ ve emülgatörün karıştırılması ile oluşan sistemler olup, emilimi düşük olan etkin maddelerin biyoyararlanımını artırır. Mikroemülsiyonların üstünlükleri arasında, kolayca hazırlanıp uygulanmaları, vücutta kalış sürelerinin uzun olması, ilaç yükleme kapasitelerinin yüksek olması, emülgatör ve ko-emülgatörün etkisiyle hücre permeabilitesini artırmaları ve dolayısı ile emilimi kolaylaştırmaları sayılabilir.

Mikroemülsiyonlar İle klasik (makro) emülsiyonlar arasında farklar görülmektedir[6].

Tablo 2.4 Mikro emülsiyonlar ile klasik (makro) emülsiyonlarının karşılaştırılması

| Özellik | Mikroemülsiyon | Klasik (makro) emülsiyon |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| İç fazın damla büyüklüğü | $< 0,2 \mu\text{m}$ | $0,2 \mu\text{m}- 10 \mu\text{m}$ |
| Görünüş | Saydam | Süt görünümünde |
| Oluşum | Kendiliğinden oluşur | Enerji vermek gerekir |
| Dayanım (Stabilite) | Termodinamik olarak kararlı | Termodinamik olarak dayanıksız |

2.2.5 Emülsiyonların Özellikleri

a) Görünüş:

Emülsiyonların görünüşü; viskoziteleri, akma özellikleri, parlaklıkları, pürüzsüz olmaları, yapıları ve opaklıklarından dolayı değişime uğrayabilir. Görünüşleri ve deriye sürüldüklerinde temas özellikleri; partikül büyüklüğüne, yağlılık oranlarına, viskoziteye, ıslaklığına, kayma ve kuruma özelliğine bağlı olarak değişebilir. Emülsiyonların tipi ve stabilitesi; büyük ölçüde yağ ve su fazının kimyasal ve fiziksel özelliklerine, yağ ve su fazının oranlarına, emülgatör gibi kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonuna, eklenen maddelere, emülsiyon hazırlama yöntemine, sıcaklığa, soğutma hızına ve yöntemine bağlıdır[10]. Emülsiyonların temel rengi beyazdır. Eğer emülsiyon derişik olursa Tyndall etkisi ışığı saçar ve rengin maviye kaymasına neden olur. Eğer yoğun ise, renk sarıya kayar[5].

b) Partikül Büyüklüğü:

Emülsiyonların viskozitesi ve görünüşü; dağıtıcı fazın oranı ve partikül büyüklüğü ile kontrol edilir. Partikül büyüklüğüne bağlı olarak emülsiyonların rengi değişebilmektedir [10].

Tablo 2.5 Emülsiyonlarda partikül büyüklüğü – Renk ilişkisi

| Partikül Büyüklüğü (μm) | Görünüş |
|--------------------------------------|----------------------------|
| > 1 | Beyaz |
| 0,1 - 1 | Mavi - beyaz |
| 0,05 – 0,1 | Janjanlı – yarı transparan |
| < 0,05 | Transparan (Şeffaf) |

Dağıtıcı faz, 0.1 ppm'den küçük ise mikroemülsiyonlar ya da "miseller emülsiyonlar" elde edilir. Emülsiyonların partikül büyüklüğü, genellikle iç fazdaki partiküllerinin çapı ile ifade edilir. Bu partiküller küçük ise "ince emülsiyonlar", büyük ise "kaba emülsiyonlar" olarak tanımlanır. Partikül büyüklüğü birden çok etkene bağlı olarak değişir.

Bu etkenler;

- * Emülgatörlerin kalitesi ve tipi
- * Hazırlanma sırasında yapılan işlem
- * Eklenen yardımcı maddeler

olarak sıralanabilir[10].

c) pH:

Emülsiyonların pH larının bilinmesi tanınmaları için büyük önem taşımaktadır. Sabun tipi emülsiyonlarda genellikle pH-8 ya da biraz daha fazladır. Noniyonik emülgatör içeren emülsiyonların pH'ları 3-10, katyonik emülgatör içeren emülsiyonların pH'ları ise 3-7 arasındadır[10].

d) Viskozite :

Emülsiyonlarda viskozluk, uygun akış özelliği ve istenen stabiliteyi sağlamak için önemli bir parametredir. Dış fazın viskozitesi ile emülsiyonun viskozitesi arasında doğru bir orantı vardır. Hem pratik uygulamada, hem teorik açıdan emülsiyonların viskoziteleri önemli bir özelliktir. Emülsiyonun viskozitesini bilmek raf ömrünün belirlenmesinde önemli bir etkidir ve viskoziteni belirlemesi için partikül büyüklüğü değişiminin bilinmesi gerekmektedir. Viskozitenin zamanla azalması, raf ömrünün kısa olduğunu ve kümeleşmeden dolayı partikül büyüklüğünün arttığını gösterir. Yeni hazırlanmış bir emülsiyonda partiküller floküle olursa, viskozitede hemen artış görülür[10].

2.2.6 Emülsiyon Oluşum Kuramları

Emülsiyonlar çeşitli tipte emülgatörler kullanılarak hazırlandıkları için emülsiyon oluşumunun genel bir kuramı yoktur denilebilir. Stabil bir ürünün başarılması, emülsiyon tiplerinin farklı prensipteki etkisine bağlıdır. Bir kuramın anlamlı olabilmesi için ürünün stabilitesini ve oluşan emülsiyonun tipini açıklayabilmesi gerekir[10].

Emülsiyon oluşum kuramları başlıca 3 grupta toplanabilir :

1. Yüzey film teorisi: Su/yağ ara fazında, bir emülsiyonu oluşturan emülgatör molekülleri adsorplanarak arayüzey filmi oluşturur. Emülgatör molekülleri amfilik moleküller olduğu için hidrofilik kısımları suya, lipofilik kısımları yağa yönelmiş olarak dizilirler. Filmin bir tarafı su, diğer tarafı yağ ile ıslandığından filmin 2 tarafı arasında yüzey gerilim farkı vardır. Yüzey gerilim bu filmin hangi tarafında daha fazla ise film, o tarafa doğru bükülür, o tarafa doğru iç bükey bir durum alır, o tarafta ki sıvıyı çevirir.

Kullanılan emülgatör emülsiyonun tipini belirler. Genel olarak, bir değerli metal sabunları, yağ/su tipi, çok değerli metal sabunları ise su/yağ tipi emülsiyon oluşturur.

Örneğin, bir değerli metal sabunları suda kolayca dağılır, zira sabun ve su arasındaki yüzey gerilimi düşüktür. Oysa yağda kolayca dağılmaz, filmin yağ

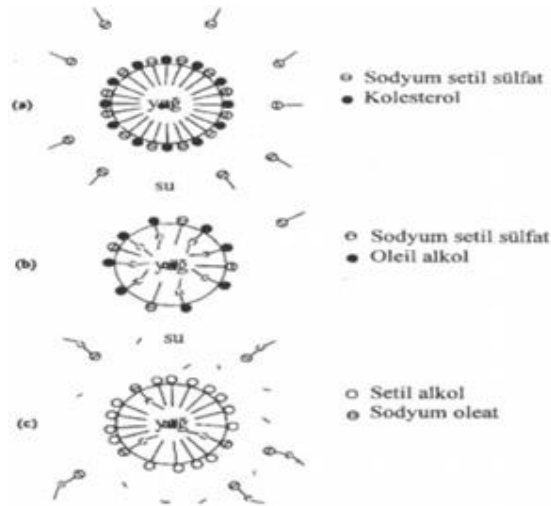
tarafında yüzey gerilimi büyüktür, böylece yüksek yüzey gerilim tarafına doğru bükülme olur. Yani yağ globülleri, su molekülleri tarafından çevrilir ve böylece yağ/su tipi emülsiyon oluşur[8].

2. Yönelmiş Uçlar Teorisi: Bu teori, çok değerli metal sabunlarının bir değerli sabunlardan değişik tipte emülsiyon oluşturma nedenini açıklamaya çalışır.

▪Sabun, arayüzeyde adsorbe olunca moleküller bir film oluşturur. Bu filmi oluşturan molekülün suda çözünen katyon taşıyıcı ucu su tarafına yönelir.

▪Molekülün hangi kısmı büyük ise ve etrafındaki sıvıda çözünürse, adsorplanan misel, o tarafa doğru dış bükey bir hal alır. Örneğin, bu misel tek değerli metal sabunlarında metalin tuz yaptığı kısım, su tarafında çok çözündüğünden dolayı konveks bir şekil alır ve yağ/su tipi emülsiyon oluşturur. Çok değerli sabunlarda ise, molekülde fazla yağ asidi bulunduğundan adsorplanan miselin yağda çözünen ucu, o tarafa çekilir ve misel yağ tarafında konveks bir hal alır ve su/yağ tipi emülsiyon oluşturur.

3. Karışım Yüzey Film Teorisi :



Şekil 2.4 Emülsiyonun yağ-su arayüzeyinde emülgatör karışımlarının gösterilişi

İki emülgatör karışımının oluşturduğu kompleks filmler Şekil 2.4 de gösterilmektedir.

*Hidrofilik özelliği baskın bir emülgatör olan sodyum setil sülfat hidrofilik bir emülgatördür. Kolesterol ise hidrofobik bir emülgatördür yani lipofilik özelliği baskındır. Bu iki emülgatör karışımı, su/yağ karışımına eklendiğinde su-yağ ara fazında adsorplanarak kompleks bir film oluştururlar. Kolesterol ve sodyum setil sülfat, amfifilik moleküllerden oluştukları için arayüzeyde film oluştururken, hidrofilik kısımları suya, lipofilik kısımları da yağa yönelmiş olarak dizilirler. Düzgün ve sıkı dizilişleri sonucu sıkı bir film oluşur. Böylece oluşan emülsiyon stabil bir emülsiyondur.

* Sodyum setil sülfat ve oleil alkol karışımı kullanıldığında oluşan film, sıkı dizilmiş ya da yoğun bir film değildir. Bunun sonucu olarak dayanıksız bir emülsiyon oluşur. Sodyum setil sülfat hidrofilik, oleil alkol ise lipofilik bir emülgatördür. Bu iki emülgatör karışımı, su/yağ karışımına eklendiğinde su-yağ arafazında adsorplanarak kompleks bir film oluşturur. Her iki emülgatörün molekülleri amfifilik özellikte olduğu için arayüzeyde, hidrofilik kısımları suya, lipofilik kısımları ise yağa yönelmiş olarak dizilir ve bir film oluştururlar. Ancak bu diziliş, düzgün, sıkı yani yoğun değildir, gevşektir. Böylece oluşan gevşek film, dayanıksız bir emülsiyon oluşturur.

* Setil alkol, lipofilik ve sodyum oleat ise hidrofilik özellikte birer emülgatördür. Karışımları su-yağ fazına eklendiğinde su-yağ arafazında adsorplanarak kompleks bir film oluştururlar. Her bir emülgatör, amfifilik moleküllerden oluştuğu için hidrofilik kısımları suya, lipofilik kısımları ise yağa yönelenerek arayüzeyde dizilip bir karışım film oluştururlar. Moleküllerin dizilişi sıkıdır fakat oluşan kompleks önemsizdir. Bu nedenle dayanıksız bir emülsiyon oluşur[10].

2.3 Emülsiyon Polimerizasyonu

2.3.1 Genel Bilgi

Emülsiyon polimerizasyonu ilk olarak II. Dünya Savaşı sırasında 1,3-bütadien ve stirenden sentetik kauçuk üretmek için kullanılmıştır. Bu Amerika Birleşik Devletleri'nde sentetik kauçuk sanayisinin başlangıcıydı. Bu dramatik bir başlangıç oldu. Çünkü Japan deniz kuvvetleri savaş için gerekli olan doğal kauçuk kaynaklarına erişimi tehdit etmekteydi. Emülsiyon polimerizasyonunda ki gelişmeler II. Dünya Savaşı sırasında ve sonrasında farklı monomerlerin farklı oranlarda kullanılmasıyla homopolimer veya kopolimer latekslerin birçok çeşidinin üretilmesi sağlandı[11].

Emülsiyon polimerizasyonu, suda çözünmeyen bir monomerin su içinde emülsiyon halinde dağıtılarak polimerleştirilmesidir. İlk sentetik ürünün patenti emülsiyon polimerizasyonu ile 1909 yılında Bayer firması tarafından Almanya'da alınmıştır. Endüstriyel boyuttaki üretim 1940'lı yıllarda stiren-butadien kauçuğu (SBR) üretimi ile önem kazanmıştır. Günümüzde SBR kauçuğu yanı sıra, poliakrilat ve metakrilatlar, polivinilasetat, polivinilklorür gibi çeşitli radikal polimerizasyon ürünleri bu prosesle üretilen polimerlere örnektir [12]. Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin öz suyu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemine örnektir. Kauçuk öz suyunda, poliizopren tanecikleri, su içinde süt gibi kolloidal bir dispersiyon halinde dağılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak genellikle su kullanılır. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcısı olarak suda çözünen bir madde kullanılır. Emülsiyon yapıcı yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Örneğin polimerin molekül ağırlığını denetlemek için zincir transferci olarak hidroperoksit-demir (II) iyonlarının redoks sisteminden yararlanılabilir. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kesri ise suda moleküler halde çözünür.

Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa daha küçük boyutlarda ama çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur [13].

Emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen kolloidal tanecikler genellikle “lateks” olarak adlandırılırlar ve 0.05–5 μm boyutlarında, süspansiyon polimerizasyon ürünlerine göre çok daha küçük partiküller elde edilir. Polimerizasyon yüzey aktif maddeler varlığında oluşturulan miseller içerisinde yürür. Bu nedenle polimerizasyonun kinetiği süspansiyon polimerizasyonununkinden farklıdır.

Polimerizasyonda kullanılan emülgatörler anyonik, katyonik, non-iyonik, amfoterik veya polimerik olabilir. Oluşan miseller karıştırma ile sürekli fazda (genellikle su) eş boyutlu olarak dağıtılır. Reaksiyon ortamındaki aynı yüklü emülgatörlerin birbirlerini itmeleri, lateksin kararlılığını sağlar. Bu tür emülsiyon polimerizasyonunda, suda çözünen iyonik başlatıcılar kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyonu üç aşamadan oluşur;

1.Çekirdeklenme: Misel oluşumu bu basamakta oluşmaktadır. Monomer bu damlaların dışında olup çekirdeklenme sulu fazda başlar. Polaritenin azalmasından dolayı oluşan radikaller misel yapısı içine girerler.

2.Polimerizasyon: Monomer moleküllerinin sulu fazdan misel içine difüzyonuyla polimerizasyon başlar. Bu basamak oldukça yavaş bir basamaktır.

3.Sonlanma: Bütün monomerlerin tamamının kullanılmasıyla misel yapısı içinde uzun zincirli radikaller birleşerek polimerizasyonun sonlanması gerçekleşir. Tüm miseller aynı boyda olduğu için elde edilen mikroküreler de eş boyutludur. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunda tane boyu dağılımı çok dardır.

Tüm bu basamaklar tamamlandıktan sonra içinde ki emülgatörleri uzaklaştırmanın yolu iyon değiştiricileri kullanmaktır [10].

Emülsiyon polimerizasyonunda, elde edilen küreler 1 μm den küçüktür, gözeneksiz, sıkı yapıdadır. 1-50 μm boyutunda monodispers, gözenekli veya gözeneksiz yapıda küre sentezi de gerçekleştirilebilmektedir. Bu tekniğin adı

“şişirilmiş emülsiyon polimerizasyonu” dur.Yöntemin temeli, genellikle emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış bir çekirdek lateksin (seed latex) düşük molekül ağırlıklı bir ajan ile şişirilmesine dayanır.Çekirdek lateksinin çözünürlük parametresine yakın bir organik ajan olmalıdır.Dikkat edilmesi gereken en önemli unsurlardan biri organik ajan ile partikülün şişirilmesi sırasında monodispersitenin korunmasıdır. Şişme işlemi, sulu emülsiyon ortamında yürür. Organik ajan zincirleri açar. Burada partiküller artık kararlı katı yapıda değildir. Bu yapıya monomer ve başlatıcı ilave edilir. Başlatıcının monomerde çözünür yapıda olması gerekir. Böylece polimerizasyon tekrar başlar ve katı polimer elde edilir. Şişirilmiş emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajları, polimerizasyon süresinin daha uzun olması, kullanılan şişirme maddelerinin ürünü kirletmesi, buna bağlı olarak özellikle biyolojik uygulamalarda toksik etki riskinin ortaya çıkması ve işlemin pahalı olmasıdır. Reaksiyon ortamına emülsiyon yapıcı olarak katılan emülgatör olarak adlandırılan maddenin oluşturduğu kısmi kirlilik dışında, diğer polimerizasyon proseslerine göre belirgin bazı üstünlükleri vardır. Emülsiyon polimerizasyonun kütle, çözelti ve süspansiyon proseslerine göre önemli avantajları şunlardır;

- a) Diğer proseslerin hemen hepsinde, genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin (ortalama molekül ağırlığının) azaldığı bilinmektedir.Oysa emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlığına çıkılabilmektedir.
- b) 0-80°C de polimerizasyon yapılabildiği için reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- c) Ortamın viskozitesi blok ve çözelti polimerizasyonuna göre oldukça düşük olup,karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi oldukça kolaydır.
- d) Kütle ve çözelti polimerizasyonlarına göre daha emniyetlidir.
- e) Sürekli üretim kolaydır.Ürünleri, başka bir ayırmaya gerek olmadan doğrudan ya da bir karıştırma işlemi sonunda kullanılabilir.

f) Organik çözücü kullanılmaz. Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkanı sağlar

g) Birçok uygulamada ürün, sentetik lateks olup, doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk, vb. gibi bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.

h) Kaplama, cila, boya için elde edilen polimer dispersiyonları, poli(vinil asetat), poli(vinilpropiyonat), poli(akrilik ester) pıhtılanmadan uygulanabilir.

Dezavantaj olarak, bu polimerizasyon prosesinde diğer proseslerden daha çok katkı maddesi kullanılmasından dolayı kirliliğin fazla olması ve polimerden miseli uzaklaştırmanın zor olması sayılabilir [14].

2.3.2 Emülsiyon Polimerizasyon Türleri

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

2.3.2.1 Klasik (Makro) Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyon sisteminde; sürekli faz olarak su, monomer veya monomer karışımı (suyun içinde az yada çok çözünmüş halde), başlatıcı, emülgatör ve/veya stabilizatör, pH ayarlayıcı (tampon), daha az önemli olarak zincir transfer ajanı ve bazen de çekirdek bir lateks bulunur.

Tipik bir katılma polimerizasyonu olan doymamış monomerlerin polimerizasyonunda başlatıcılar yardımıyla aktif tanecikler (radikaller) oluşur. Bu aktif tanecikler monomerin bağını açarak monomer bağlanır ve böylece yeni aktif merkez meydana gelir. Bu aktif merkez de aynı şekilde monomere katılarak aktif merkeze dönüşür. Aktif merkezlerin türüne göre monomer katma olayı bir noktada durur ya da durdurulur. Bu nedenlerden dolayı katılma polimerizasyonunda reaksiyon başında yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur. Reaksiyon süresince molekül ağırlığı artmaz. Basamaklı polimerizasyonda polimerik aktif merkezler birbirleri ile reaksiyona girebilir, ancak katılma polimerizasyonunda bu durum polimerleşmeyi durdurur.

Katılma polimerizasyonu mekanizmaları serbest radikal, iyonik ve yüksek enerjili mekanizmalardır. Bu mekanizmalar kullanılan başlatıcıya göre karakterize edilebilir ve birbirlerine çok benzeyen başlangıç, ilerleme (çoğalma) ve sonlanma aşamalarından oluşur. Serbest radikal çok kısa ömürlü, yüksek enerjilidir ve ortaklanmamış elektronu bulunur. Katılma polimerizasyonları reaksiyon karışımına ve polimerizasyon prosesine bağlı olarak birkaç saatte gerçekleşir. Katılma polimerizasyonunun aşamaları aşağıda kısaca verilmiştir [16].

Başlama Basamağı:

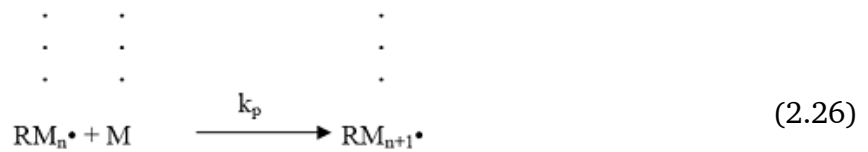
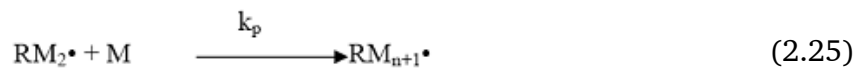
Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktive edilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir:

I: Başlatıcı, R•:Radikal, M: Monomer, RM•: Zincir başlatıcı monomer,
K_i: Başlama hız sabiti, K_p: Çoğalma hız sabiti



Çoğalma Basamağı:

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomere katılır ve polimer zinciri hızla büyür. K_p: Kararlı hal koşulu yaklaşımına göre her basamakta eşit kabul edilir.



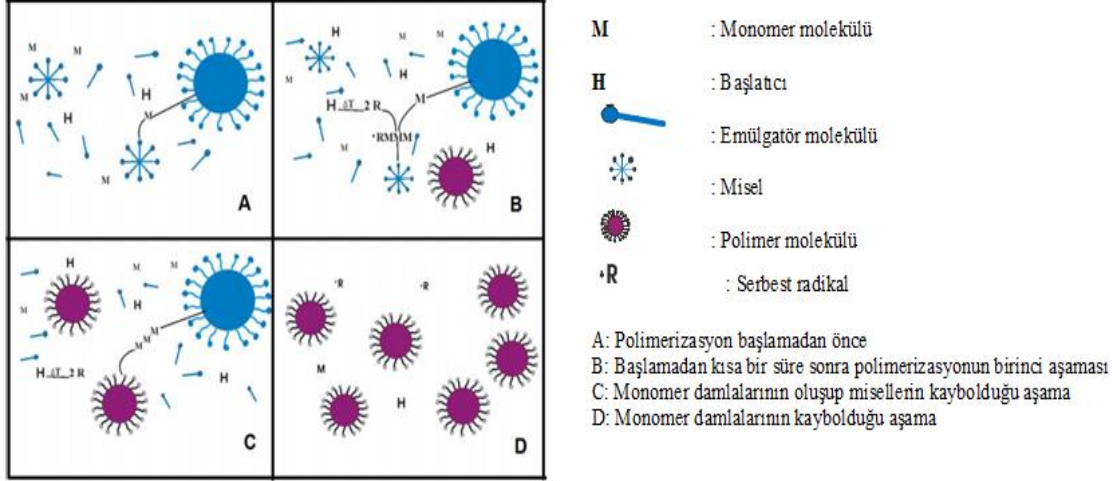
Sonlanma Basamağı:

Aktif polimer zincirinin ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma, “birleşmeyle” veya “orantısız” olabilir [16].

Birleşmeyle sonlanma:



Orantısız sonlanma:



Şekil 2.5 Emülsiyonun polimerizasyon aşamaları

Monomer yüzeyinde adsorplanan emülgatör, stabilizatör etkisi yapmakta ve emülsiyonun bozulmasını engellemektedir. Polimerizasyon başladığında sistemde dağılmış olan monomerler misellere ilerlemekte ve sulu fazdaki monomer konsantrasyonunu çözünürlük düzeyinde tutabilmek için monomer damlacıklardan ayrılıp sulu faza geçmektedirler. Polimer ve monomer içeren miseller büyürken, çözeltideki emülgatör moleküllerini adsorplamaktadırlar. Monomer damlacıklarından difüzyon yoluyla sulu faza geçen monomer molekülleri polimer taneciklerini sürekli beslemekte ve bu süreç monomer konsantrasyonunun sabit kalmasını sağlamaktadır.

Zamanla polimer tanecikleri büyürken monomer molekülleri azalmakta ve polimerizasyon % 50-80 ilerlediğinde monomer molekülleri tükenmektedir. Yani monomer moleküllerinin tamamı polimer taneciklerinin arasına girmiş durumdadır.

Polimerizasyon tanecikleri içinde zincir reaksiyonlarının sona ermesiyle polimerleşme sonlanmaktadır [15].

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

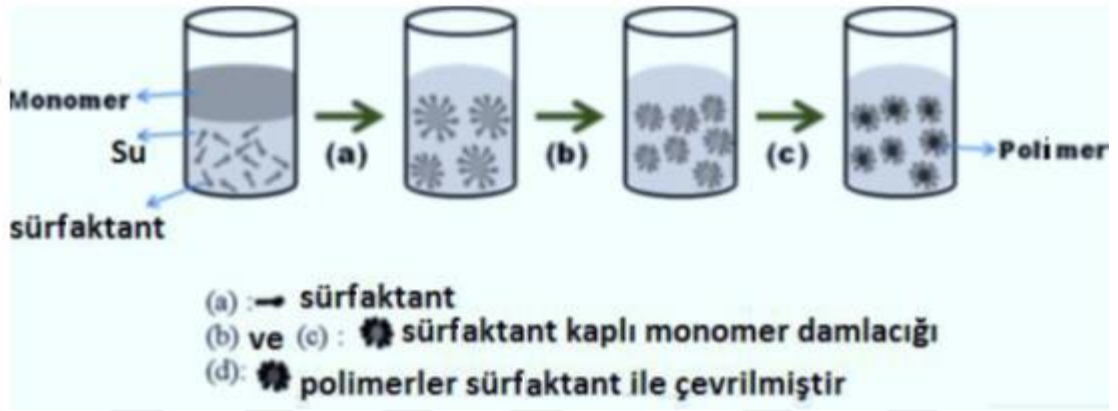
- a) Bütün maddelerin proseslerinin yapıldığı reaktöre eklendiği ve karışımın karıştırılarak polimerizasyon sıcaklığına ısıtıldığı **kesikli proses**,
- b) İçinde düzenli olarak ye da önceden emülsiyonlaştırılmış monomerlerin (bazen başlatıcı ve emülgatörün) sürekli olarak ye da artarak polimerizasyon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

Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu; latekslerin yapıştırıcı, kaplama ve sentetik elastomer v.b. amaçla kullanılan ürünlerinin eldesinde önemli bir prosestir. Bu polimerizasyon işleminin kesikli emülsiyon polimerizasyonundan farkı; monomer, yüzey aktif madde, başlatıcı ve su gibi reaksiyon bileşenlerinin reaksiyon ortamına polimerizasyon süresince sürekli yada belirli aralıklar ile eklenebilmesidir [12].

2.3.2.2 Mini Emülsiyon Polimerizasyonu

Miniemülsiyonlar damlacık boyutu ve emülsiyon kararlılığı bakımından makroemülsiyonlar ve mikroemülsiyonlar arasında yer alır. 50-500 nm arasında değişen eş boyutlu polimerik partiküller elde edilebilmektedir. Miniemülsiyonun konvansiyonel emülsiyon metodundan ayrılan en önemli farkı mini emülsiyonda düşük molekül ağırlıklı yardımcı emülgatörün olması ve homojenizatör gibi emülsiyon edici cihazların kullanılmasıdır. Polimerizasyon çözeltisindeki miniemülsiyon damlacıkları emülsiyon yapıcı madde (SDS) ile yardımcı emülsiyon yapıcı maddenin bileşimi ile elde edilir. Yardımcı emülsiyon yapıcı madde olarak son yıllarda genellikle uzun zincirli alkan (hekzan) veya alkol (hekzadekanol) kullanılmaktadır. Yardımcı emülsiyon yapıcı madde

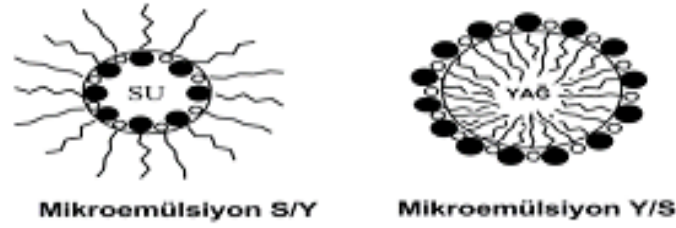
miniemülsiyon polimerizasyonunda iki görev üstlenir. Bunlardan ilki; emülsiyon yapıcı madde ile birleşip monomer-su ara yüzeyini düzenleyerek damlacık yüzeyinde damlacıkların birbirleriyle birleşmelerini engelleyen bir barikat oluşturmak, ikincisi; düşük su çözünürlüğüne sahip olması nedeniyle, değişik boyut ve bileşimdeki damlacıklar arasında denge kurarak, küçük damlacıklardan büyük damlacıklara monomer transferini önlemektedir. Ayrıca emülsiyon polimerizasyonda monomer/süpfektant madde ağırlık oranı, klasik emülsiyonda olan 1/2 değerlerine karşılık mikroemülsiyonda yaklaşık 3/10 civarındadır [17].



Şekil 2.6 Miniemülsiyon polimerizasyon sisteminin şematik gösterimi

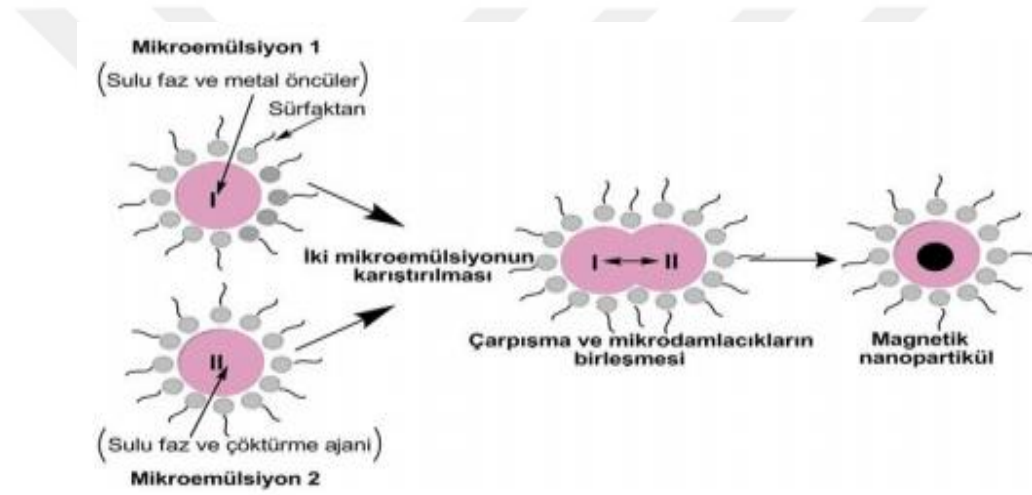
2.3.2.3 Mikro Emülsiyon Polimerizasyonu

Mikroemülsiyon, termodinamik olarak kararlı ve izotropik iki birbirine karışmayan sıvının (örneğin yağ/su) emülgatör molekülünün yüzey gerilimini düşürmesiyle bu sıvıların mikrodomenlerinin stabilliğinin sağlanmasıyla oluşan dispers sistemdir. Mikroemülsiyon yöntemleri normal mikroemülsiyon su da yağ S/Y gibi ve ters mikroemülsiyon yağ da su Y/S gibi olmak üzere iki çeşittir. S/Y mikroemülsiyonunda dış faz yağdır ve amfifilik molekülün hidrofilik kısımları iç faza (su fazı) yönelir ve hidrofobik kısımları ise dış faza (yağ fazı) yönelmiş olur.



Şekil 2.7 S/Y, Y/S mikroemülsiyonları

Yağ da su mikroemülsiyonu eş boyutlu manyetik nanopartiküller sentezlemekte oldukça kullanılan bir yöntemdir.



Şekil 2.8 Mikroemülsiyon yönteminin aşamaları.

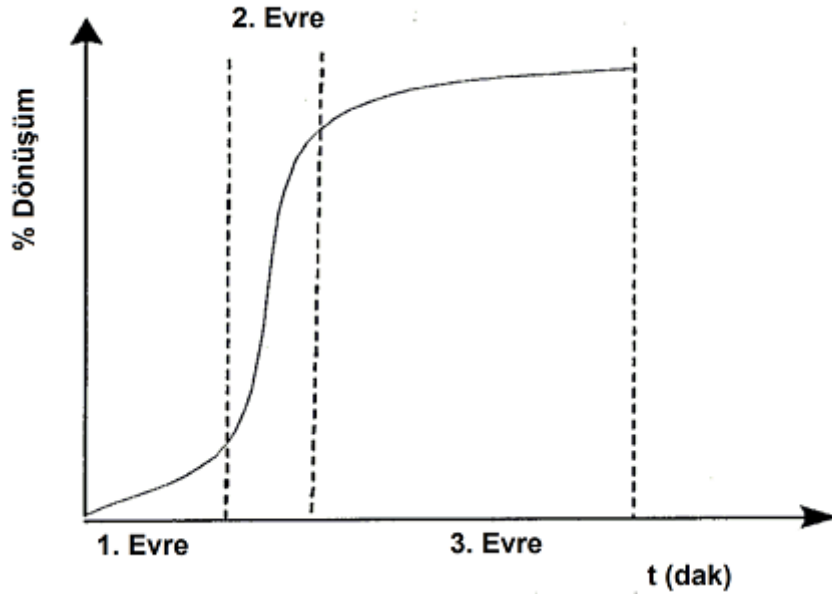
Bunun için istenilen reaktanları içeren iki mikroemülsiyon karıştırılır, mikrodamlacıklar çarpışır, birleşir ve tekrar kırılır. Sonunda misellerin içinde bir çökelti oluşturulur. Son adım olarak aseton ve ya etanol gibi bir solventin eklenmesiyle çökelti süzülerek ya da filtre edilerek ekstrakte edilir[18].

2.3.2.4 Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerler ışık ve elektron mikroskoplarında kalibrasyon standartı olarak, kolloidlerin adsorpsiyon gibi davranışlarının açıklanmasında, filtrelerin ve biyolojik membranların porluk tayini olmak üzere pek çok alanda kullanılabilmektedirler. Ancak elde edilen bu

polimerlerin kullanımında istenen boyutta parçacık üretilebilmek için özel bir işlem gerektirmesi, parçacığın saflaştırılması, emülgatörün ortamdan uzaklaştırılması gibi birçok zorluk söz konusudur. Bazı monomerler emülgatörsüz de polimerleştirilebilirler ve elde edilen kolloidaller monodispers, temiz yüzeyle ve kararlı haldedirler. Emülgatör kullanılmaması çevresel açıdan avantajlı, endüstriyel açıdan pratik ve ekonomiktir. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyonun yürüme mekanizması klasik emülsiyon polimerizasyon mekanizmasından biraz daha farklı bir şekilde gerçekleşmektedir. Emülsiyon polimerizasyonundaki

1. Evre, parçacık oluşumu yavaş gerçekleştiğinden daha uzun sürmektedir.
2. Evre daha kısadır ve birden yüksek dönüşümlere (% 80) ulaşmaktadır [15].



Şekil 2.9 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu aşamaları.

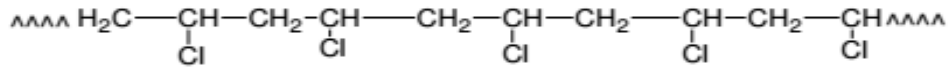
2.3.2.5 Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonunda bir yağ-su (oil-in-water) emülgatörü kullanılır. Sürekli bir su ortamı içinde suda karışmayan bir monomerin emülsiyonlaştırılması ile ve suda polimer partiküllerinin kolloidal dağılmasını sağlama için yağda veya suda çözünen bir başlatıcı kullanılarak

polimerleştirilmeden oluşur. Ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu bir su-yağ (water-in-oil) emülgatörü kullanılarak sürekli bir yağ ortamında genellikle sulu çözelti içinde, bir suda karışabilir monomerin emülsiyonlaştırılması ve yağ içinde suda şişen polimer partiküllerinin koloidal dağılımını elde etmek için bir yağda çözünür bir başlatıcı kullanarak polimerleştirilmesi olayıdır. Ters emülsiyon polimerizasyonunun amaçlarından biri lateksin inversiyonu ile suda şişen polimer partiküllerinin sulu faza hızla transfer edilmesidir [10].

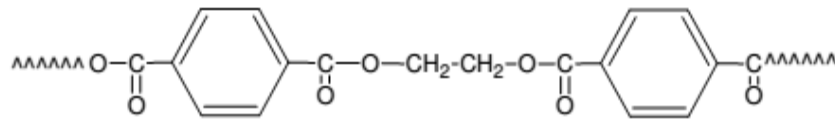
2.3.3 Kopolimerizasyon

Aynı monomer birimlerinin birbirlerine bağlanması ile oluşan polimere **homopolimer** denir. Örneğin polietilen, polistiren, polivinil klorür (PVC), polimerleri birer homopolimerdirler [20].



Şekil 2.10 Poli(vinil klorür) (PVC) homopolimer

İki veya daha çok monomerden meydana gelen yani yinelenen birimi birden fazla olan polimere **kopolimer** denir. Kopolimer iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Üç farklı monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşan polimere ise **terpolimer** denir. Etilen glikol ve tereftalik asit reaksiyonunda oluşan poli(etilenglikol tereftalat) polimeri bir kopolimeridir [20].



Şekil 2.11 Poli(etilen glikol tereftalat) kopolimeri

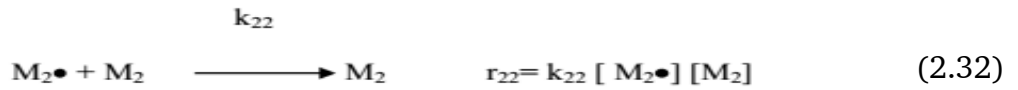
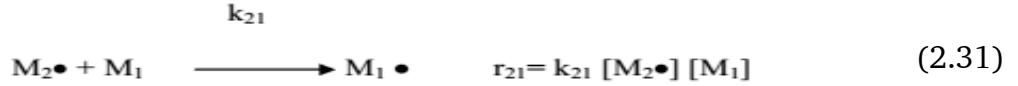
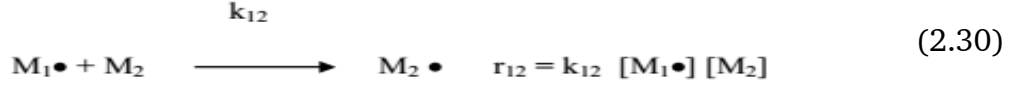
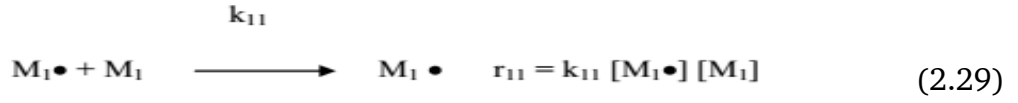
İki ayrı maddenin karışımından yapılan ürünler bazen kendini oluşturan maddelerden yapılan ürünlere göre daha iyi özellikler taşıyabilirler. Örneğin; bazı metal alaşımları , alaşımı oluşturan saf metallere göre üstün mekaniksel özelliklere sahiptirler. Ancak metallerde başarıyla uygulanan bu yöntem polimerler de iyi sonuç vermez. İki veya daha fazla farklı homopolimerin fiziksel karışımıyla, özellikleri gelişmiş bir polimer elde etmek her zaman olası değildir. Buna karşın bir polimer zinciri boyunca farklı monomer birimlerinin birlikte yer alması , polimerin bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellikler kazandırabilir. Bir ana polimer zinciri üzerinde farklı birimlerin yer alması kopolimerizasyon tepkimeleriyle sağlanır [19].

Endüstride, polimerik maddelere kopolimerizasyon reaksiyoları ile istenilen özellikler katılarak kullanılabilirler. Herhangi bir polimer sert, kırılğan ve düşük darbe dirençli ise bu polimerin monomeri ile uygun başka bir monomer kopolimerizasyona uğratarak daha dayanıklı ve istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kopolimer meydana getirilebilir. Örneğin Stiren sert bir malzemedir, eğer stiren butadien ile bir kopolimerleşme reaksiyonuna sokulursa elde edilen ürünün elastikiyeti artmış olacaktır. Kopolimerizasyonun en önemli amacı budur.Kopolimerlerin bir başka üstünlüğü de kopolimeri oluşturan bileşenlerden birinin miktarını azaltmak veya arttırmak ile istenilen mekanik ve termal özelliğe sahip olan plastiklerin elde edilmesidir [14].

2.3.3.1 Kopolimerizasyon Mekanizması ve Eşitlikleri

Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktifliklerinin monomerden, monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır. $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ radikalleri aşağıdaki dört farklı şekilde reaksiyon verebilir[14].

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



k: büyüme reaksiyonlarının hız sabitleri (k_{11} ve k_{22} kendi kendine büyüme için hız sabitleri, k_{12} ve k_{21} karşılıklı büyüme için hız sabitleridir.)

Kararlı hâl yaklaşımına göre bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olduğu kabul edilir[21].

$$r_{21} = r_{12} \quad (2.33)$$

$$k_{21} [M_2\bullet] [M_1] = k_{12} [M_1\bullet] [M_2] \quad (2.34)$$

M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için;

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_{11} [R_1\bullet] [M_1] - k_{21} [R_2\bullet] [M_1] \quad (2.35)$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -k_{12} [R_1\bullet] [M_2] - k_{22} [R_2\bullet] [M_2] \quad (2.36)$$

$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$; t anında zincire eklenen farklı monomerlerin zincire bağlanma oranı

r_1 ve r_2 ; 1. ve 2. monomerlerin reaktivlik oranlarıdır

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{121}}; r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.37)$$

*Monomerlerin harcanma hızları taraf tarafa bölündüğünde ve yapılan çalışmalar sonucu kopolimerleşme eşitliği şöyle gösterilmiştir;

$$d[M_1] = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]^2 + [M_2][M_1]}{r_2[M_1]^2 + [M_2][M_1]} \quad (2.38)$$

- $r_1 > 1$ ise, $M_1\cdot$ tercihen M_1 monomerine katılır.
- $r_1 < 1$ ise, $M_1\cdot$, M_1 yerine M_2 monomerine katılmayı tercih eder. r_1 değerinin sıfır olması M_1 monomerinin homopolimerizasyonu gerçekleştiremeyeceğini belirtmektedir.
- $r_1 \times r_2 = 1$ ise, büyümekte olan $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ radikal türleri iki monomerden herhangi birini veya diğerini reaksiyona sokmak için aynı ilgiyi gösterir. Bu yüzden M_1 ve M_2 monomerleri zincire rastgele olarak dizilirler. Bu duruma “*ideal kopolimerizasyon*” denmektedir. Ne yazık ki $(r_1 \times r_2)$ genelde birden küçüktür.
- $r_1 = r_2 = 0$ durumundaysa büyümekte olan $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ radikali kendisi dışındaki monomeri reaksiyona sokmak eğilimindedir. Bu nedenle kopolimerizasyon zincirinde M_1 ve M_2 monomerleri seçenekli olarak yerleşir.
- $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise blok kopolimerizasyon meydana gelir.

Terpolimerler için bu durum daha karmaşıktır. Eğer kopolimerizasyonun tamamen kontrol altında olması isteniyorsa, r_1 ve r_2 değerlerinin bilinmesi gerekir. Çünkü bu faktörler kopolimerin bileşimini kontrol etmektedir. Komonomer besleme bileşimine karşı anlık kopolimer bileşimi grafikte çizilerek, deneme yanılma yöntemi ile r_1 ve r_2 bulunabilir. Bu amaçla; Fineman ve Ross

çeşitli çalışmalardan sonra şu metodu önermişlerdir: eğer f_1 ve f_2 beslemedeki M_1 ve M_2 monomerlerinin kesirleri olarak ve F_1 ve F_2 'yi belirli bir zamanda kopolimerdeki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirleri olarak tanımlarsak, tanımlama şu şekli alır:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (2.39)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (2.40)$$

Ayrıca;

$$f = f_1 / f_2 \text{ ve } F = F_1 / F_2 \quad (2.41)$$

Eşitlik 2.39, 2.40 ve 2.41'in birleştirilmesiyle $f(1-F) / F = r_2 - (f^2 / F) r_1$ eşitliği elde edilir. Böylece deneysel incelemeler sonucu reaktiflik oranları bulunabilir veya reaktiflik oranları bilinen monomerlerin oluşturduğu kopolimerin yapısındaki monomerlerin mol kesirleri hesaplanabilir.

Monomer-radikal reaksiyonları rezonans, sterik ve polarlık etkilerine bağlıdır ve çok karmaşıktır. Bununla birlikte, daha kopolimerleşmemiş komonomer çiftleri için monomer reaktiflik oranlarının bilinmesi arzu edilmektedir. Alfrey ve Price bu amaç için Q-e parametrelerini geliştirmişlerdir [10]. $M_1\bullet$ radikali – M_2 monomeri için aşağıdaki hız sabiti denklemi yazılmıştır;

P_1 : radikalin genel reaktiflik ölçümü, Q_2 : monomerin genel reaktiflik ölçümü, e_1 : radikalin polarlığı, e_2 : monomerin polarlığı

$$k_{12} = P_1 Q_2^{e_1 \cdot e_2} \quad (2.41)$$

P ve Q değerleri monomer ve radikalde ki rezonans yapılarını tanımlamaktadır[10]. Aynı e değeri hem monomere hem de radikale uygulanırsa; k_{11} , k_{22} ve k_{21} için eşitlik 2.41 kullanılabilir. Bu durumda ilgili eşitlikler aşağıdaki reaktiflik oranlarını elde etmek için birleştirilebilir.

$$r_1 = Q_1 / Q_2 e^{[-e_1 (e_1 - e_2)]} \quad (2.43)$$

$$r_2 = Q_2 / Q_1 e^{[-e_2 (e_2 - e_1)]} \quad (2.44)$$

Q-e parametreleri monomer reaktifliklerinin hesaplanması adına yarı deneysel bir yöntemdir. Bu metodun uygulanması ile monomer reaktivitesi genel olarak rezonans yapısını açıklayan Q parametresine ve polarlık faktörünü tanımlayan e faktörüne ayrılır.

2.3.4 Başlatıcılar

Emülsiyon polimerizasyonlarının oluşması için radikallerin olması gerekmektedir. Bu polimerizasyonlarda başlatıcının görevi, serbest radikalleri oluşturup polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmaktır. Sürekli faz olarak suyun kullanıldığı emülsiyon polimerizasyonlarında suda çözünür, serbest radikal oluşturan başlatıcıların kullanımı yağda-çözünür türdekilere göre daha fazladır. Başlatıcılar, serbest radikal oluşumunu hızlandıran başka bir molekül olmaksızın ısısal olarak parçalanarak serbest radikalleri oluşturanlar ve elektron transfer mekanizmasına göre serbest radikal üreten ve redoks bileşenleri gibi en az iki tip molekülle serbest radikal oluşturan başlatıcı sistemleri olmak üzere belli başlı iki grupta sınıflandırılırlar.

Hidrojen peroksit (H_2O_2), organik peroksitler (benzoil peroksit), persülfatlar (amonyum persülfat, $(NH_4)_2S_2O_8$; potasyum persülfat, $K_2S_2O_8$ ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikaller oluşturabilmektedirler. Peroksidisülfat tuzları da bu amaçla kullanılmaktadır [22]. Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözünen, serbest radikal üretici başlatıcılardan peroksit ve persülfatlar en çok tercih edilenlerdendir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar Tablo 2.6 'da toplu olarak verilmiştir [14].

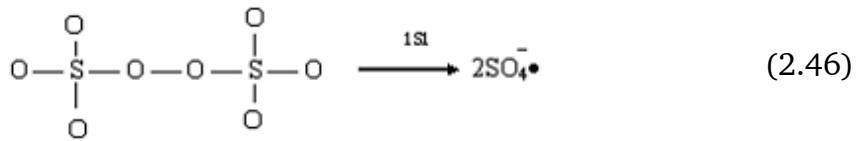
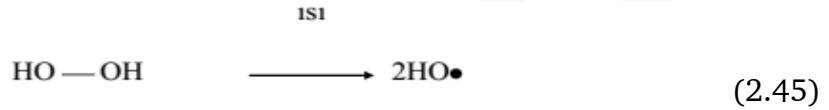
Tablo 2.6 Radikal polimerizasyon başlatıcıları

| Başlatıcı | Kimyasal Yapı | Reaksiyon Sıcaklığı (°C) |
|-----------------------|--|---------------------------|
| Hidrojen peroksit | H ₂ O ₂ | 40 – 60 |
| Amonyum persülfat | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 40 – 70 |
| Potasyum persülfat | K ₂ S ₂ O ₈ | 40 – 70 |
| Azoizobutironitril | (CH ₃) ₂ CNN ₂ CN(CH ₃) ₂ | 50 – 70 |
| Kumen hidroperoksit | C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ COOH | 50 – 120 |
| t-Bütil hidroperoksit | (CH ₃) ₃ COOH | 60 – 80 |

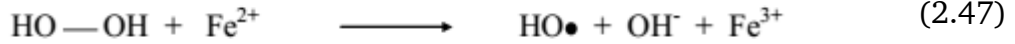
Serbest radikalin üretimi için iki yol vardır:

- 1) Başlatıcının termal olarak parçalanması
- 2) Bir redoks sisteminde serbest radikal oluşması

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

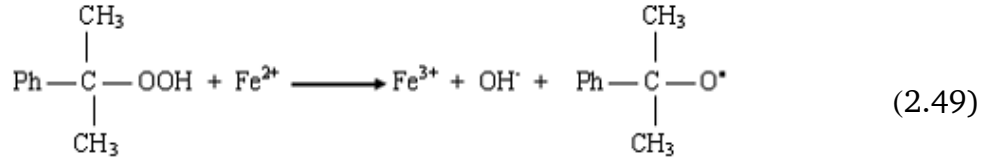
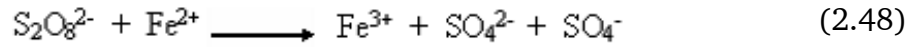


Peroksit bileşikleri kuvvetli yükseltgen maddelerdir ve indirgen maddeler yanında parçalanmaları arttırılabilir. Bu tür redoks sistemlerinin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılması ile emülsiyon uygulamalarında önemli gelişmeler sağlanmıştır.



Emülsiyon polimerizasyonunda en sık kullanılan redoks sistemleri, persülfat - demir (II), kumen hidroperoksit - demir II çözeltileridir.

Ph: Fenil Grubu



Persülfatların belirli bir sıcaklıktaki bozunma hızları, aktivatör gibi davranan belirli indirgen maddeler ya da az miktarda çok değerlikli metal tuzlarının eklenmesiyle arttırılabilir. Redoks sistemlerinin ilk indirgeme bileşikleri düşük sülfüroksiasit tuzlarıdır. Bunlara örnek olarak sodyum bisülfid (NaHSO_3) ya da sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), sodyum sülfoksilat ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gösterilebilir. Ferrosülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) veya ferro amonyum sülfat ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gibi demir tuzları en yaygın kullanılan aktifleştiricilerdir. Bu bileşiklerin varlığında persülfid anyonlarının dissosiasyonu için gereken aktivasyon enerjisi 140 kJ/mol'den 50 kJ/mol'e düşer. Bu termal olarak aktifleştirilmiş ayırma sistemlerinin başlatıcıları ile kimyasal olarak aktifleştirilmiş redoks sistemlerinin başlatıcıları arasında belirgin bir farkı göstermektedir.

Redoks başlatıcıların persülfat ve indirgeme bileşenleri ayrı ayrı sülfat ve sülfonat son grupları oluştururlar. Son grupların yapısı, polimer emülsiyonlarının kararlılığı, suya karşı duyarlılığı ve koroziyifliği üzerinde etkilidir [10].

2.3.5 Monomerler

Monomerler, emülsiyon polimerizasyon sistemlerinin en önemli bileşenidir. Çoğunlukla bu sistemle polimerleştirilen organik monomerler, stiren, bütadien, vinil asetat, akrilik ve metakrilik asit, ve özellikle bunların etil akrilat, bütül akrilat ve metakrilatları gibi organik esterleri, etilen, akrilo nitril ve vinil klorür olarak sıralanabilir. Bu sistemde, özellikle birden fazla monomer kullanarak polimer üretmek çok yaygındır [24].

Emülsiyon polimerizasyonunun sınıflandırılması monomerlerin doğasına göre yapılır ve farklı suda çözünürlük verileri esas alınır [23].

Monomerler emülsiyon polimerizasyonunda üç gruba ayrılır:

- 1) İlk grup akrilonitril gibi suda çözünürlüğü yüksek olan (%8) monomerleri içerir. Suda çözünen peroksit başlatıcı varlığında polimer oluşumu monomer ve peroksitten oluşan sulu çözelti içinde başlar (işlem, kısmen emülsiyon yapıcı maddelerin oluşturduğu miseller içinde gerçekleşiyorsa, hız düşük olur). Polimerizasyon, kararlılığı yüzey aktif maddelerle sağlanan, polimer radikalleri ve sulu çözültiden çöktürülen makromoleküllerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde sürdürülür (polimerin su içinde çözünmemesinden dolayı düşük polimerizasyon derecesindedir).
- 2) İkinci grup, metil metakrilat ve diğer akrilatlar gibi sudaki çözünürlükleri % 1-3 olan monomerleri içerir. Polimerizasyon, miseller ya da sulu faz içindeki moleküllerle başlar ve sulu çözültiden çöktürülen makromolekül yığınları ve misellerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde devam eder.
- 3) Üçüncü grup ise, bütadien, izopren, stiren, vinil klorür ve viniliden klorür gibi neredeyse suda hiç çözünmeyen monomerleri içerir. Kullanılan başlatıcının niteliğine bakılmaksızın, polimerizasyon emülsiyon yapıcı maddelerin oluşturduğu miseller içinde başlar ve misellerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde devam eder [22].

Monomerin suda ki çözünürlüğü veya su ile reaktivitesi de emülsiyon sistemi içerisinde polimerize olabilirliği açısından önemli bir özelliğidir. Genellikle suda çözünebilen monomerler emülsiyon mekanizmasıyla iyi polimerleşmezler. Bunun sebebi suda çokça çözünebilen monomerlerin emülsiyon sisteminde misellerin içi yerine daha çok sulu fazda polimerleşmeyi tercih etmesidir [10].

Tablo 2.7 Monomerlere göre tercih edilen emülgatörler ve başlatıcılar

| Monomer | Emülgatör Tipi (Tercih Edilen) | Başlatıcı Sistem (Tercih Edilen) |
|--------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Akrilonitril | a | HP, OP, PS |
| Butadien | ys | RS, PS |
| Alkilakrilatlar | a | OP, PS |
| Alkilmetakrilatlar | a, n | PS |
| Stiren | aas, ys, , k | HP, OP, PS, RS |
| Vinil asetat | as, aas, kk, n | HP, OP, PS |

a : anyonik emülgatörler

aas : alkilarensülfonatlar

as : alkil sülfat veya sülfonatlar

k : katyonik emülgatörler

kk : koruyucu kolloidler

ys : yağ asidi sabunları

HP : Hidrojen peroksit

OP : Organik peroksit

PS : Peroksidisülfatlar

RS : Redoks sistemleri

n : nonyonik emülgatörler

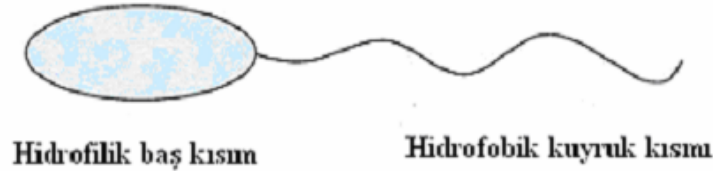
2.3.6 Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler)

Polimerizasyonu etkilediği için emülgatör seçimi, emülsiyon polimerizasyonunda büyük önem taşır. Emülgatör, öncelikle monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyonun oluşmasını sağlamalıdır. Daha sonra, oluşan polimer taneleriyle (monomer-polimer karışımı) kararlı bir emülsiyon oluşturmalıdır. Bunun dışında, başlatıcının bozunma (parçalanma) reaksiyonunu, dolayısıyla polimerizasyonun başlama ve ilerleme reaksiyonunu ters yönde etkilememelidir. Emülgatör, polimerizasyon sonunda diğer katkı maddeleriyle birlikte lateks içinde kalacağından, ürünün özelliklerini bozmamalıdır.

Emülgatör hidrofobik segmentlerin çok olması durumunda suda çözülmez, bununla beraber küçük hidrofobik yapılarda yüzey aktif madde çözülür ama hidrofobik blok ile sulu faz arasındaki temas, su-su temasından aktiflik olarak daha az uygundur. Moleküler çözeltilere alternatif çözeltilerde sistem serbest enerjisini düşürür.

Emülgatör miktarı son lateks partikülünün ortalama boyutu üzerinde etkilidir. Emülgatörün büyük bir miktarı küçük polimer partikülleri üretir. Partikül boyutunu azaltmak ve lateks viskozitesini arttırmak için emülgatörlerin miktarını arttırmak gereklidir. Ağırlıkça % 0.05–2.00 konsantrasyonlu anyonik ve non-iyonik emülgatörler vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonu için uygundur ve bu konsantrasyonlar, monomerin ağırlıkça % 0.1- 4.0 olduğu bileşimler için kullanılır.

Emülgatörün adsorpsiyonu; sistemdeki ara yüzeylerin bir veya birçoğunun stabilizasyonu ve/veya sistemin ikili gerilimlerinin bir veya birçoğunun azalması için yol gösterir. Emülgatör molekülü uzun zincirli bir bileşiğin küçük yağ-çözünür bir “baş” ve büyük su-çözünür bir “kuyruk” kısmını içerir [25].



Şekil 2.12 Emülgatörün genel görünümü

Emülgatörlerin altı temel karakteristiğe sahip olmaları gerekir:

- 1) Çözünürlük: Emülgatör, sistemin en azından bir fazında çözünmelidir.
- 2) Amfipatik (Amphipathic) yapı: Emülgatör molekülleri birbirine zıt çözünme eğilimi gösteren gruplardan oluşur.
- 3) Ara yüzeyde yerleşme: Emülgatör molekülleri ya da iyonları ara yüzeyde yönlendirilmiş tabakalar oluştururlar.

4) Ara yüzeyde adsorpsiyon: Ara yüzeydeki bir emülgatörün denge konsantrasyonu, ana çözeltideki konsantrasyondan daha büyüktür. Dolayısıyla artan konsantrasyonlarında yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler.

5) Misel oluşumu: Emülgatörlerin ana çözeltideki konsantrasyonunu her bir çözücü-çözünen sisteminin temel karakteristiği olan limit değeri aştığında, misel olarak adlandırılan molekül ya da iyon kümelerini oluşturur.

6) Isıtma, emülsiyonlaştırma, çözünürleştirme, dağıtma gibi fonksiyonel özellikleri göstermelidir [25].

Emülgatörler, elektrik yüklerine göre dört ana gruba ayrılırlar:

1- Anyonik Emülgatörler :

Hidrofilik kısmı anyon olan “anyonik emülgatörler”: hidrofilik kısım negatif yüklenmiş polar bir gruptur ve bunlar; $-(SO_3)^-$, $-(OSO_3)^-$, $-(OCH_2-CH_2)_n-SO_3^-$, $-OPO_3^{2-}$ gibidir. Molekülün hidrofobik kısmı, $C_{12}-C_{24}$ den oluşan alkil ya da aril grupları olabilir. Sodyum lauril (dodesil) sülfat, $[C_{12}H_{25}OSO_3-Na^+]$ ve sodyum dodesilbenzen sülfonat, $[C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na^+]$, en çok kullanılan anyonik emülgatörlerdir.

Genel olarak;

*Karboksilli asit ve tuzları

*Sülfonik asit ve tuzları

*Sülfirik asit esterleri ve tuzları

*Fosfat esterleri ve tuzları kullanılır.

2-Non-iyonik Emülgatörler:

Hidrofilik kısmı noniyonik olan “noniyonik emülgatörler”: sulu ortamda çözündükleri veya dağıldıkları zaman yüklü tanecik oluşturmayan emülgatörlerdir. İyonize olmayan ve çok sayıda oksijen, azot ve kükürt atomları bulunan bir uç grup içerirler. Noniyonik emülgatörler sıvı ve katı vakslardır.

*Polioksietilen katkıları: Etoksillenmiş alkil fenoller

Etoksillenmiş alifatik alkoller

Etoksillenmiş gliserin esterler

Etoksillenmiş poliol esterleri

Etoksillenmiş yağ asitleri

*Yağ asit amidleri

*Alkilen oksit blok kopolimerleri kullanılır.

3-Katyonik Emülgatörler:

Hidrofilik kısmı katyon olan “katyonik emülgatörler”: hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Hidrofilik özellikleri azot atomundan, hidrofobik özellikleri ise azota bağlı hidrofobik gruptan kaynaklanır.

*Alifatik mono, di ve poli aminler

*Amin oksitler ve süstitüe aminler

*Kuarterner amonyum tuzları kullanılır.

4-Amfoterik Emülgatörler:

Hidrofilik işlevinin pH'a bağlı olduğu “amfoterik emülgatörler”: hem anyonik hem katyonik grupları içerirler. Amfoteriklerin en temel özelliği çözündükleri çözeltinin pH'sına bağlı olmalarıdır. Asidik çözeltilerde molekül pozitif yüklenir ve katyonik emülgatör gibi davranırken; bazik çözeltilerde negatif yüklenip anyonikler gibi davranır. İki iyonik grubun da eşit olduğu (eşit iyonize olduğu) belli pH değeri çözeltinin izoelektrik noktası olarak tanımlanır. Amfoterik emülgatörler, bazen zwitter iyonlara karşılık gelirler. Genellikle bu tür emülgatörler, alkil amino veya alkil imino propiyonik asitlerdir.

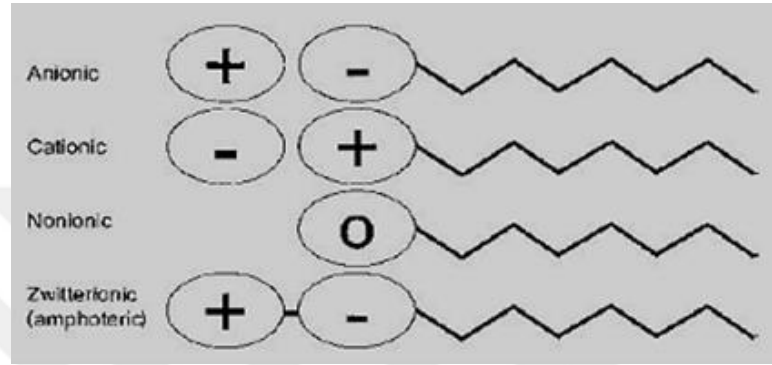
Aynı molekül üzerinde;

* amino ve karboksil grupları

* amino ve sülfirik ester grupları

* amino ve alkan sülfonik asit

* amino ve aromatik sülfonik asit kullanılır [12] [22].



Şekil 2.13 Değişik tipteki emülgatörlerin şematik gösterilmesi

Emülsiyon polimerizasyonunda genelde non iyonik ve anyonik-non iyonik emülgatörler tercih edilmektedir. Bu emülgatörlerin kullanımındaki en önemli amaç dispersitenin düşürülmesidir. Anyonik emülgatörler reaksiyonu hızlandırıcı etkiye sahiptir ve bu etki emülgatörün hidrofobik kısmının uzunluğu ile artar. Ayrıca anyonik emülgatörlerin lateks partiküllerin sayısını arttırdığı bulunmuştur. Bu etkiler emülgatör ile sulu fazda büyüyen ve negatif olarak yüklenen oligomerik vinil asetat radikalleri arasındaki iyonik etkiden kaynaklanmaktadır. Noniyonik emülgatörler polimere kararlılık ve donma-erime kararlılığı ve elektrolitlere karşı direnç verir. Noniyonik-anyonik emülgatörlerin kullanılmasının sebebi iki tür emülgatörün ihtiyaç duyulan özelliklerinin tek bir emülgatör karışımında toplamak ve bu emülgatörlerin nihai ürünün (lateks) özellikleri üzerine olan olumlu etkilerini arttırmak olabilir [10].

Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonundaki temel görevleri, misellerin üretimi, monomer damlacıklarının ve kararlı son ürüne giden büyüyen polimer taneciklerinin kararlılıklarının sağlanmasıdır. Birinci görevleri miselleri meydana getirmektir. Emülgatör molekülleri, sulu çözeltilerinde belli bir konsantrasyonun üzerinde bulduklarında, hidrofobik hidrokarbon zincirleri içeriye doğru yönlenecek ve hidrofilik grubun sulu ortamda temasını sürdürmesi açısından bu gruplar dışarıda kalacak şekilde kümeleşirler. Bu kümelere "**misel**" adı verilir. Misellerin oluşması ve bu biçimlerinin korunabilmesi için çözelti içindeki emülgatör konsantrasyonunun belli bir değerde olması gerekir ve bu değer "**kritik misel konsantrasyonu**" (**CMC**) olarak tanımlanmaktadır. Miseller monomerlerin çözünmesini ve içlerinde, polimer taneciklerin oluşması için başlama ve erken çoğalma basamaklarının gerçekleşmesini sağlarlar. Aynı zamanda, monomerlerin emülsiyeye olmasına, polimerizasyon sırasında ve polimerizasyon tamamlandıktan sonra oluşmuş polimer taneciklerinin kararlılığının sağlanmasına yardımcı olurlar. Bunların dışında başlama reaksiyonlarında katalizör, polimer tanecikleri içinde atık emülgatörlerin kimyasal bağlar oluşturmasını engelleyici veya transfer ajanı olarak davranırlar [22].

2.3.6.1 HLB Ölçeği ve Uygun Emülgatörün Seçimi

Hidrofil-lipofil denge ifadesi yüzey aktif maddelerin yağ ve su fazları içerisindeki etkileşimini açıklamak için kullanılır. Maddenin su severliğini ya da yağ severliğini belirlemek için yüzey aktif maddenin hidrofilik ve lipofilik kısımlarının birbirine oranını bilmek gerekir. Eğer yapıdaki hidrofil gruplar fazla ise HLB yüksek, lipofil gruplar fazla ise HLB değeri düşüktür.



Şekil 2.14 Hidrofil-lipofil denge oluşumunun şematik gösterimi

HLB değeri yüksek olan maddeler O/W emülsiyonlaştırıcı (yağın sudaki emülsiyonu), düşük olanlar ise W/O emülsiyonlaştırıcıdır (suyun yağdaki emülsiyonu). YAM'nin hidrofilitesi çok büyükse suda dağılır, lipofilitesi büyükse yağda kolay dağılır. Hidrofilite ve lipofilitenin dengede olduğu durumda YAM en iyi derecede etkisini gösterir [26].

Tablo 2.8 HLB değerlerine göre emülgatörlerin kullanımları

| HLB | Uygulama | Suda Dağılımı |
|---------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 - 4 | - | Hiç |
| 3 - 6 | S/Y emülgatör | Zayıf |
| 6 - 8 | Islatma ajanı | Çalkalama ile sütsü dağılım |
| 8 - 10 | Islatma ajanı, Y/S emülgatör | Dayanıklı sütsü dağılım |
| 10 - 13 | Y/S emülgatör | Yarı saydam- berrak dağılımlar |
| > 13 | Y/S emülgatör, Çözündürme ajanı | Berrak çözelti |

*Griffin, HLB değerini, yüzey aktif maddenin hidrofilik kısmının yüzde ağırlığının beşe bölünmesi ile elde edilen değer olarak ifade etmiştir.

$$[\text{HLB} = \% \text{wt hidrofil} / 5] \quad (2.50)$$

*Gliseril monostearat gibi polihidrik alkollerin yağ asidi esterlerinin HLB değeri hesabı :

$$[\text{HLB} = 20 (1 - S/A)] \quad (2.51)$$

S: Esterin sabunlaşma sayısı

A: Yağ asidinin asit sayısı

*İki emülgatör (A ve B) karışımı kullanarak emülsiyonun oluşması için istenilen HLB değeri aşağıda verilen eşitlikle hesaplanabilir:

$$\text{HLB} = f_A \text{HLB}_A + (1 - f_A) \text{HLB}_B \quad (2.52)$$

Burada; f_A karışımdaki A emülgatörünün ağırlık kesri

HLB <6 : ise daha çok yağ fazında çözünebilmekte ve dayanıklı S/Y emülsiyonu oluşturmaktadır

HLB >8 : ise dayanıklı Y/S emülsiyonları oluşturmaktadırlar.

Daha öncede belirtildiği gibi hidrofilik ve lipofilik emülgatör karışımlarının kullanılması ile daha dayanıklı Y/S emülsiyonlar elde edilebilir.

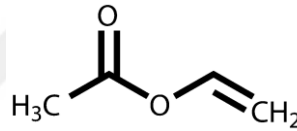
2.3.7 Reaksiyon Ortamı

Emülsiyon polimerizasyonunda suyun görevi, emülsiyon sisteminin oluşturulmasında dağıtıcı ortam oluşturulmasıdır. Sistem içerisinde yüzey aktif madde molekülleri sulu fazda dağılırken, yine sistemin önemli bileşenlerinden olan başlatıcı da sulu fazda çözünür. Ayrıca su, proseste ısı transferini kolaylaştırır ve sistemin ısı denetiminin kolayca yapılabilmesini sağlar. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan suyun kalitesi önemlidir. Doğal sularda bulunan çok değerlikli metal iyonlarının, polimerizasyon reaksiyonları üzerinde oldukça kuvvetli geciktirme-önleme etkisi vardır. Aşırı miktardaki tek değerlikli iyonlar da misel oluşumunu ve polimer tanecikleri üzerinde stabilize edici yüzey aktif madde moleküllerinin adsorbsiyonunu olumsuz yönde etkileyebilir. Bu sebeplerden dolayı emülsiyon polimerlerinin üretiminde deiyonize suyun kullanılması tavsiye edilir [10].

Vinil Asetat ve Butil Akrilat'ın Emülsiyon Polimerizasyonu

3.1 Vinil Asetat Monomeri

Molekül ağırlığı 86,09 g/mol olan organik, keskin kokulu sanayide sıklıkla kullanılan ekonomik olarak önemli bir kimyasaldır [10]. Moleküler yapısı ;

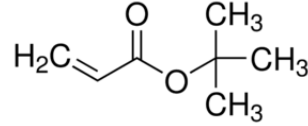


şeklindedir. Vinil asetat monomeri, renksiz bir sıvıdır. Yanıcı özelliğe sahiptir. Ancak düşük maliyetlidir ve etilen veya akrilat gibi diğer monomerlerin birçoğu ile kopolimerleşme tepkimesi verebilmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile vinil asetatın poli(vinil asetat) polimeri elde edilmektedir. Poli(vinil asetat), amorf yapıda ve termoplastik bir polimerdir. Polivinil asetat ve vinil asetat bazlı kopolimerler yapıştırıcı, boya ve kağıt kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır[27].

Yoğunluğu 0,9338 g/cm³, erime noktası -93°C, kaynama noktası 72.7°C, buhar basıncı 92 mmHg, refraktif indeksi 1.3952, suda çözünürlüğü 2.0-2.4 g/L (20°C), polimerizasyon ısısı 21.3 kcal/mol, yüzey gerilimi 25.5 dyn/cm (20°C), T_g sıcaklığı 33°C (homopolimer,0°C) olan saydam bir sıvıdır[10].

3.2 Bütıl Akrilat Monomeri

Bütıl akrilat (BuA)'ın molekül formülü $C_7H_{12}O_2$, molekül ağırlığı 128,17 g/mol dır. Moleküler yapısı;



şeklindedir. Yoğunluğu 0,89 g/cm³, erime noktası -64°C, kaynama noktası 145°C, refraktif indeksi 1,417–1,419, parlama noktası 39°C, suda çözünürlüğü 1,4 g/L (20°C), polimerizasyon ısısı 504 kJ/kg olan saydam bir sıvıdır.

BuA bütün polimerleşme metotlarıyla birlikte hem homopolimer hem de kopolimer oluşturabilir. VAc, akrilonitril, bütadien, akrilik asit ve bunların tuzları, amidleri, esterleri, metakrilat, maleat, vinil klorür ve kuruyan yağlarla kopolimerleşebileceği gibi birçok organik ve anorganik bileşikle de katılma reaksiyonu verir.

Akrilik esterler grubunun bir üyesi olan BuA'nın, VAc ve stiren ile oluşturdukları kopolimerler çok yaygındır. BuA'nın homopolimerleri iç ve dış kaplamalarda, derilerin, kağıt ve tekstil ürünlerinin bağlanmasında, yapıştırıcı olarak kullanılır. BuA monomerinin Tg, minimum film oluşturma sıcaklığı, çözünürlük ve biçim (morfolojik) özellikleri oluşturacağı kopolimerin özelliklerini etkiler. Bunun yanında BuA çok iyi anlık yapışma (tack), oldukça düşük germe direnci ve yüksek uzama gösteren ve çok az miktarda su absorplayan bir monomer olarak bilinir[25].

3.3 Vinil Asetat ve Bütıl Akrilat'ın Emülsiyon Kopolimerizasyonu

PVAc latekslerinin özellikleri diğer monomerler ile kopolimerizasyon yoluyla geliştirilmektedir. Endüstriyel önemi olan kopolimerlerden biri de vinil asetat ve bütıl akrilat (VAc-ko-BuA) kopolimer lateksidir. Bu lateks tipi mimari kaplama

pazarında oldukça geniş bir şekilde kullanılmaktadır ve bu yüzden bunların kütle özellikleri ve reolojik özellikleri önemlidir[28].

VAc ve BuA'nın ilk kopolimerizasyonu Chujo, Harada, Tokuhara ve Tanaka tarafından 1969 yılında gerçekleştirilmiştir[29]. Bu kopolimerizasyon sırasında noniyonik emülgatör ve hidroliz derecesi %88 olan polivinil alkol kullanılmıştır. Monomer besleme yöntemi değişiminin heterojenlik değerlerinin değişmesine sebep olduğu görülmüştür. Devamlı komonomer ekleme metodu neredeyse homojen kopolimerlerin oluşmasını sağlarken, diğer komonomer ekleme metotları (kesikli-yarı kesikli) daha heterojen yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Komonomerlerin en başta reaksiyona sokulması kopolimerin oldukça heterojen olmasına sebep olmaktadır. Kopolimerin homojenliğinin sertlik ve yapışma özelliklerine oldukça etki ettiği, homojenlik arttıkça sertlik azalmakta olduğu bulunmuştur[12].

Misra vd. 1979'da VAc ve BuA kopolimerleri hazırlamışlar ve bunların film özelliklerini incelemişlerdir. Makgawinata vd. 1981 yılında yaptıkları çalışmada VAc-ko-BuA kopolimer latekslerinin hazırlanışını incelemişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen en önemli bulgu, monomer karışımının besleme hızı oranının lateksin son özellikleri üzerinde etkili olduğudur. VAc'in reaktivlik oranı 0.04 ve BuA'nın reaktivlik oranı 5.50 olması dolayısıyla bu beklenen bir durumdur[7].

Yarı-kesikli polimerizasyon ile lateksin heterojenliği, kesikli polimerizasyondan daha iyi bir şekilde kontrol edilmektedir. Partikül boyutu ve dağılımı, komonomer bileşimi ve besleme metoduyla çeşitlilik göstermektedir. BuA ile zengin kopolimerler, en küçük partikül boyutuna sahip olmaktadır. Yarı kesikli polimerizasyon sisteminde kesikli polimerizasyon sisteminden daha küçük partikül boyutuna ulaşılmıştır.

VAc ve BuA kopolimerlerinde BuA hidrofobik grupları, VAc ise hidrofilik grupları oluşturmaktadır. Reaktivlik oranları karşılaştırıldığında ilk önce BuA polimerleşir ve BuA üzerine VAc polimerleşerek son ürün oluşur. Böylece hidrofobik bir merkez ve hidrofilik bir kabuk bölgesinin oluşması beklenmektedir. Daha önce

bahsedildiği gibi daha yumuşak monomerlerin kopolimerizasyonu polimerlere dayanıklılık kazandırmaktadır, fakat bu monomerlerin yüksek konsantrasyonu lateksin yapışmasını arttırır. Bu yüzden üçüncü bir monomerin katılması mümkündür.

Emülsiyon polimer sistemlerinin modellemesi sırasında kritik parametre sadece reaktivlik oranı değil, monomerin suda çözünürlüğüdür. Monomerlerin farklı fazlarda dağılması bölgesel monomer konsantrasyonlarını değiştirir ve bu son ürünün bileşimine etki eder[28].

Kullanılan suyun VAc ve BuA kopolimerizasyonu için büyük önemi vardır. Doğal suyun içindeki polivalent katyonlar polimerizasyonu engelleyici bir etki yapabilir ve sonuçta topaklanma oluşabilir, bu nedenle VAc ve BuA kopolimerizasyonunda hem deiyonize, hem de yumuşatılmış su kullanılmalıdır[24].

Lateks partikül yüzeyindeki fonksiyonlu gruplar;

- (i) Sülfat ve hidroksil grupları olarak başlatıcı parçaları,
- (ii) PVAc zincirinin verdiği hidroksil grupları,
- (iii) BuA zincirinin verdiği karboksilik asit gruplarıdır.

Yarı kesikli latekslerde karboksilik ve sülfat asitli gruplarının toplam yüzey konsantrasyonları kesikli sistemlerden daha fazladır ve kopolimer bileşimine daha bağlıdır.

Bütil akrilatın yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı olarak potasyum persülfat (PPS), emülgatör olarak sodyum lauril sülfat (SLS) nin kullanıldığı 1999 da Sajidi ve Brooks tarafından yapılmış olan çalışmada, reaksiyon kinetiği üzerine emülgatör, başlatıcı konsantrasyonu, monomer/su oranının etkilerini incelemişlerdir. Çalışılan şartlardaki kinetik verilerden parçacık sayısının $[PPS]^{0,39}$, $[SLS]^{0,54}$ ile orantılı olduğu bulunmuşlar. Yüksek monomer ve emülgatör konsantrasyonlarında parçacık sayısı monomer konsantrasyonu ile değişmediğini, düşük emülgatör konsantrasyonlarında

monomer konsantrasyonunun artmasıyla ilerleyen reaksiyonda parçacıkların koagüle olduğunu gözlemlemişlerdir[10].

2002 yılında Saraç ve Yıldırım tarafından yapılan çalışmada vinil asetat-ko-bütül akrilat emülsiyon kopolimerizasyonu boru reaktör kullanılarak yapılmış, başlatıcı ve noniyonik emülgatörün etoksilasyon derecesinin etkisi incelenmiştir. Monomer oranı 85:15 (VAc:BuA) alıp emülgatör olarak da etoksilasyon sayısı 10-40 arası nonil fenol ile Nansa 66 (sodyum dodesil benzen sülfonat) yı kombine edip kullanmışlardır. Başlatıcının kopolimerin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisini; % dönüşüm, orjinal viskozite, molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımını incelemişler. Kopolimer viskozitesinin iki başlatıcı için farklı etkiler gösterdiğini tespit etmişlerdir. APS kullanıldığında artan etoksilasyon derecesiyle viskozitenin arttığı, PPS varlığında ise etoksilasyon derecesinin artmasıyla viskozitenin azaldığını görmüşler. Aynı verileri sayı ortalama molekül dağılımında da tespit etmişler, diğer yandan ağırlık ortalama molekül ağırlığı dağılımının her iki başlatıcı kullanıldığında artan etoksilasyon sayısı ile arttığını ancak genellikle artan etoksilasyon sayısının yüzey gerilimine ciddi bir etkisi olmadığını tespit etmişlerdir[30].

Başlatıcı olarak APS, emülgatör olarak 10-50 etoksilasyonlu nonilfenol ve koruyucu kolloid olarak poli(vinil alkol) kullanılarak PVAc latekslerinin sentezlendiği, 2002 yılında Saraç vd. Tarafından yapılmış olan diğer çalışmada ise, VAc'ın yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonunda noniyonik emülgatörlerin etoksilasyon derecesi üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında emülgatör konsantrasyonu sabit tutulmuş, polimerizasyonda ki ağırlık oranı değiştirilmiştir. İkinci kısmında ise ağırlık oranı sabit tutulmuş ve emülgatörün etoksilasyon derecesi değiştirilmiştir. Daha sonra her iki şekilde üretilen son latekslerin viskozitesi, ortalama molekül ağırlığı, polimerin çapraz bağlanma derecesi, lateksin yüzey gerilimi ve kuru filmin yüzey serbest enerjisi incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda emülgatörün artan etoksilasyon sayısı ile son lateksin viskozitesinin azaldığı ve viskozite ortalama molekül ağırlığının ise arttığı görülmüştür. Ayrıca lateksin yüzey geriliminin veya lateks filmin serbest

yüzey enerjisinin artan etoksilasyon sayısı ile pek değişmediği gözlemlenmiştir[31].

2006 yılında Saraç vd.nin yapmış olduğu çalışmada, VAc-BuA kopolimerinin oligomerik N-metilol akrilamid kullanılarak yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve monomer oranı ve başlatıcı etkisi incelenmiştir. APS ve PPS başlatıcılar kullanıldığında viskozite, molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı ve tanecik boyutu incelenmiş lateksin fizikokimyasal özelliklerinin büyük bir çoğunluğunun her iki başlatıcıda da aynı yönü izlediği görülmüştür. PPS'in sayı ve ağırlık ortalama molekül ağırlığı sonuçlarının biraz daha yüksek olduğunu tespit edilmiştir[32].

2011 yılında Berber vd.nin yapmış olduğu çalışmada, yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyon metodu ile iki değişik koruyucu kolloid, oligomerik N-metilol akrilamid ve poli(vinil alkol) kullanılarak poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat) lateksler hazırlanmış, bu koruyucu kolloidlerin; latekslerin koloidal, yüzey ve film özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Oligomerik N-metilol akrilamid ile sentezlenen poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat)ın, poli(vinil alkol) ile sentezlenenlere göre daha düşük viskoziteye, düşük partikül boyutuna, daha iyi lateks kararlılığına, düşük polidispersiteye, yüksek Tg'ye ve daha iyi film oluşturma kabiliyetine sahip olduğu bulunmuştur [33].

VAc'ın emülsiyon homopolimeri / kopolimerleri yüksek dayanıklılık, düşük maliyet,kolay temin edilebilme, su bazlı olmaları,kurutulduklarında sürekli film oluşturabilmeleri nedenleri ile pek çok uygulama alanında tercih nedenidirler[10].

3.3.1 Çekirdek Kabuk Modeli

İstenilen yapıda lateks sentezleyebilmek için genellikle reaktivitesi ve suda çözünürlükleri farklı olan iki monomer kullanılır. Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan iki monomerden reaktivitesi yüksek olanın ilk önce kısmi polimerizasyonu oluşur. Daha sonra reaktivitesi düşük olan monomerin polimerizasyonu gerçekleşir. Bu iki monomerin polimerizasyonu sonucunda

oluşan polimer “çekirdek-kabuk polimerleri”dir [24]. Sert çekirdek-yumuşak kabuk ve yumuşak çekirdek-sert kabuk olmak üzere iki tip çekirdek-kabuk kopolimeri mevcuttur[7].

“Ters çekirdek-kabuk prosesi olarak” adlandırılan proseste ise ikinci monomer reaktivitesi yüksek olan monomerin daha önceden oluşturduğu polimer üzerinde polimerleşir, ancak çekirdek-kabuk polimerlerinin çekirdek kısımlarını oluşturur. Hem çekirdek-kabuk hem de ters-çekirdek kabuk üretiminde polimerin son biçimi sistemin serbest enerjisindeki değişim ile oluşmaktadır (Eşitlik 3.1). Bu sistemde Tg ve molar kütle ihmal edilmiştir.

A_0 : Başlangıç polimeri için suyun yüzeylerarası bölgesi, γ_0 : birleşmiş yüzeylerarası enerji, A_i : i'nci yeni yüzeyarası bölge, γ_i : ilgili yüzeylerarası enerji

$$\Delta G = \sum \gamma_i A_i - \gamma_0 A_0 \quad (3.1)$$

Gerekli partikül morfolojisinin elde edilmesi için pratik metotlar kullanılabilir. İlk oluşan polimerin yüksek Tg'si ve molar kütle kinetik etkileri nedeniyle ikinci olarak oluşan polimeri kendi yüzeyi üzerinde bulundurabilir. Suda çözünürlüğü ilk polimerden daha çok olan bir ikinci polimer kullanılırsa arzu edilen morfoloji elde edilebilir. Ters çekirdek kabuk sisteminde ikinci polimerin daha çok hidrofobik olması istenir.

Çekirdek kabuk latekslerinin gelişimi için önemli araştırmalar gerçekleştirilirken, çok azında VAc ve komonomerleri kullanılmıştır. Bu bölümdeki problemler VAc'in suda var olan çözünürlüğü ve çok düşük Tg sinden kaynaklanmaktadır. BuA gibi monomerler ile karşılaştırıldığında VAc'in daha yüksek su çözünürlüğü PVAc'in lateks partiküllerinin yüzeyine göç etmesine neden olur. Birçok monomerin pratik polimerizasyon sıcaklığından daha düşük Tg değerine sahip olması sebebiyle PVAc, termodinamik olarak en uygun pozisyonda göç edebilir. Bunun yanında Vandezande ve Rudin ters çekirdek kabuk prosesi kullanarak VAc merkezli çekirdek vinil-akrilik (kabuk) latekslerininin üretildiği bir metot açıklamışlardır. Bu metot polimerleşebilen yüzey aktif maddeler kullanılarak

VAc/BuA kopolimer latekslerinin yapımını içermektedir. VAc monomeri sonra hidrofobik noniyonik başlatıcı kullanılarak lateks partikülü varlığında polimerleştirilir[28].

VAc'ın suda çözünürlüğü çok yüksek olduğu için polimerizasyonun başlangıç aşamasının su fazında başladığı kabul edilmektedir (Erbil, 1995). Bu sistemde, oligomerik radikallerin çökmesi belli bir seviyeyi geçene kadar sıvı fazda oluşan radikallere monomer katar. Çöken oligomerik radikaller ana partiküller haline gelmek için emülgatör ve monomer adsorplayan küresel partiküller oluşturur. Bu sistemde emülgatör sıvı fazda partiküllerin kararlılığını sağlamaktadır. Diğer yandan, suda çözünürlüğü daha düşük olan BuA monomerleri şişen monomer miselleri içerisinde polimerizasyona katılır. Bu sistemde sıvı fazda oluşan radikaller şişen misellere girer ve monomer-şişen polimer partikülleri oluşturmak için polimerizasyona katılır. Her 100–1000 miselden yalnızca biri bir radikal yakalar ve polimer partikülü oluşur ve diğer komşu miseller monomerlerini vererek polimer partiküllerini oluşturur[24].

Çekirdek-kabuk kopolimerleri “ince tabaka kromatografisi (TLC)” ve geçirgen elektron mikroskopisi (TEM) ile karakterize edilebilir[7].

3.3.2 Emülsiyon Polimerlerinin Kullanım Alanları

Emülsiyon polimerleri, ticari açıdan önemli birçok alanda kullanılmaktadır. Emülsiyon polimerleri başlıca yapıştırıcı, boya, kâğıt kaplama ve tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Emülsiyon polimerlerinin kullanım alanları genel hatları ile Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Latekslerin Kullanım Alanları[14]

| Boya Endüstrisi | Yapıştırıcı Endüstrisi |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none">▪ Boya, vernik▪ Beton ve dolgu maddesi katkısı▪ Endüstriyel kaplama▪ Korozyon önleyiciler▪ Tahta kaplama, çatı kaplama▪ Isı yalıtımı | <ul style="list-style-type: none">▪ Tahta tutkalları, mobilya laminasyonu için yapıştırıcı▪ Ambalaj ve laminasyon tutkalları▪ Toz halinde tutkal▪ Duvar, yer ve tavan kaplama malzemeleri için yapıştırıcı |
| Kâğıt Endüstrisi | Tekstil Endüstrisi |
| <ul style="list-style-type: none">▪ Kâğıt kaplama için binder▪ Duvar kâğıtlarında | <ul style="list-style-type: none">▪ Halı kaplamalarında▪ Tekstil kaplamalarında▪ Teknik tekstil ekipmanlarında▪ Basınç binderlerinde |

Emülsiyon polimerlerinin yüzey uygulamalarında kullanımının; yüzeye uygulama ile yangın riskinin azaltılması, klasik uygulama işlemlerinde kullanılabilmesi, toksikliği azaltması ve çalışan güvenliği sağlaması, güvenli depolama imkânının olması, kolay temizlenebilmesi, parlaklık, sürtünme dayanıklılığı, sızdırmazlık ve filmin sararmaması gibi üstün yüzey özellikleri göstermeleri gibi avantajlarının yanı sıra, köpüklenmeye eğilim, kuruma için uzun zaman ve yüksek sıcaklık gerektirmesi, yeterli sıcaklık-nem dengesi ihtiyacı, kürlendikten sonra temizlenmesinin zor olması gibi dezavantajları vardır.

Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere poli(vinil asetat), vinil asetat-ko-bütül akrilat, vinil asetat-ko-etil akrilat, stiren-butadien kauçuğu, poliakrilatlar, akrilonitril-butadien-stiren, butadien-akrilonitril vb. örnek olarak verilebilir[14].

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

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

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

30 Etoksilatlı Nonil fenol (NP 30): Emülgatör olarak, Türk Henkel Kimyevi Maddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den noniyonik karakterdeki 30 etoksilatlı nonil fenol, ağırlıkça %3 sabit konsantrasyonunda ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Amonyum Persülfat (APS): Merck (NH₄)₂S₂O₈ (% 98 saflıkta), termal başlatıcı olarak kullanıldı.

Sodyum Bikarbonat (NaHCO₃): Merck ürünü olan NaHCO₃ (% 99,5 saflıkta) deneylerde polimerizasyon ortamının pH'ını ayarlamak için (pH=4-5) tampon olarak, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Nopco V 1497: Boysan A.Ş.'den sağlanan Nopco adıyla bilinen ticari ürün, köpük kesici olarak ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

4.2 Kullanılan Cihazlar

Sirkülatörlü Su Banyosu: Reaksiyon ortamının ısıtılması için Julabo Mc marka termostatlı su banyosu kullanıldı.

Hassas Terazı: Tüm tartımlar 0.1 mg hassasiyete sahip Gec Avery marka dijital göstergeli terazide yapıldı.

Etüv: Katı madde tayinlerinde lateksin suyunun buharlaştırılması için 20-2500C±20C aralığında çalışan Heraus marka etüv kullanıldı.

Brookfield Viskozimetresi: Latekslerin orijinal viskoziteleri, DV-II model programlanabilen Brookfield viskozimetresi kullanılarak 1 nolu spindle ile 25°C'de 50rpm ve 100 rpm de ölçüldü.



Şekil 4.1 Brookfield viskozimetresi

Zeta Sizer: Latekslerin tane boyutları ve yüzey yükleri, Brookhaven marka 90 Plus model tane boyutu ve zeta potansiyel cihazında oda sıcaklığında belirlendi.

du Nouy Tensiyometre: Latekslerin yüzey gerilimleri, KSV marka 701 model du Nouy tensiyometre ve Pt halka kullanılarak 25⁰C de ölçüldü.



Şekil 4.2 Du Nouy tensiyometre

4.3 Deneysel Yöntem

Emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimer latekslerin sentezi için sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulandı:

- ✓ Emülgatör karışımının 2/3'ü tartıldı. Polimerizasyonda kullanılacak olan toplam su miktarından 25 mL ayrıldıktan sonra kalan suyun yarısı, koruyucu kolloidin tamamı ve monomer karışımı bir beherde 30-40 dakika karıştırıldı ve damlatma hunisine alındı.
- ✓ Ayrılan su miktarından, altı eşit parçaya bölünerek ve her bir parçası 2 ml su ile karıştırılarak 15 dk da bir reaktöre verilecek başlatıcı için 12 ml su ayrıldı.
- ✓ Emülgatörün kalan kısmı, suyun kalanı, sodyum bikarbonatın tamamı ve köpük kesicinin tamamı reaktöre eklendi.
- ✓ Reaktörün sıcaklığı, sirkülatörlü su banyosu ile polimerizasyon başlangıcında emülgatörün tamamen çözünmesi için önce 40±2⁰C de, polimerizasyonun ana kısmında ise belirlenen reaksiyon sıcaklığında sabit tutuldu. Toplam başlatıcı miktarı altı kısma bölündü, ilk kısım başlangıçta verildi. Kalan başlatıcı ise monomerle beraber her 15 dakikada bir reaktöre verilecek şekilde ayarlandı.

- ✓ Reaktöre, monomer karışımının tamamı ve başlatıcının 5/6 sının toplam 1saat 45 dakikada bitecek şekilde beslemesi yapıldı.
- ✓ Monomer karışımının tamamı bittikten sonra kalan 1/6 başlatıcı-su karışımında reaktöre verildi. Polimerizasyon sırasında reaksiyona girmeden kalan monomerlerin tamamının polimerleşmesi amacıyla sıcaklık çalışma da polimerizasyon sıcaklığından 10-15⁰C daha yükseltildi. Reaksiyon bu sıcaklıkta 30 dakika daha sürdürüldü. Elde edilen lateksler, kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğutulup reaktörden alındı. Lateksler, buharlaşmalarını engellemek için kapaklı cam şişelerde saklandı.
- ✓ Çalışmalar 55⁰C, 60⁰C, 65⁰C, 70⁰C de, her sıcaklık için 350 rpm,400 rpm, 450 rpm olmak üzere üç farklı karıştırma hızında çalışıldı.

4.3.1 Latekslerin Karakterizasyonu

4.3.1.1 Latekslerin Katı Madde Miktarının Belirlenmesi

Katı madde miktarlarının belirlenmesi için öncelikle latekslerin deneysel katı madde miktarlarının belirlenmesi işlemini gerçekleştirdik. Bunun için alüminyum folyodan yapılmış ve darası belirli küçük kaplar içerisine 12 adet elde edilmiş latekslerden ayrı ayrı yaklaşık 1 gr bu kaplara konularak tartımlar alındı (m_1). Daha sonra bu kaplar etüvde 90±2⁰C de yaklaşık 4 saat bekletildi ve polimer içinde ki suyun tamamının buharlaştırılması sağlandı. Kaplar desikatöre alınıp oda sıcaklığına geldikten sonra tekrar kabın ağırlığı çıkartılarak polimerlerin tartımı alındı (m_2) ve Eşitlik 4.1 kullanılarak katı madde miktarı deneysel olarak hesaplandı.

m_1 =Başlangıçta tartılan lateksin kütlesi (g), m_2 =Kurutulduktan sonra lateksin kütlesi(g)

$$\% \text{ Katı madde (KM)} = 100 * (m_2/m_1) \quad (4.1)$$

- ✓ %3 sabit emülgatör konsantrasyonunda, başlatıcı olarak APS kullanılarak 350 rpm karıştırma hızında 1 saat 45 dakika toplam sürede pratik katı madde miktarı değişen reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak %16,97-25,75 arasında
- ✓ %3 sabit emülgatör konsantrasyonunda, başlatıcı olarak APS kullanılarak 400 rpm karıştırma hızında 1 saat 45 dakika toplam sürede pratik katı madde miktarı değişen reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak %18,48-26,97 arasında
- ✓ %3 sabit emülgatör konsantrasyonunda, başlatıcı olarak APS kullanılarak 450 rpm karıştırma hızında 1 saat 45 dakika toplam sürede pratik katı madde miktarı değişen reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak %23,00-31,45 arasında hesaplandı.

4.3.1.2 Dönüşümün Belirlenmesi

Latekslere ait olan dönüşümün belirlenebilmesi için önce teorik katı madde miktarı Eşitlik 4.2'den yararlanılarak;

$$\text{Teorik Katı Madde Miktarı (TKM)} = \text{Monomer \%si} + \text{Koruyucu Kolloid} \quad (4.2)$$

$$\text{miktarı} \times \% 0,95 + \text{Emülgatör miktarı} \times \% 0,76 + \text{Başlatıcı \%si} +$$

$$\text{NaHCO}_3 \%si$$

Kullanılan % bileşimlere göre TKM = % 47,78 olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\text{KM}/\text{TKM}) \times 100 \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3 kullanılarak elde edilen latekslerin % dönüşümleri;

- ✓ 350 rpm karıştırma hızında, çalışılan dört farklı sıcaklık için % 35,52-53,89 arasında
- ✓ 400 rpm karıştırma hızında, çalışılan dört farklı sıcaklık için % 38,67-56,40 arasında
- ✓ 450 rpm karıştırma hızında, çalışılan dört farklı sıcaklık için % 48,13-65,82 arasında hesaplanmıştır.

4.3.1.3 Latekslerin Orijinal Viskozitelerinin Belirlenmesi

Latekslerin viskoziteleri DV-II model programlanabilen Brookfield viskozimetresi ile 25°C'de 62 numaralı spindle ile 100 rpm de ve 50 rpm de ölçüldü. Farklı reaksiyon sıcaklığı ve farklı karıştırma hızları için elde edilen sonuçlar Tablo 4.1 de verildi.

Tablo 4.1 Latekslerin Brookfield Viskoziteleri (cP)

| LATEKS NO | REAKSİYON SICAKLIĞI (°C) | KARIŞTIRMA HIZI (rpm) | BROOKFIELD VİSKOZİTESİ (cP) | |
|-----------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|--------|
| | | | 50rpm | 100rpm |
| 1 | 55 | 350 | 2,3 | 1,8 |
| 2 | | 400 | 15,5 | 17,1 |
| 3 | | 450 | 44,4 | 40,8 |
| 4 | 60 | 350 | 4,7 | 4,1 |
| 5 | | 400 | 18,6 | 20,4 |
| 6 | | 450 | 51,6 | 45,6 |
| 7 | 65 | 350 | 92,6 | 90,8 |
| 8 | | 400 | 132,3 | 130,1 |
| 9 | | 450 | 172,8 | 171,3 |
| 10 | 70 | 350 | 1218 | 1196,3 |
| 11 | | 400 | 1944 | 1428 |
| 12 | | 450 | 2423 | 1836 |

4.3.1.4 Latekslerin Tane Boyutlarının Belirlenmesi

Latekslerin tane boyutları ve tane boyut dağılımları Brookhaven Zetapuls 90 Particle Size Analyzer ile belirlendi. Ölçümlerin yapılabilmesi için lateksler önce seyreltildi daha sonra ölçümleri alındı. Farklı sıcaklıklarda ve farklı karıştırma hızları ile elde edilen latekslerin ölçüm değerleri Tablo 4.2 de verildi.

Tablo 4.2 Latekslerin Tane Boyutları (nm)

| LATEKS NO | REAKSİYON SICAKLIĞI (°C) | KARIŞTIRMA HIZI (rpm) | TANE BOYUTU (nm) |
|-----------|--------------------------|-----------------------|------------------|
| 1 | 55 | 350 | 370,1 |
| 2 | | 400 | 367 |
| 3 | | 450 | 346 |
| 4 | 60 | 350 | 328,9 |
| 5 | | 400 | 301,5 |
| 6 | | 450 | 303 |
| 7 | 65 | 350 | 300,7 |
| 8 | | 400 | 317,5 |
| 9 | | 450 | 452,3 |
| 10 | 70 | 350 | 297,0 |
| 11 | | 400 | 630,3 |
| 12 | | 450 | 635,6 |

4.3.1.5 Latekslerin Yüzey Yüklerinin Belirlenmesi

Latekslerin yüzey yükleri de Brookhaven Zetapuls 90 ile belirlendi. Farklı sıcaklıklarda ve farklı karıştırma hızları ile elde edilen latekslerin ölçüm değerleri Tablo 4.3 de verildi.

Tablo 4.3 Latekslerin Zeta Potansiyelleri (mV)

| LATEKS NO | REAKSİYON SICAKLIĞI (°C) | KARIŞTIRMA HIZI (rpm) | ZETA POTANSİYELİ (mV) |
|-----------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | 55 | 350 | -24,78 |
| 2 | | 400 | -19,47 |
| 3 | | 450 | -18,49 |
| 4 | 60 | 350 | -19,84 |
| 5 | | 400 | -18,11 |
| 6 | | 450 | -17,13 |
| 7 | 65 | 350 | -16,89 |
| 8 | | 400 | -16,63 |
| 9 | | 450 | -16,25 |
| 10 | 70 | 350 | -12,22 |
| 11 | | 400 | -12,01 |
| 12 | | 450 | -11,49 |

4.3.1.6 Latekslerin Yüzey Gerilimlerinin Belirlenmesi

Latekslerin yüzey gerilimleri KSV marka Sigma 701 model du Nouy Tensiyometresinde halka koparıma metodu kullanılarak platin halka ile 25°C'de belirlendi. Farklı sıcaklıklarda ve farklı karıştırma hızları ile elde edilen latekslerin ölçüm değerleri Tablo 4.4 de verildi.

Tablo 4.4 Latekslerin Yüzey Gerilimleri (mN/m)

| LATEKS NO | REAKSİYON SICAKLIĞI (OC) | KARIŞTIRMA HIZI (rpm) | YÜZEY GERİLİMLERİ (mN/m) |
|-----------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1 | 55 | 350 | 39,71 |
| 2 | | 400 | 33,68 |
| 3 | | 450 | 29,14 |
| 4 | 60 | 350 | 36,16 |
| 5 | | 400 | 33,28 |
| 6 | | 450 | 28,03 |
| 7 | 65 | 350 | 33,24 |
| 8 | | 400 | 31,59 |
| 9 | | 450 | 27,09 |
| 10 | 70 | 350 | 31,93 |
| 11 | | 400 | 31,17 |
| 12 | | 450 | 26,73 |

Bu tezde emülsiyon polimerlerini sentezlerken;

1-Değişen reaksiyon sıcaklığı (55°C, 60°C, 65°C ve 70°C)

2-Değişen Karıştırma Hızı (350 rpm, 400 rpm, 450 rpm)

parametrelerine bağlı olarak toplam iki başlık altında su bazlı kopolimer latekslerin özellikleri araştırıldı. Sentezler gerçekleştirilirken toplam reaksiyon süresi 105 dk sürmüş olup, başlatıcı, emülgatör, koruyucu kolloid, köpük önleyici, su miktarı, pH ayarlayıcı ve monomerlerin miktarı sabit tutularak farklı karıştırma hızlarında ve farklı sıcaklıklarda yarı kesikli sistem kullanıldı. Sentezlenen latekslerin katı madde miktarı, dönüşüm %si, Brookfield viskozitesi, tane boyutu ve tane boyut dağılımı, yüzey yükü ve yüzey gerilim özellikleri incelendi.

5.1 Latekslerin Karakterizasyonu

5.1.1 Latekslerin Katı Madde Miktarının Belirlenmesi

Bu deneyde 12 adet VAc-ko-BuA lateks elde edilmiştir ve bu latekslerin teorik katı madde miktarı % 47,78 olarak sabit tutuldu. Gravimetrik yöntemle her lateks için pratik katı madde miktarları hesaplandı

✓ %3 sabit emülgatör konsantrasyonunda, başlatıcı olarak APS kullanılarak 350 rpm karıştırma hızında 1 saat 45 dakika toplam sürede pratik katı madde miktarı değişen reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak %16,97-25,75 arasında

✓ %3 sabit emülgatör konsantrasyonunda, başlatıcı olarak APS kullanılarak 400 rpm karıştırma hızında 1 saat 45 dakika toplam sürede pratik katı madde miktarı değişen reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak %18,48-26,97 arasında

✓ %3 sabit emülgatör konsantrasyonunda, başlatıcı olarak APS kullanılarak

450 rpm karıştırma hızında 1 saat 45 dakika toplam sürede pratik katı madde miktarı değişen reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak %23,00-31,45 arasında hesaplandı.

5.1.2 Latekslerin % Dönüşümlerinin Belirlenmesi

VAc ve BuA monomerleri depolama şartları ve saklama süresine bağlı olarak 3 ppm-300 ppm arasında değişen miktarlarda inhibitör içermektedir[24]. Reaksiyon ortamında, polimerizasyonu engelleyici bu maddelerin yanı sıra persülfat başlatıcının asidik ortamdaki davranışının da dönüşümü etkilediği bilinmektedir. Persülfat başlatıcıların parçalanması asidik ortamlarda hızlanır. APS ve NMA varlığında ve asidik ortamda; karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek gerçekleştirilen kopolimerizasyonlarda, teorik katı madde miktarı ve elde edilen deneysel katı madde miktarlarından hesaplanan dönüşüm değerleri;

*350 rpm karıştırma hızında, çalışılan dört farklı sıcaklık için % 35,52-53,89 arasında

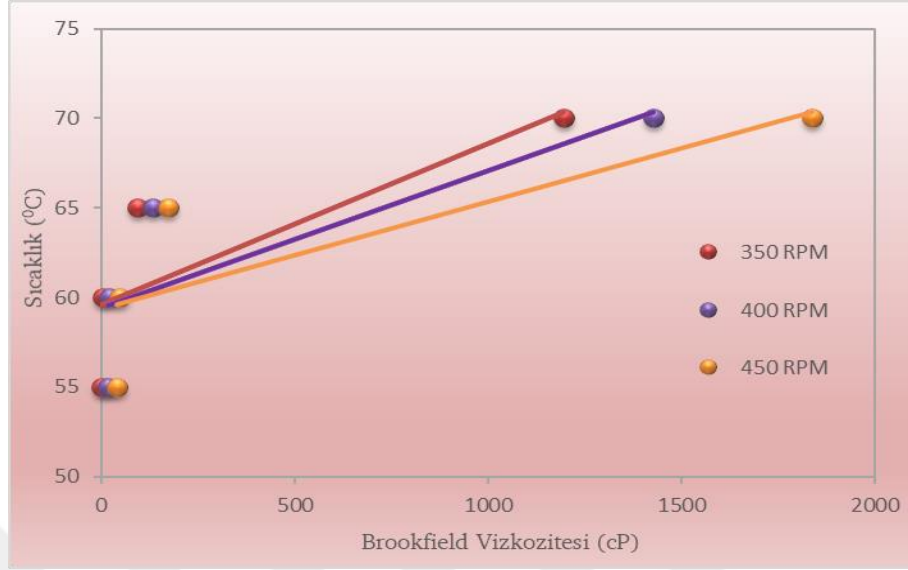
*400 rpm karıştırma hızında, çalışılan dört farklı sıcaklık için % 38,67-56,40 arasında

*450 rpm karıştırma hızında, çalışılan dört farklı sıcaklık için % 48,13-65,82 arasında hesaplanmıştır.

5.1.3 Latekslerin Vizkozitesi Üzerine Sıcaklığın ve Karıştırma Hızının Etkisi

Su bazlı emülsiyon polimerlerinin kolloidal özellikleri üzerine sıcaklığın ve karıştırma hızının etkisinin belirlenmesi için 55°C, 60°C, 65°C ve 70°C'de her sıcaklık için 350 rpm, 400 rpm, 450 rpm karıştırma hızlarında lateksler sentezlendi. Sentezlenen latekslerin viskozitelerinin sıcaklıkla ve karıştırma hızı ile değişimi Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de verilmiştir.

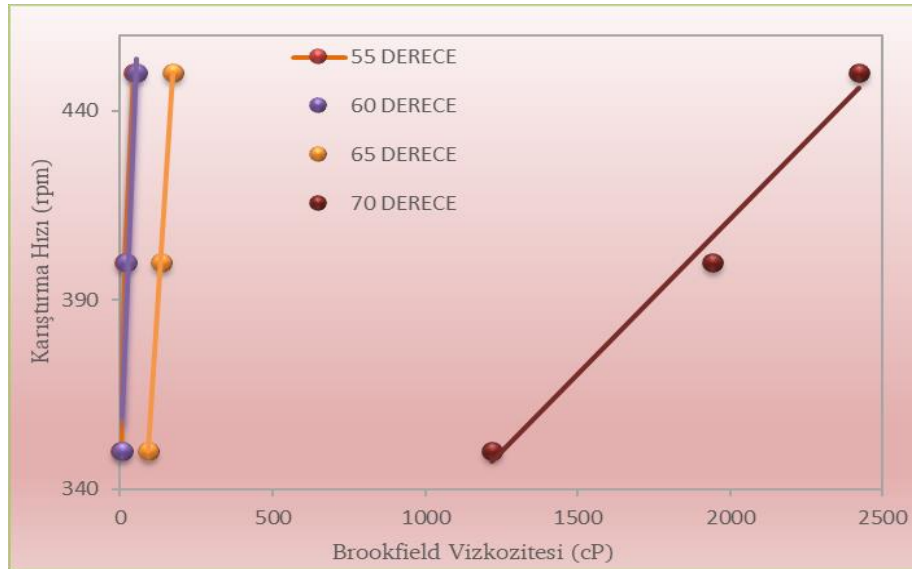
a) Reaksiyon Sıcaklığı



Şekil 5.1 Brookfield viskozitesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Şekil 5.1 de Brookfield viskozitesinin üç farklı karıştırma hızı içinde sıcaklıkla arttığı gözlemlendi.

b) Karıştırma Hızı

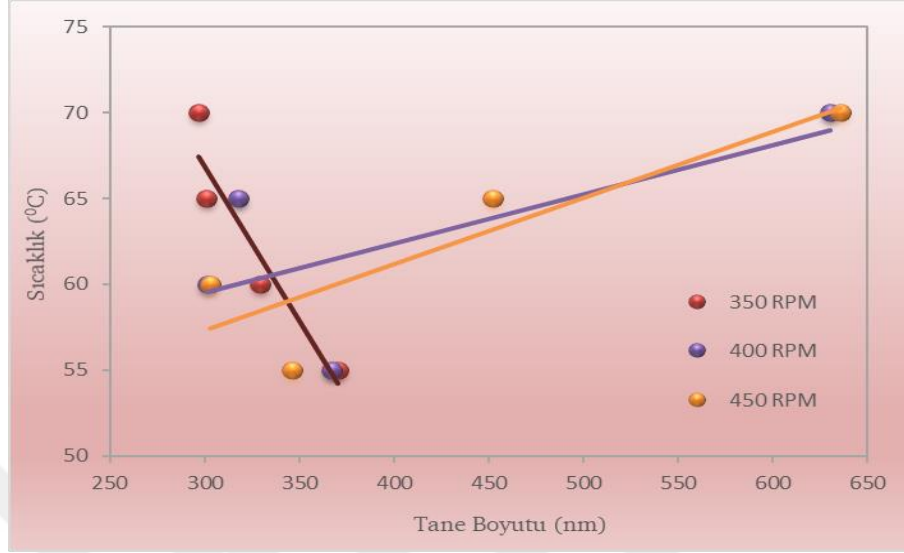


Şekil 5.2 Brookfield viskozitesi üzerine karıştırma hızının etkisi

Şekil 5.2 de Brookfield viskozitesinin her sıcaklık için karıştırma hızı arttıkça, arttığı gözlenmiştir.

5.1.4 Latekslerin Tane Boyutu Üzerine Sıcaklığın ve Karıştırma Hızının Etkisi

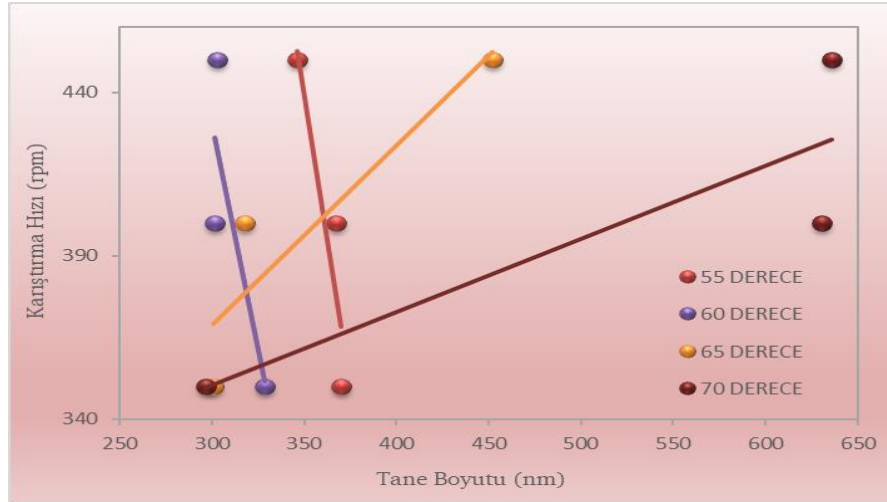
a) Reaksiyon Sıcaklığı



Şekil 5.3 Tane Boyutu üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 5.3 de tane boyutunun her karıştırma hızı için sıcaklık arttıkça, arttığı gözlenmiştir.

a) Karıştırma Hızı



Şekil 5.4 Tane boyutu üzerine karıştırma hızının etkisi

Şekil 5.4 de tane boyutunun 55°C ve 60°C için karıştırma hızı arttıkça tane boyutunun azaldığı 65°C ve 70°C için karıştırma hızı arttıkça, tane boyutunun

olumlu etkilendiği ve arttığı gözlenmiştir.

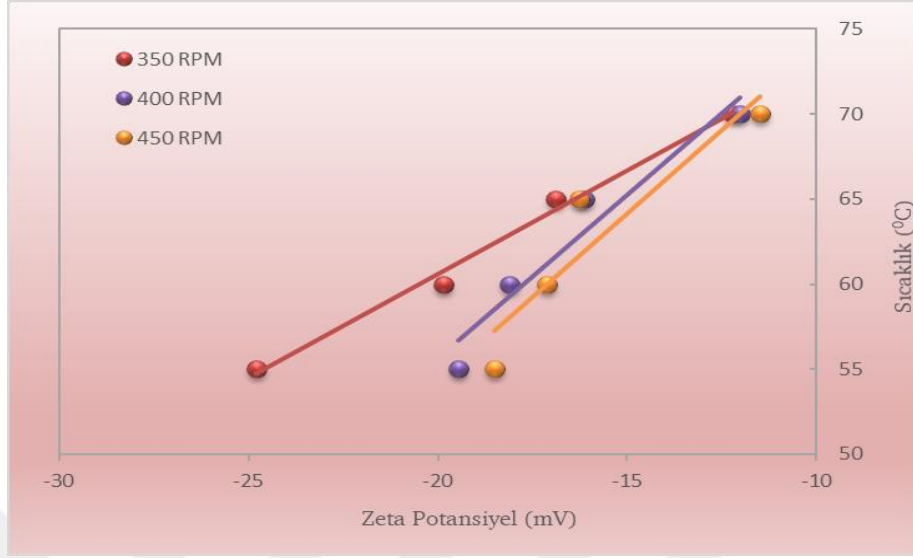
5.1.5 Latekslerin Yüzey Yüklerinin Üzerine Sıcaklığın ve Karıştırma Hızının Etkisi

Bu bölümde, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı değiştirilerek oluşturulan farklı latekslerin yüzey yüklerinin üzerine etkileri şekil 5.5 ve şekil 5.6'da verildi.

Emülsiyonların stabilitelerinde emülsifiye olan damlacıkların yüzey yük ve zeta potansiyellerinin ölçülmesi önemli bir göstergedir; çünkü elektrostatik itme kuvvetinin flokülasyon ve koalesansın önlenmesinde anlamlı katkısı bulunmaktadır. Partiküller arasındaki elektriksel yükler flokülasyon hızını etkiler. Bu nedenle zeta potansiyel flokülasyonun değerlendirilmesinde önemlidir[9].

Kullanılan sisteme dayalı olarak eğer zeta potansiyel belli bir değerin altına düşürülürse, çekim kuvvetleri, itme kuvvetlerinden üstün gelir ve partiküller bir araya gelir. Bu olay flokülasyon olarak bilinir[34].Daha kararlı lateksler elde edilir.

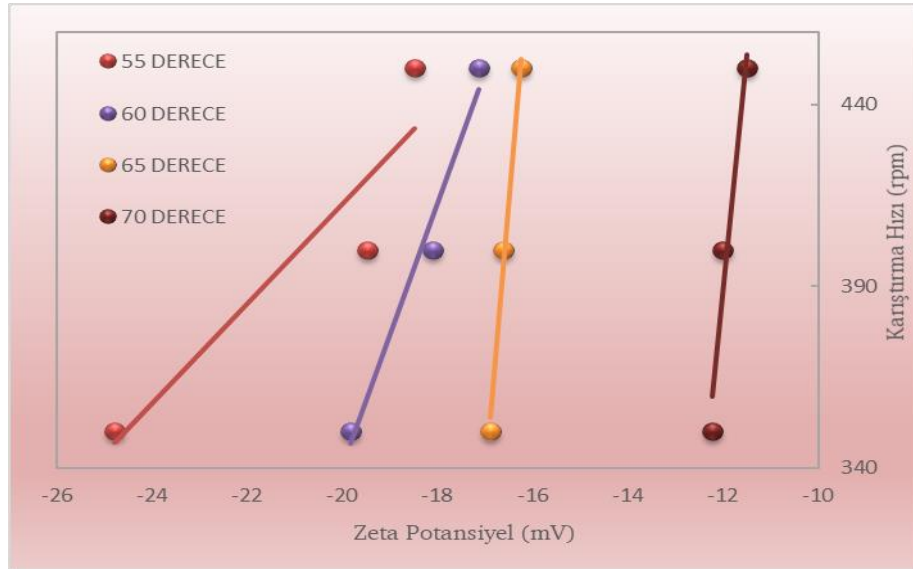
a) Reaksiyon Sıcaklığı



Şekil 5.5 Zeta Potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 5.5 ve Tablo 4.3'ten artan polimerizasyon sıcaklığının artması ile latekslerin zeta potansiyellerinin azaldığı gözlenmiştir.

b) Karıştırma Hızı



Şekil 5.6 Zeta Potansiyeli üzerine karıştırma hızının etkisi

Şekil 5.6 ve Tablo 4.3'ten artan karıştırma hızıyla latekslerin zeta potansiyelinin azaldığı, dolayısıyla latekslerin daha kararlı hale geldiği gözlenmiştir.

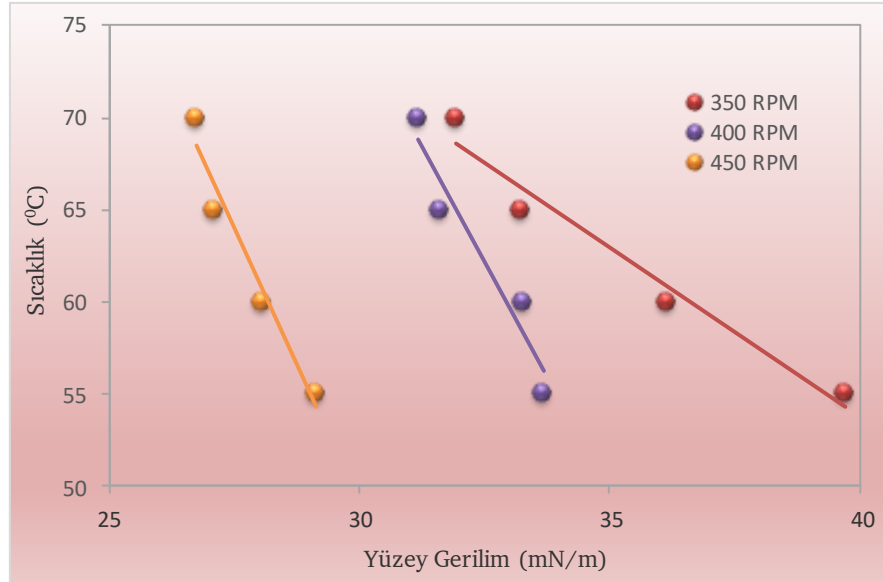
Fakat zeta potansiyelinde ki en etkili değişim ve lateksin daha kararlı hale gelmesini sağlayan faktör reaksiyon sıcaklığıdır.

5.1.6 Latekslerin Yüzey Gerilimlerinin Üzerine Sıcaklığın ve Karıştırma Hızının Etkisi

Bu bölümde, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızları değiştirilerek oluşturulan farklı latekslerin yüzey gerilimleri üzerine etkileri Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verildi.

Emülsiyon polimerizasyon ürünlerinde yüzey gerilimini düşüren faktörün emülgatör olduğu bilinmektedir. Yüzey gerilim, lateks içindeki serbest emülgatör miktarına bağlıdır ve bu miktardaki artış lateksin yüzey gerilimini azaltacak yönde etki eder. Ancak, polimer tanecikleri üzerine emülgatör adsorbsiyonu lateks içindeki serbest emülgatör miktarını düşüreceğinden, adsorbsiyonun artması ile yüzey geriliminde de artış meydana gelir[12]. Bu deneyde emülgatör miktarı sabit tutularak sadece sıcaklık ve karıştırma hızı değiştirilerek lateksler üretilmiştir ve yüzey gerilimi değişimleri dar bir aralıkta değişmiştir.

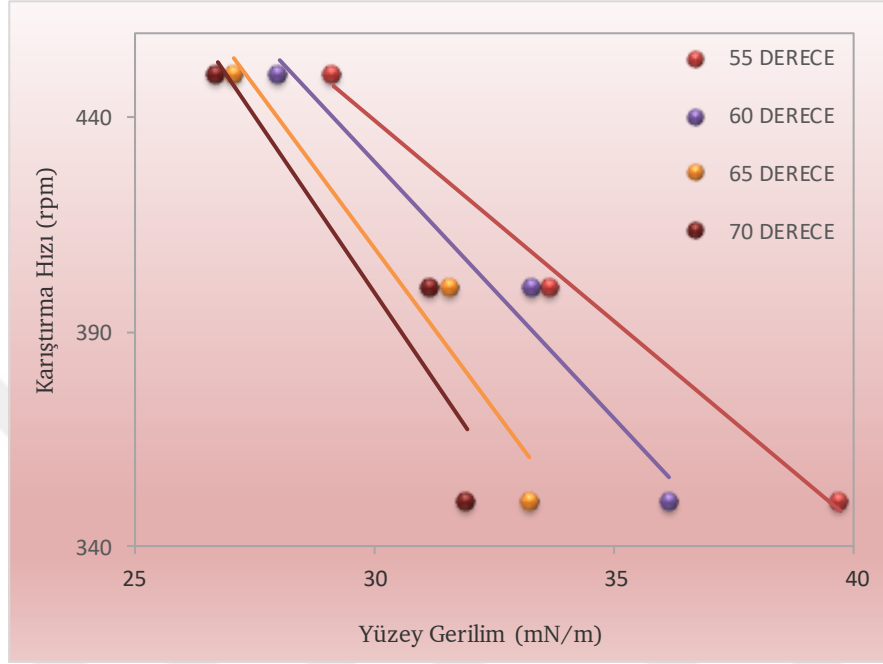
a) Reaksiyon Sıcaklığı



Şekil 5.7 Yüzey Gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 5.7 de görüldüğü gibi artan reaksiyon sıcaklığı ile latekslerin yüzey gerilimi her karıştırma hızı için azalmaktadır.

b) Karıştırma Hızı



Şekil 5.8 Yüzey Gerilimi üzerine karıştırma hızının etkisi

Şekil 5.8 de görüldüğü gibi artan karıştırma hızı ile latekslerin yüzey gerilimi her sıcaklık için azalmaktadır.

5.1.7 Latekslerin Farklı Sıcaklık ve Karıştırma Hızına Bağlı Olarak Değişen Karakterizasyon Sonuçları

- ✓ **Katı madde miktarı;** 450 rpm de yapılan çalışmaların % miktarı olarak daha fazla etkili olduğu düşünüldü.
- ✓ **Lateks % dönüşümleri;** 450 rpm de yapılan çalışmaların % dönüşümlerinin daha etkili olduğu düşünüldü.

✓ **Latekslerin viskozitesi;** Viskozitelerin 55°C-60°C sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda ortalama olarak küçük artışlar gösterip birbirine çok yakın aralıkta değerlerde olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttırılarak 65°C -70°C de yapılan çalışmalarda viskozite değerlerinin bir anda artışa geçtiği görülmüştür. Karıştırma hızının etkilerine bakıldığında yine artan karıştırma hızıyla viskozitenin arttığı görülmektedir. Bu çalışmaya göre yüksek viskoziteli bir lateks isteniyorsa 70°C de yapılan çalışmanın uygun olduğunu görmekteyiz. Viskozitenin artmasıyla daha kararlı ürünlerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.

✓ **Latekslerin tane boyutu;** Sıcaklık ya da karıştırma hızıyla tanecik boyutlarının değişimi ile ilgili sonuçlara bakıldığında 400rpm ve 450rpm karıştırma hızlarında 55°C-60°C lerde tanecik boyutlarında azalma görülürken, sıcaklık artışıyla tanecik boyutlarının da arttığı gözlenmektedir. Fakat 350rpm karıştırma hızında yapılan çalışmalarda tanecik boyutunun azaldığı görülmüştür. Sonuçlardan yola çıkarak düşük tanecik boyutlu lateks üretimi için 350 rpm de yapılan çalışmalarda ve 55°C-60°C de yapılan çalışmalarda emülgatör adsorpsiyonunun daha iyi olduğunu tanecik boyutunun küçülmesinden dolayı söyleyebiliriz. 55°C-60°C de yapılan çalışmalarda tüm karıştırma hızlarında dar bir aralıkta viskozite artışı görülüp tanecik boyutunda genel olarak azalma görülmüştür. Fakat artan sıcaklıkla beraber viskozitelerin artmasına rağmen 400rpm ve 450rpm de 65°C-70°C de tanecik boyutlarının da arttığı gözlenmiştir.

✓ **Latekslerin yüzey yükü (YY);** Alınan ölçüm sonuçları (-) değerlidir. Burada önemli olan sonuçların +25 ; - 25 değerlerine ne kadar yakın olduğudur. Bu yakınlık bize lateksin depolama koşulları, dayanımları, kararlılıkları hakkında bilgi vermektedir. Sonuçlara bakıldığında kararlılık ve depolama koşulları açısından en iyi lateks üretim şartları 350 rpm 55°C de görülmektedir. Fakat genel olarak bakıldığında hem sıcaklık arttıkça hem de karıştırma hızı arttıkça zeta potansiyellerinde düşüş meydana geldiği gözlendi. Karıştırma hızının artmasına bağlı olarak polimer zincirlerinin kırılması nedeniyle yüzey gerilimin

de azalma meydana gelmiştir En kararlı olan üretimin 65°C de yapılan çalışmalarda elde edildiği görülmektedir..

✓ **Latekslerin yüzey gerilimi (YG);** Latekslerin yüzey gerilimlerinin, artan sıcaklık ve karıştırma hızı ile azaldığı görülmektedir. Üretilen latekslerin sentezinde kullanılan emülgatörün, taneciklerin yüzeyinde adsorplanması nedeniyle tane boyutu düşer yüzey gerilim ve viskozite artar.



- [1] Can, S., (2003), "Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu kinetiği ve polimerik ürünün özellikleri üzerine tuz etkisi ", Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [2] Tsuruta T.,Editör Mustafaev M. Polimer Kimyası, 24.Baskı, Seç Yayın Dağıtım, 8-9,2001
- [3] Sarkar S.,Adhakari M.S.,Banerjee M.,Konar R.S., "Thermal Decomposition of Potassium Persulfat in Aqueous Solution " Joum. of Appl.Polymer Scien.,35,1441-1458,1988.
- [4] Lawrence HB, (1989),Emulsions and microemulsions. (2), (Eds: HA Lieberman, MA Rieger,GB Banker), Marcel Dekker Inc., New York,335-378
- [5] Emulsion, <http://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion> , 18 Mart 2014
- [6] Çelebi, N., Emülsiyonlar, www.e-kutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademimodern...17.pdf.pdf , 22 Mart 2014
- [7] Makgavinata, T., (1981), Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, El-Aasser, M.S. ve VanderHoff, J.W., Applied Science Publishers, London and New Jersey.
- [8] Gönül, N., (2000), "Çok Fazlı Sistemler II: Süspansiyon ve Emülsiyon Teknolojisi, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, Ankara.
- [9] Acartürk,F.,Süspansiyonlar www.e-kutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademimodern...25.pdf.pdf , 20 Ekim 2015.
- [10] Akgün,Ü.,(2010), "Farklı HLB değerlerinin vinil asetat-ko-butil akrilat emülsiyon polimerizasyonu üzerine etkilerinin incelenmesi" , Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] Erkal, D. , (2007), "Stiren ve vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonu için polimerik ve katyonik yüzey aktif maddelerin sentezlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul.
- [12] Tıgıcı, Y., (2008), " Laminasyon amaçlı kullanılan emülsiyon polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu " , Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Özçakır, R. , (2014), " Tersiyer amin grubu içeren metakrilat monomer ve polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu " , Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [14] Gençoğlu, Koç, R., (2011) "Farklı değerlikli tuzların vinil asetat-bütül akrilat kopolimerlerinin özellikleri üzerine etkileri", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [15] Gezgin, M. , (2012), "Vinilen karbonat homo ve kopolimerlerinin kontrollü polimerleşme teknikleri ile elde edilmesi" , Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul.
- [16] Kahraman, A. , (2012), "İyi tanımlanmış emülsiyon polimerlerinin farklı emülgatörlerin değişen konsantrasyonları kullanılarak sentezi, karakterizasyonu, koloidal, termal ve yüzey özelliklerinin incelenmesi" , Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Karakoç, V. , (2013), " Arsenik baskılanmış nanopartiküllerle çevre sularından arsenik uzaklaştırılması " , Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [18] Bellikan, E. , (2013), " Yüzeyi polimer kaplı magnetit nano taneciklerin yeni bir yöntemle tek basamakta elde edilmesi " , Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul.
- [19] Baysal, B., 1994, "Polimer kimyası", ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları, 442s, Ankara.
- [20] Köroğlu, A.M., 2006, "Yan Dalda Oksim Esteri Taşıyan Yeni Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Stirenle Kopolimerizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [21] Sünbül, D. , (2007), " Kopolimerlerde benzetim çalışması " , Doktora Tezi , İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul.
- [22] Berber, H., (2012), "Fonksiyonlu vinil monomerleri kullanılarak nano boyutlu emülsiyon polimerlerinin sentezi, modifikasyonu ve karakterizasyonu" , Doktora Tezi , İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul.
- [23] Eliseeva, V.I., Ivanchev, S.S., Kuchanov, S.I. ve Lebedev, A.V., (1981). Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, Plenum Publishing Corporation, New York.
- [24] Erbil, H.Y., (2000). Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Pres, Florida.
- [25] Kahraman, A. , (2007), " Çeşitli emülgatörler kullanılarak vinil asetat-kobütül akrilat emülsiyon kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu, koloidal ve termal özelliklerinin incelenmesi" , Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] Batıgöç, Ç. ,(2010), " Yüzey aktif maddelerin etkileşimlerinin ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi" , Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [27] Gülşen, D. ,(2017), " Farklı emülsiyon polimerlerinin sentezi ve" , Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] Lovell, P.A. ve El-Aasser, M.S. (1997), "Emulsion Polymerization and

Emulsion Polymers”, John Wiley and Sons, Chichester.

- [29] Chujo, K., Harada, Y., Tokuhara, S. ve Tanaka, K. J., (1969), Polym Sci Part C, 27:321-332.
- [30] Saraç, A., Erbil, H. Y. ve Yıldırım, H. , (2002), “Semi-Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate: Effect of Ethoxylation Degree of Non-Ionic Emulsifiers”, J. Appl. Polym. Sci., 86(4) 8:44-851.
- [31] Saraç, A. ve Yıldırım H., J., (2003), “Effect of Initiators and Ethoxylation Degree of Non-Ionic Emulsifiers on Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Emulsion Copolymerization in the Loop Reactor”, Appl. Polym. Sci., 90(2):537-543.
- [32] Saraç, A. ve Yıldırım H., (2006), “Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using A New Protective Colloid. Part 1. Effect of Different Emulsifiers”, Polym. Adv. Techn., 17:855-859.
- [33] Berber H., Sarac, A., Yıldırım H., (2011) , A comparative study on water-based coatings prepared in the presence of oligomeric and conventional protective colloids Progress in Organic Coatings ,71:225–233.
- [34] Gönül,N.,Süspansiyon ve Emülsiyon Teknolojisi
<http://kitaplar.ankara.edu.tr/dosyalar/pdf/267.pdf>, Ankara-2000.