



**MİKROKAPSÜLASYONDA EMÜLSİFİYE
DAMLACIKLARIN KORUNMASINDA
KULLANILACAK POLİMERLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jasur MAKHAMMADIEV

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2020

Bu tez çalışması 19.FEN.BİL.17 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKROKAPSÜLASYONDA EMÜLSİFİYE
DAMLACIKLARIN KORUNMASINDA
KULLANILACAK POLİMERLERİN SENTEZİ

Jasur MAKHAMMADIEV

Danışman
Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran, 2020

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/06/2020

Jasur MAKHAMMADIEV

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİKROKAPSÜLASYONDA EMÜLSİFİYE DAMLACIKLARIN KORUNMASINDA KULLANILACAK POLİMERLERİN SENTEZİ

Jasur MAKHAMMADIEV

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

Tez çalışmasında, değişik maddelerin mikrokapsüllenmesinde yaygın olarak kullanılan polimer esaslı emülsiyeye edici maddelerin sentezi, bu maddelerle misk esansının emülsiyeye edilmesi, kabuk maddesi olarak kullanılan metillenmiş melaminformaldehit sentezi ve emülsiyeye edilmiş esansın metillenmiş melaminformaldehit ile mikrokapsülasyonu yapılmıştır. Emülsiyeye edici polimerler olarak; stiren-maleik anhidrit kopolimeri (SMA) stiren ve maleik anhidrit monomerlerinden, akrilik asit-akrilamid kopolimeri (AA/AAM) akrilik asit ve akrilamidden ve poli 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PAMPS) polimeri ise 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sentezlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerle değişik pH'larda misk esansı homojenizatörde mikrodamlacıklar şeklinde emülsiyeye edilerek zamanla kararlılıkları incelenmiştir. Mikrokapsülasyonda yaygın olarak kullanılan metillenmiş melamin formaldehit (farklı mol oranlarında) sentezlendi ve sentezlenen bu maddeler ile yukarıda emülsiyeye edilmiş olan mikro-damlacıkların mikrokapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu FT-IR, NMR ve TGA ile metillenmiş melamin formadehidin karakterizasyonu FT-IR ve TGA ile mikrokapsüllerin yüksek sıcaklıktaki kararlılıkları TGA ile ve kapsüllerin oda sıcaklığındaki esans salımları ve kapsüllem verimleri incelenmiştir. Elde edilen mikrokapsüllerin verimleri AA/AAM için % 93,7-95,1, PAMPS için % 96,0-96,8 ve SMA için ise % 71,1-74,7 olarak bulunmuştur.

2020, X + 81 sayfa

Anahtar kelimeler: Mikrokapsülasyon, Emülsiyon, AA-AAM kopolimer, SMA kopolimer, AMPS polimer, Metillenmiş melamin formaldehit.

ABSTRACT

M.Sc Thesis

SYNTHESIS OF POLYMERS TO BE USED IN THE PROTECTION OF EMULSIFIETIC DROPS IN MICROCAPSULATION

Jasur MAKHAMMADIEV

Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Hüseyin ENGİNAR

In this study, Synthesis of polymer-based emulsifiers commonly used in microencapsulation of different substances, emulsifying of musk essence with synthesized polymers, synthesis of methylated melaminformaldehyde used as shell material, and microcapsulation of the emulsified musk essence with methylated melaminformaldehyde. Styrene-maleic anhydride copolymer (SMA) from styrene and maleic unhydride monomers, acrylic acid-acrylamide copolymer (AA/AAm) from acrylic acid and acrylamide and poly 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PAMPS) polymer 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid were synthesized as emulsifying polymers; With these synthesized substances, the musk essence was emulsified in the form of micro-droplets in the homogenizer, and their stability was examined over time. Methylated melamine formaldehyde (MMF) (in different molar ratios) commonly used in microcapsulation has been synthesized and emulsified micro-droplets were microcapsulated with these synthesized MMF. Characterization of synthesized polymers by FT-IR, NMR and TGA Characterization of methylated melamine formadehide by FT-IR and TGA high temperature stability of microcapsules with TGA, the emissions of the microcapsules at room temperature and encapsulation efficiencies were examined. The yields of the microcapsules obtained were 93,7-95,1 % for AA / AAm, 96,0-96,8 % for PAMPS and 71,1-74,7 % for SMA.

2020, X + 81 pages

Keywords: Microcapsulation, Emulsion, AA-AAm copolymer, SMA copolymer, AMPS polymer, Methylated melamine formaldehyde.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, çalışmalarım süresince, büyük destek ve yakın ilgisini gördüğüm, bilgi ve birikimleri ile hayatıma yön veren değerli hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR'a teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca mikrokapsüllerin TGA analizlerinde yardımcı olan hocam Doç. Dr. Sedat YURDAKUL'a, NMR analizlerin sonuçlarında yardımcı olan Prof. Dr. Ramazan ERENLER ve Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ'e, laboratuvar çalışmalarının her aşamasında yardımcı olan laboratuvar arkadaşım Hatice YILMAZ'a ve tezim sırasında bu güzel çalışma ortamının oluşmasını sağlayan tüm Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümü hocalarına ve öğrencilerine teşekkür ederim.

Deney ve analizler yapılırken laboratuvar imkânlarını sağlayan Kimya Bölüm Başkanı hocam sayın Prof. Dr. İbrahim EROL'a teşekkür ederim.

Tezime 19.FEN.BİL.17 numarasıyla finansal destek sağlayan BAP'a, tezde kullanılan esans maddesinin temini için Gülçiçek Kimya ve Uçan Yağları San. Tic. A.Ş. firmasına teşekkürlerimi sunarım.

Hayatları boyunca aldığım her kararda yoluma ışık tutan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyerek beni yüreklendiren ve her koşulda yanımda olan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim babam Nasirillo JÖRAKULOV, annem Maksuda JÖRAKULOVA, abim Zohid MAKHAMMADİEV, yengem Maftuna SAYFİYEVA ve kardeşim Mansur MAKHAMMADİEV'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Jasur MAKHAMMADIEV

Afyonkarahisar 2020

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Polimerler	4
2.1.1 Polimerizasyon Reaksiyonları	4
2.1.1.1 Kondensasyon (Kademeli) Polimerizasyonu.....	4
2.1.1.2 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu	6
2.1.1.3 İyonik zincir polimerizasyonu.	12
2.1.2 Polimerlerin Molekül Ağırlığı	13
2.1.3 Polimerlerin Termal Özellikleri	14
2.1.3.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	14
2.1.3.2 Termogravimetrik Metod (TG)	15
2.1.3.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	15
2.2. Mikrokapsülasyon	15
2.2.1 Mikrokapsülasyon Teknikleri.....	18
2.2.1.1 Ara Yüzey Polimerizasyonu	19
2.2.1.2 Yerinde Polimerizasyon (İn-situ) Polimerizasyon	19
2.2.1.3 Faz Ayrımı Metodu (Koaservasyon)	20
2.2.1.4 Süperkritik Akışkan Yöntemi	22
2.2.1.5 Püskürterek Kurutma Yöntemi	22
2.2.1.6 Akışkan Yatak Yöntemi	24
2.3 Emülsiyonlar	24
2.3.1 Emülsiyon Çeşitleri	25
2.3.2 Emülsiyon Oluşum Teorileri	26
2.3.2.1 Elektrikli Çift Katman Teorisi.....	26
2.3.2.2 Yüzey Gerilimi ve Yüzeylerarası Davranış Teorisi	27
2.4 Emülsiyon Stabilitesi.....	27
2.4.1 Kremalaşma.....	28

2.4.2 Birleşme (Koalesans).....	28
2.4.3 Flokülasyon	29
2.4.4 Faz Ayrımı.....	30
2.5 Yapılan Çalışmalar	30
3. MATERYAL ve METOT	38
3.1 Materyal	38
3.1.1 Cihazlar ve Kimyasallar	38
3.2 Metot	39
3.2.1 Emülsiyeye Edici Kopolimer ve Polimer Sentezi	39
3.2.1.1 Akrilik asit-akrilamid Kopolimer Sentezi	39
3.2.1.2 Stiren-maleik anhidrit kopolimerinin (SMA) sentezi	40
3.2.1.3 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid polimerinin (PAMPS) sentezi	40
3.2.2 Emülsiyonların hazırlanması	41
3.2.3 Metillenmiş Melamin Formaldehit Sentezi	42
3.2.4 Mikrokapsüllerin Oluşturulması.....	43
3.2.5 Mikrokapsülleme Verimi.....	44
3.2.5.1 Hekzanla Ekstraksiyon ile Mikrokapsül Verimi	44
3.2.5.2 TGA Yöntemi ile Mikrokapsül Verimi	44
3.2.6 Mikrokapsüllerde Zamanla Ağırlık Kaybı	45
3.3 Analizde Kullanılan Cihazlar	45
3.3.1 Optik Mikroskopu	45
3.3.2 TGA (Termo Gravimetrik Analiz) Analizi.....	45
3.3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR).....	46
3.3.4 NMR Spektroskopisi	46
4. BULGULAR	48
4.1 FT-IR Analiz Sonuçları	48
4.2 NMR Sonuçları	52
4.3 Emülsiyon Çalışması Sonuçları	55
4.4 Termal analiz sonuçları	58
4.5. Mikrokapsüllerin ışık mikroskopu görüntüleri	69
4.6. Mikrokapsül Verimi ve Mikrokapsüllerden Zamanla Madde Kaybı	71
5.TARTIŞMA ve SONUÇ	72
ÖZGEÇMİŞ.....	81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

f	Başlatıcının etkinlik faktörü
k_d	Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti
M	Monomer
$M\bullet$	Monomer radikali
\overline{M}_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
\overline{M}_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
\overline{M}_v	Viskozite ortalama molekül ağırlığı
[R •]	Ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonu
T_g	Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları
T_m	Kristal erime sıcaklıkları
[I ₂]	Başlatıcı konsantrasyonu
dev./dak.	Dakikadaki devir sayısı
mL	Mililitre
nm	Nanometre
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

AA	Akrilik asit
AA/AAm	Akrilik asit-akrilamid kopolimeri
AAm	Akrilamid
AIBN	2,2-azobis-(2-methylpropionitrile)
AMPS	2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid
BE	Başlangıçtaki esans miktarı
BPO	Benzoilperoksit
BY	Esansın başlangıç yüzdesi
EM	Başlangıçtaki esans miktarı
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HE	Hekzan fazına geçen
KM	Kapsülasyonda kullanılan madde miktarı
KV	Kapsül verimi
MA	Maleik anhidrid
MF	Melamin formaldehit
MMF	Metillenmiş melamin formaldehit
PAMPS	Poli 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid
PB	Potasyum persülfat
PVC	Polivinilklorür
SMA	Stiren-Maleik anhidrid kopolimer
ST	Stiren
TGA	Termo gravimetrik analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler	7
Şekil 2.2 Benzoilperoksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu	8
Şekil 2.3 Potassium persulfate ve AIBN buzulum reaksiyonu.....	9
Şekil 2.4 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu	10
Şekil 2.5 Radikalik sonlama reaksiyonu	11
Şekil 2.6 İyonik zincir polimerizasyonu	13
Şekil 2.7 Mikrokapsülün temel yapısı.....	16
Şekil 2.8 Mikrokapsüllerin Morfolojisi.....	17
Şekil 2.9 İşlem sürecinde polimerizasyonu ile mikrokapsül oluşumu	20
Şekil 2.10 Faz ayırım metodu (koazervasyon yöntemi).....	21
Şekil 2.11 Kompleks Koaservasyon Yöntemi.....	22
Şekil 2.12 Püskürterek kurutma yöntemi	23
Şekil 2.13 Akışkan yatak yöntemleri ile mikrokapsülasyonun şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.14 Emülsiyon sistemlerinde meydana gelen fiziksel kararsızlık olaylarını mekanizması.....	28
Şekil 2.15 Stabil emülsiyon ile floküle olmuş emülsiyon arasındaki fark	30
Şekil 3.1 Akrilik asit ve akrilamitten akrilik asit-akrilamid kopolimeri sentezi	40
Şekil 3.2 Stiren ve maleik anhidritten stiren-maleik anhidrit kopolimeri sentezi	40
Şekil 3.3 2-Akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asitten(AMPS) 2-Akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asit polimeri(PAMPS) sentezi	41
Şekil 3.4 Mikrokapsülasyon şeması	43
Şekil 4.1 Akrilik asit-akrilamid kopolimer(A), akrilik asit (B) akrilamid(C)'in FT-IR spektrumu	48
Şekil 4.2 Stiren (A), maleik anhidrit (C), stiren-maleik anhidritkopolimeri (B) FT-IR spektrumu	50
Şekil 4.3 AMPS monomeri (A) ve PAMPS polimerine (B) ait FT-IR spektrumu	51
Şekil 4.4 Akrilik asit-akrilamid kopolimerin ¹ H-NMR grafiği	52
Şekil 4.5 Stiren-maleik anhidrit kopolimerin ¹ H-NMR grafiği.....	53
Şekil 4.6 Poli 2-Akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asit ¹ H-NMR grafiği.....	54
Şekil 4.7 Esans 30-250 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.....	55

Şekil 4.8 Akrilik asit-akrilamid kopolimerin 30-550 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği	56
Şekil 4.9 AMPS ile değişik pH larda yapılan emülsiyonun zamanla değişimi.....	57
Şekil 4.10 Esans 30-250 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.....	58
Şekil 4.11 Akrilik asit-akrilamid kopolimerin 30-550 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği	59
Şekil 4.12 Metillenmiş melaminin formaldehitin 30-450 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği	60
Şekil 4.13 AA/AAM kopolimeri ile emülsiyeye edilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile kapsüllenmiş mikrokapsüllerin 30-500 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği	61
Şekil 4.14 Esans, AA/AAM kopolimeri, metillenmiş melaminin formaldehit ve mikrokapsüllerin 30-550 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.....	62
Şekil 4.15 Stiren-maleik anhidrit kopolimerinin 30-550 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği	63
Şekil 4.16 Stiren-maleik anhidrit kopolimeri ile emülsiyeye edilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile kapsüllenmiş mikrokapsüllerin 30-500 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği	64
Şekil 4.17 Esans, stiren-maleik anhidrit kopolimeri, metillenmiş melaminin formaldehit ve mikrokapsüllerin 30-550 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği	65
Şekil 4.18 AMPS polimerinin 30-450°C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği	66
Şekil 4.19 AMPS polimeri ile emülsiyeye edilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile kapsüllenmiş mikrokapsüllerin 30-450 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği	67
Şekil 4.20 Esans, PAMPS polimeri, metillenmiş melaminin formaldehit ve mikrokapsüllerin 30-450 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği	68
Şekil 4.21 Akrilik asit-akrilamid kopolimeriyle elde edilen emülsiyeye damlacıkların (a) sulu (b) ve kuru (c) ortamdaki mikrokapsüllerin ışık mikroskobu görüntüleri	69
Şekil 4.22 PAMPS polimeriyle elde edilen emülsiyeye damlacıkların (a) sulu (b) ve kuru (c) ortamdaki mikrokapsüllerin ışık mikroskobu görüntüleri	69
Şekil 4.23 SMA kopolimeriyle elde edilen emülsiyeye damlacıkların (a) sulu (b) ve kuru (c) ortamdaki mikrokapsüllerin ışık mikroskobu görüntüleri.....	70

- Şekil 4.24** Akrilik asit-akrilamid kopolimeriyle elde edilen emülsiyeye damlacıkların pH 4,5 (a), 5,0 (b) ve 5,5 (c) ortamlarında elde edilen mikrokapsüllerin ışık mikroskobu görüntüleri 70
- Şekil 4.25** Farklı emülsiyeye edici maddeli mikrokapsüllerde zamanla ağırlık kaybı 71



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 I ₂ şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın göre parçalanabilir	10
Çizelge 2.2 Çoğalma basamağına ait kinetik eşitlik.....	11
Çizelge 2.3 Radikal polimerizasyonundaki hız sabitleri	12
Çizelge 2.4 Yaygın kullanılan mikrokapsülasyon teknikleri	18
Çizelge 2.5 Yaygın kullanılan mikrokapsülasyon teknikleri	19
Çizelge 4.1 Akrilik asit-akrilamid kopolimer(A), Akrilik asit (B) akrilamid(C)'in FT-IR spektrumundan elde edilen aktif gruplarının pik değerleri.....	49
Çizelge 4.2 Stiren (A), maleik anhidrit (C), stiren-maleik anhidritkopolimerinin(B) elde edilen aktif gruplarının pik değerleri	50
Çizelge 4.3 AMPS monomeri (A) ve PAMPS polimerine (B) ait FT-IR spektrumundan elde edilen aktif gruplarının pik değerleri	51

1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin gelişmesiyle birlikte ilaç, tarım, kozmetik, gıda, tekstil ve inşaat endüstrilerinde de hızlı değişiklikler gözlenmektedir. Rekabetin fazla olduğu endüstrilerde başarı elde edebilmek için ürünlerin ekonomik, çevreci ve yeni bir yönünün de ortaya konması gerekmektedir. Teknolojik gelişmelere paralel olarak inovasyon ürünlerinde de değişimler görülmüştür. Bu inovasyon ürünlerinde; tüketicinin istekleri göz önüne alınmakla birlikte, ekonomik, estetik fonksiyonel özelliklerinde ürüne değer katarak pazar payını artıracığı belirtilmiştir. Ürüne yukarıda belirtilen özellikleri kazandıran olaylardan biri de ürünün mikrokapsüllemesidir. Mikrokapsülleme ürünlere yeni bir bakış açısı kazandırmakla birlikte ürünün katma değerini de artırmaktadır.

Mikrokapsülasyon işlemi birçok sektörde yaygın olarak kullanılmakla birlikte ürüne de birçok avantaj sağlamaktadır. Bunların bazıları ise; çekirdek maddesinin salınımını kontrol etmek, kararlılığını arttırmak, toksitesi yüksek malzemeleri güvenli bir şekilde taşımak, çekirdek maddesindeki istenmeyen tat ve kokuları gizlemek, zararlı çevresel şartlardan korumak (mikroorganizma, nem, sıcaklık ve zararlı UV ışınları), biyolojik elverişliliği arttırmak, organları ilacın tahriş etkilerinden korumak, sıvı maddeleri daha kolay taşınması için katı hale dönüştürmek, esans gibi uçucu özelliğe sahip maddelerin uçuculuğunu geciktirmektir. Yukarıda belirtilen özelliklerde dolayı kapsüllenmiş maddeler hem dış etkenlere karşı korunmuş hem de raf ömürleri uzatılmış olmaktadır (Alic vd. 2012).

Mikrokapsüller temelde iki ana bileşenden oluşan 1-1000 µm arasında değişen yapılardır. Bunlardan birisi çekirdeği oluşturan katı sıvı veya gaz formundaki iç faz maddesi, diğeri ise bu çekirdek maddesini içerisinde hapsedecek olan kabuk veya duvar maddesidir. Sıvı halde bulunan aktif maddeler genellikle emülsiyeye edildikten sonra kapsüllemesi yapılmaktadır.

Yüzey gerilimi yüksek iki sıvının (su-yağ) bir biri içerisinde dağıtılması oldukça zordur. Bunun için iki madde arasındaki yüzey gerilimini düşürecek madde ortama ilave edilmesi gerekmektedir. Küçük moleküllü yüzey aktif maddeler, polisakkaritler,

amfoterik proteinler, fosfolipitler ve sentetik polimerler, iki faz arasında yüzey gerilimini düşüren maddeler olarak bilinirler.

Emülsiyeye edilmiş mikrodamlarıklar gerek oluşturulduktan sonra gerekse mikrokapsülasyon sırasında kararlılıklarını korunması gerekmektedir. Homojenizasyon sırasında, emülsiyeye edici maddeler, oluşan mikrodamlarıkların yüzeylerine tutunmakta ve damlacıkların bozulmasını kolaylaştıran ara yüzey gerilimini düşürmektedir. Bununla birlikte, mikrodamlarıkların etrafında koruyucu bir katman oluşturarak damlacıkların kümeleşmesini de engellemektedir.

Yüzey aktif maddeler mikro damlacıkların normal durumlarda kararlılığını korurken mikrokapsülasyon sırasında kapsül üzerinde kabuk oluşumunu olumsuz yönde etkilediğinden mikrokapsülasyon işlemlerinde çok fazla tercih edilmemektedir. Belirli molekül ağırlığına sahip polimerlerin emülsiyon oluşumunda sonra ve kapsülasyon sırasında damlacıkların kararlılığını iyi koruduğundan mikrokapsülasyon işlemlerinde yüzey aktif maddelere oranla daha fazla tercih edilmektedir.

Emülsiyeye edici madde olarak doğal ve sentetik yapıdaki polimerler gıda, ilaç, boya, kozmetik gibi değişik sektörlerde kullanılmaktadır. Her iki polimerinde kendilerine özgü karakteristiklerinin yanında bazı üstün tarafları bulunmaktadır. Sentetik polimerler ise istenilen molekül büyüklüğünde, kullanılacağı yere göre fonksiyonel grup içeren kimyasal yapıdaki maddelerdir.

Polimerler, monomerlerin bir araya getirilerek kovalent bağla bir birine bağlanarak değişik molekül ağırlığında ve birden çok fonksiyonel gruplara sahip organik yapıdaki kimyasallardır.

Selüloz, nişasta ve doğal kauçuk gibi polimerler çevremizde doğal olarak bulunmakla birlikte, senetetik polimerler on dokuzuncu yüzyılın ortalarından beri sentezlenmekte ve her geçen gün değişik endüstriyel alanlarda kullanımı artmaktadır. Günümüzde, geçmişte çokça kullanılan bakır, çelik, alüminyum gibi metaller yerlerini fanoksiyonel polimerlere bırakmış durumdadırlar.

Polimerler; ucuz, hafif, yeterli mekanik özelliklere sahip, genellikle kolayca şekillendirilebilir, çeşitli amaçlara uygun, dekoratif, kimyasal olarak inert ve korozyona dayanıklı malzemelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makina, kimya, tekstil, endüstri ve farklı mühendislik alanlarda çalışanlarında ilgisini çeken materyallerdir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde emülsiyon işlemlerinde kullanılacak olan polimerlerin molekül ağırlıkları 50 000-750 000 arasında olduğu, fonksiyonel grup olarak karboksilik asit, amid, benzen, hidroksil, sülfonat, etoksi, alkil, amin, betain gibi gruplar içerdiği görülmüştür.



2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Polimerler

Polimerler, monomer moleküllerinin kovalent bağlarla oluşturdukları değişik molekül ağırlıklı moleküllerdir. Polimerlerin oluşabilmesi için monomerlerin yapısında iki veya daha fazla fonksiyonel grup ve bazılarında ikili ve üçlü bağlar da bulunmakatadır. Kolayca reaksiyona giren hidroksil, amin, karboksilik asit, açılabilir halka, çift bağ gibi aktif grup uçlar üzerinden polimerleşme meydana gelir. Polimerizasyonun başladığı ve yürüdüğü aktif merkez tiplerine göre, polimerizasyon, yoğunlaşma (kademeli) ve katılma (zincir) polimerizasyonu, vb. şeklinde sınıflandırılabilir (Boztuğ 1999). Katılma polimerizasyonu, serbest radikal polimerizasyonu ve iyonik (anyonik ve katyonik) zincir polimerizasyonu mekanizmaları üzerinden yürür.

2.1.1 Polimerizasyon Reaksiyonları

2.1.1.1 Kondensasyon (Kademeli) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu, farklı fonksiyonel gruplar (-COOH, -NH₂, -OH) içeren monomerlerin reaksiyonu sonucunda H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük ve polar bir molekülün ayrılmasıyla oluşan bir polimerizasyondur. Bu polimerizasyonda, farklı fonksiyonel gruplara sahip iki monomer etkileşimesi sonucunda meydana gelir. Bu nedenle basamaklı polimerleşmede her monomerde en az iki fonksiyonel grup olması gerekirken, büyüme reaksiyonu için bir başlatıcı gerekmez (Boztuğ 1999).

Polimerdeki tekrarlanan birim, reaksiyona giren monomerlerin fonksiyonalitesine bağlıdır. İşlevsellik, monomer molekülü başına fonksiyonel grupların sayısıdır. Eğer işlevsellik ikiden azsa, düşük moleküler ağırlıklı bir kondenzasyon ürünü elde edilir, eğer ikiye eşitse, düz zincirli bir yapıya sahip bir polimer ve ikiden fazla ise, çapraz bağlı ağ yapı polimerleri meydana gelir. Kondenzasyon polimerizasyonunda yüksek moleküler ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri olmalıdır. Yani, işlevsellik arttıkça, polimerin dallanma olasılığı ve molekül ağırlığı artar. Reaksiyonun

herhangi bir aşamasında, ortamda çok farklı molekül ağırlığı dağılımına sahip moleküllerin bir karışımı vardır (Keskin 2009).

Kondensasyon polimerleşmesinin zincir polimerleşmesinden farkı zincir büyümesinin başlatıcı kullanılmamasıdır. Diğer bir fark, monomerlerde bulunan fonksiyonel grupların serbest radikaller, anyonlar veya katyonlar yerine aktif merkezler olmasıdır. Aktif merkezler zincir polimerizasyonunda bir seferde bir monomer eklerken, monomerler basamaklı polimerizasyonunda oligomerler oluşturmak için istatistiksel olarak birbirleriyle reaksiyon verirler. Oligomerler ise diğer oligomer ya da monomer ile birleşerek küçük makro molekülleri, bunlar da yine aynı şekilde oligomer ya da monomerler ile birleşerek büyük makro molekülleri oluştururlar. Böylece polimer büyük ya da küçük parçacıkların eklenmesiyle daha da büyür. Kondensasyon polimerleşmesinde monomer ya da oligomerlerin her birleşmesinde H₂O, HCl gibi küçük polar gruplar ayrılır. Sonuç olarak, kondenzasyon polimerizasyonunda; başladıktan kısa bir süre sonra ortamda monomer kalmaz ve polimer reaksiyonu süresince polimerin ağırlığı sürekli artar (Saçak 2002). Kondensasyon polimerizasyonlarının genel özelliklerini şöyle sıralanabilir (Baysal 1994);

- Ortamdaki herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir.
- Monomer konsantrasyonu reaksiyonu başlangıçtan itibaren sürekli olarak azalır.
- Reaksiyon boyunca polimer molekülünün ağırlığı sürekli olarak artar.
- Yüksek moleküler ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
- Kullanılacak olan monomerlerin saflığı yüksek olmalıdır.
- Denge reaksiyonları olduğu için kontrolü kolaydır (Allen 1974).
- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında, ortamda çok farklı moleküler ağırlık dağılımına sahip bir karışımı vardır (Keskin 2009).

Poliamidler, polyesterler ve poliüretanlar, kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilebilir. Örneğin; Polyamidler, amino gruplarının karboksilik asitler veya asit klorürler ile yoğunlaşmasının sonunda ortaya çıkarlar (Saçak 2002).

2.1.1.2 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine dâhil olmaları ile oluşur. Katılma polimerizasyonu, yapısında çift veya üçlü bağ bulunan monomerlerin reaksiyonu sonucunda oluşurlar (Boztuğ 1995). Polimerizasyon mekanizması, çift bağların açılmasıyla oluşturulan aktif merkezlere yeni monomerlerin eklenmesine dayanmaktadır. Aktif merkez bir katyon veya anyon olabildiği gibi aynı zamanda eşlenmemiş elektronlu serbest radikal adı verilen bir ara ürün de olabilir (Keskin 2009).

Katılma polimerizasyonu, monomerdeki çift bağın parçalanmasıyla başlar ve çok sayıda molekül, polimeri oluşturmak için kimyasal bağlarla birbirine bağlanır. Bu tür bağlanmanın iki temel özelliği vardır (Boztuğ 1995). Bunlar: Polimer dışında polimerizasyon sırasında başka hiçbir madde oluşmaz ve polimerdeki elementel birimlerin bileşimi monomer bileşimi ile aynıdır. Yani, polimerin temel molekülünün kaba formülü ile monomerin kaba formülü aynıdır. Monomerler zincire sadece büyüme reaksiyonunda katılır ve reaksiyon sırasında monomer konsantrasyonu yavaş yavaş azalır. Reaksiyon süresi uzarsa, verimlilikte bir artış gözlenir, ancak moleküler ağırlık fazla değişmez. Çünkü moleküler ağırlığı yüksek makromoleküller aniden oluşur (Keskin 2009). Katılım polimerizasyonu, polimerizasyon mekanizmasındaki aktif uca bağlı olarak serbest radikal ve iyonik olarak ikiye ayrılır. Oluşan aktif uc radikalse serbest radikal polimerizasyonu, iyon ise iyonik katılma polimerizasyon denir. Koordinasyon katalizörleri (Ziegler-Natta) kullanılarak üretilen polşmerlerde temel olarak korordinasyon polimerizasyondur. Bu polimerizasyon yöntemiyle, monomerlerin polimer zinciri boyunca dizilimini (stereokimya) kontrol etmek mümkündür (Saçak 2002). Katılım polimerizasyonu üç şekilde yapılabilir: serbest radikal, iyonik ve koordinasyon katılma polimerizasyonu, serbest radikal, iyonik ve koordinasyon olmak üzere üç şekilde yapılabilir.

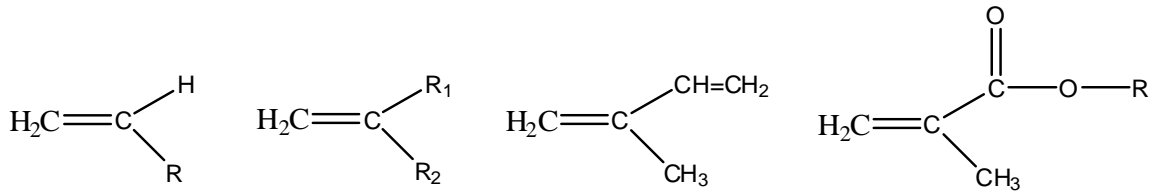
Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük yapılarıdaki molekülleri oluştururlar. Serbest radikaller, bir veya daha fazla

eşleştirilmemiş elektron içeren atomlar veya atom grupları denir. Radikaller pozitif veya negatif yük taşımasına rağmen, paylaşılmamış elektron ve eksik oktet nedeniyle çok etkin parçacıklardır. Radikaller yüksek enerjili, etkili kısa ömürlü, izole edilemeyen ara maddelerdir (Fessenden ve Fessenden 1992). Bu reaksiyonlarda her bir makromolekülün meydana gelmesi ara basamaklardan oluşan çok basamaklar sonucunda meydana gelirler. Polimer oluşumu meydana gelmezden önce başlatıcı olarak ortama konan başlatıcıların ısı veya ışık yardımıyla serbest radikalleri meydana getirilir. Oluşan radikaller monomer molekülleri ile birleşerek, bu molekülleri aktive eder. Ortamdaki monomer molekülleri radikal yapıdaki aktifleşmiş moleküllerle reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Polimer zinciri büyürken, büyümenin her kademesinde zincir yapısının sonunda serbest radikal uçlar meydana gelir. Bu reaksiyonlar sonucunda daha büyük moleküller birleşerek polimer zinciri tamamlanmış olmaktadır (Baysal 1994).

Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler, olefinik yapılar, tmonosüstitüe alkenler, 1,1-disüstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) formunda olabilir.



Şekil 2.1 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler (R: H, Cl, metil, fenil, piridinil, ...).

Monomer (C = C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitali hibritleşir ve üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller, komşu atomların ters spin orbitalleri ile bağ meydana getiriler. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları sigma bağlarından% 30'a kadar daha zayıftır (Fessenden ve Fessenden 1992). Radikalik polimerizasyonlarda, monomer molekülüne yaklaşan serbest radikaldeki tek elektron, çift bağın pi elektronunu (radikaldeki tek

elektronun spinine zıt olan elektron) çekerek normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu arada, aynı spinli elektron monomerin diğer ucuna itilir ve yeni bir radikal ortaya çıkar.

Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Başlatıcılar

Radikal polimerizasyonda en yaygın kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir.

Peroksit Bileşikleri:

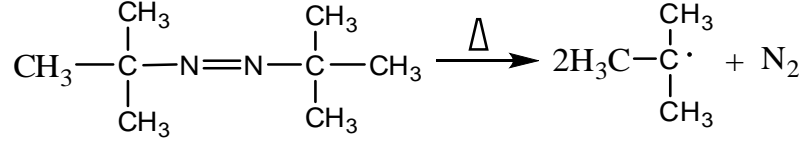
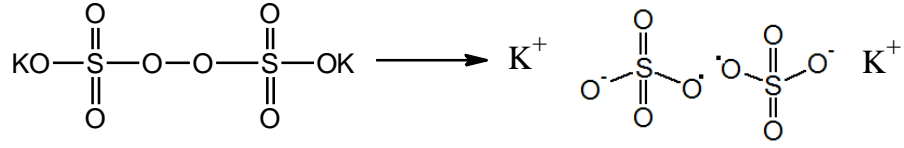
Endüstriyel ve temel araştırmalarda, kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri ilk sırada yer almaktadır. Bunların en çok bilinenleri arasında 70° C'de parçalanana benzoilperoksit gelmektedir. Benzoil peroksit ısıtıldığında zaman zaman fenil radikallerini oluşturarak parçalanır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Benzoilperoksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.

Persülfatlar ve Azobisisobütironitril (AIBN)

Diğer başlatıcılar arasında yaygın olarak kullanılan potassium persulfate ve azobisisobütironitril (AIBN) gelmektedir. Bu iki bileşiğin sıcaklıkla bozularak radikal oluşumu şekil 2.3 verilmiştir.



Şekil 2.3 Potassium persulfate ve AIBN buzulum reaksiyonu.

Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

Başlama Basamağı

Radikal polimerizasyonun başlatılması için gerekli olan radikaller, radyasyon, termal veya kimyasal bir yolla oluşturulabilir. Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur ve aktivitesini belirli bir süre koruyarak bir polimer zincirinin oluşmasını sağlarlar. Serbest radikal üreten maddelerle başlatılan polimerizasyonlar, termal polimerizasyonlardan her zaman çok daha hızlı olmuştur. Serbest radikaller, çift bağdaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken, diğer elektronun çiftleşmemiş olarak ayrıldığı kabul edilmektedir.

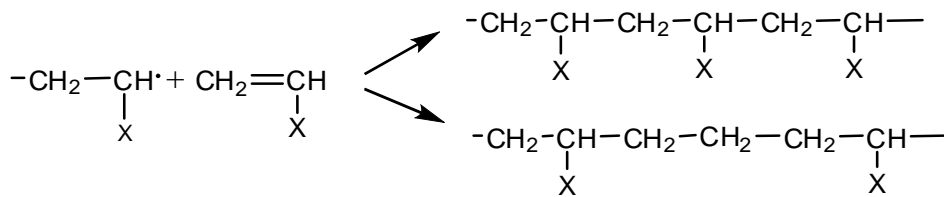
I₂ şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın göre aşağıdaki şekilde parçalanabilir.

Çizelge 2.1 I_2 şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın göre parçalanma kinetiği.

$I_2 \xrightarrow{k_d} 2I\cdot$	Başlatıcı radikal oluşumu k_d : başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti
$r_d = 2k_d f [I_2]$	r_d : başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı f : Başlatıcının etkinlik faktörü
$I\cdot + M \xrightarrow{k_i} IM\cdot$	Monomere radikal aktarımı
$r_i = k_i [I\cdot] [M]$	$[I_2]$: Başlatıcı konsantrasyonu r_i : monomer radikallerin çoğalma hız
$r_i = r_d = 2k_d f [I_2] + r_{i, \text{Termal}}$	

Çoğalma Basamağı

Reaksiyonun ilerlemesi sırasında monomer zinciri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi baş-kuyruk, baş-baş veya kuyrukkuyruk birleşmesiyle ilerleyebilir. Reaksiyonun ilerlemesi sırasında, monomer zinciri, aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi baş-kuyruk, baş-kafa veya kuyruk kuyruğu kombinasyonu ile ilerleyebilir. Her iki tip zincir içerisinde değişik şekilde tekrarlanabilir.



Şekil 2.4 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu.

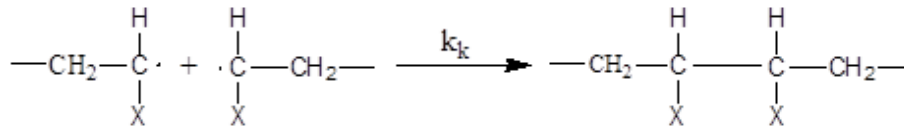
Monomer radikaline diğer monomerlerin katılması aşamasıdır. Bu reaksiyonlardaki hız sabitinin değeri, pek çok kimyasal reaksiyon hız sabitine daha yüksektir. Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir $10^{-2} - 10^{-3}$ saniyede oluşur (Akar 1981).

Çizelge 2.2 Çoğalma basamağına ait kinetik eşitlik.

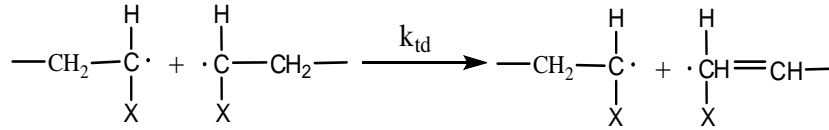
$IM_1 \cdot + M \xrightarrow{k_p} IM_2 \cdot$	iki monomerden zincir oluşumu
$IM_2 \cdot + M \xrightarrow{k_p} IM_3 \cdot$	üç monomerden zincir oluşumu
$IM_3 \cdot + M \xrightarrow{k_p} IM_4 \cdot$	dört monomerden zincir oluşumu
...	ara basamak zincir büyümesi
$IM_n \cdot + M \xrightarrow{k_p} IM_{n+1} \cdot$	n+1 monomerden zincir oluşumu
$r_p = k_p[M][R \cdot]$	[R*]: ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonudur

Sonlanma Basamağı

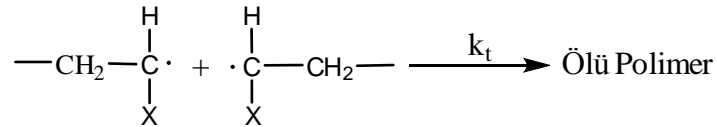
Radikallerin ortadan kalkma aşaması ise, sonlanma basamağı olarak adlandırılır ve iki olası yol söz konusu olabilir. Bunlar birleşerek ile sonlanma ve orantısız Sonlanma şeklinde meydana gelir (Şekil 2.5) (Baysal 1994).



(iki zincir birleşerek sonlanma)



(Hidrojen transferi ile orantısız sonlanma)



Şekil 2.5 Radikalik sonlama reaksiyonları.

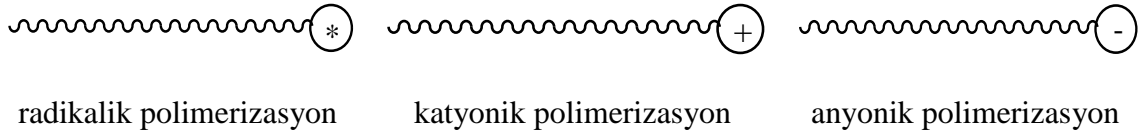
Çizelge 2.3 Radikal polimerizasyonundaki hız sabitleri.

$k_t = k_{tc} + k_{td}$	
$r_t = 2k_t [R \cdot]^2$	r_t :sonlanma hızına ait kinetik eşitlik
$r_t = r_d = 2k_t [R \cdot]^2$	
$r_d = 2k_d f [I_2]$	
$[R \cdot]^2 = \frac{2 k_d f [I_2]}{2 k_t}$	Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;
$[R \cdot] = \sqrt{\frac{2 k_d f [I_2]}{2 k_t}}$	
$r_p = k_p \sqrt{\frac{k_p f}{k_t}} [I_2]^{\frac{1}{2}} [M]$	
$K = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}}$	Polimerizasyon hız sabiti K;
$r_p = K [I_2]^{\frac{1}{2}} [M]$	Çoğalma basamağına ait hız ifadesi

Ortamdaki radikal konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, radikal moleküllerin sonlanma hızları o derece fazla olacaktır. Böylece bu oluşacak polimerin mol kütlesi radikal konsantrasyonunun artması ile azalır. Kararlı hal koşulu nedeniyle radikallerin oluşumu ile tükenme hızının değişmez.

2.1.1.3 İyonik zincir polimerizasyonu.

İyonik zincir polimerizasyonu, aktif merkezin karakterine bağlı olarak iki ayrı başlık altında, katyonik zincir polimerizasyonu ve anyonik zincir polimerizasyonu olarak incelenebilir. Katyonik polimerizasyonda, zincir büyümesi katyonik merkezlerden, anyonik polimerizasyon ise anyonik merkezlerden sağlanır. Monomer molekülleri bu aktif merkezlere art arda katılır ve aşağıda şematik olarak gösterilen aktif polimer zincirlerine dönüşür (M.Saçak 2002).



Şekil 2.6 İyonik zincir polimerizasyonu.

2.1.2 Polimerlerin Molekül Ağırlığı

Küçük moleküllerin ve monomerlerin moleküler ağırlıkları kesin olarak bilinmektedir. çünkü aynı maddenin tüm molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir stiren maddesinden yapılmış bir cisim içindeki bütün stiren moleküllerinin ağırlığı 104 g/mol dür. Ancak stiren polimerize olduğunda polistiren moleküllerinin ağırlıkları eşit değildir. Bu nedenle, polimerlerin moleküler ağırlıkları ortalama olarak verilmektedir. Molekül ağırlığı belirlenmesinde ortalama molekül ağırlıkları kullanılır (Baysal 1994). Bunlardan başlıcaları şunlardır:

Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur. N_X : Ağırlığı M_X olan moleküllerin sayısı M_X : herbir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki formül 2.1’de ifade edilir:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_X \cdot M_X}{\sum N_X} \quad (2.1)$$

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), ışık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki formül 2.2’de ifade edilir:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_X \cdot M_X^2}{\sum N_X \cdot M_X} \quad (2.2)$$

Viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v), viskozite ölçümü ile bulunan molekül

ağırlığıdır. a: sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki formül 2.3'de ifade edilir:

$$\overline{M}_V = \left[\frac{\sum N_X \cdot M_X^{a+1}}{\sum N_X \cdot M_X} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (2.3)$$

2.1.3 Polimerlerin Termal Özellikleri

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ' in altında olmalıdır. Diğer yandan, eğer bir polimer plastik olarak kullanılacaksa, her zaman T_g 'nin üzerindeki T_m 'nin altındaki bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek için, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), T_g gerekse T_m 'in belirlenmesinde hızlı ve kolay bir şekilde elde edilen termal yöntemler arasında en çok kullanılan iki tekniktir.

2.1.3.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre koşullarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden oluşur. Bunlardan biri incelenen numuneye, diğeri referans maddeye aittir. Numune ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları, elektrik gücü ilavesiyle yaklaşık olarak aynı programlanan sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlı güçler arasındaki fark, numunedeki enerji değişim oranını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

2.1.3.2 Termogravimetrik Metod (TG)

Kontrollü koşullar altında maddelerin sıcaklığını değiştirerek ağırlıktaki değişimin ölçülmesine termogravimetri (TG) denir. TG deneyinde ölçülen değişkenler ise ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Termogravimetrik analiz tekniği genellikle polimerlerin termal kararlılığını ölçmek için kullanılır. Termogravimetri, bir polimer numunesinin zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütle kaybını izleme tekniğidir. Sıcaklıkla birlikte kütle kaybı sabit bir ısıtma hızında incelenirse, dinamik-termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal-termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozulmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ek olarak, polimerin termal bozunma reaksiyonunun derecesi ve aktivasyon enerjisi gibi büyüklükler, farklı değerlendirme teknikleri kullanılarak hesaplanabilir.

2.1.3.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu yöntemde, numune polimer ve referans madde sıcaklığı arasındaki farklar, kontrollü koşullar altında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay meydana gelirse, numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla artacaktır. Endotermik bir olay ise, zıt yönde bir sıcaklık farkı oluşur. Katı ve sıvı numuneler DTA ölçümlerinde kullanılabilir.

2.2. Mikrokapsülasyon

Mikrokapsülasyon, protein, boya, ilaç veya kozmetikler gibi günlük yaşamda çok kullanılan çeşitli kimyasalların sıvı, gaz veya katı halde uygun bir kabuk içerisinde hapsedilmesidir. Mikrokapsülleme, beslenmeden, maddelerin uzun raf ömrüne kadar her şeyi sağlamak için yapılabilmektedir.

Son yıllarda çeşitli proteinler, bakteriler, hormonlar, hücreler, antikorlar, boyalar, pigmentler, katalizörler, yapıştırıcılar, esanslar, besin maddeleri, polielektrolitler, vitaminler, tarım kimyasalları kapsüllenebilmektedir (Kaş 2002).

Mikrokapsül partikül büyüklüğü yaklaşık olarak 1-1000 μm aralığında bulunan yapılardır. Kapsüller boyutlarına göre; nanokapsül (1nm-1 μm), mikrokapsül (1 μm -1mm) ve makrokapsül (1mm-...) de sınıflandırılabilir.



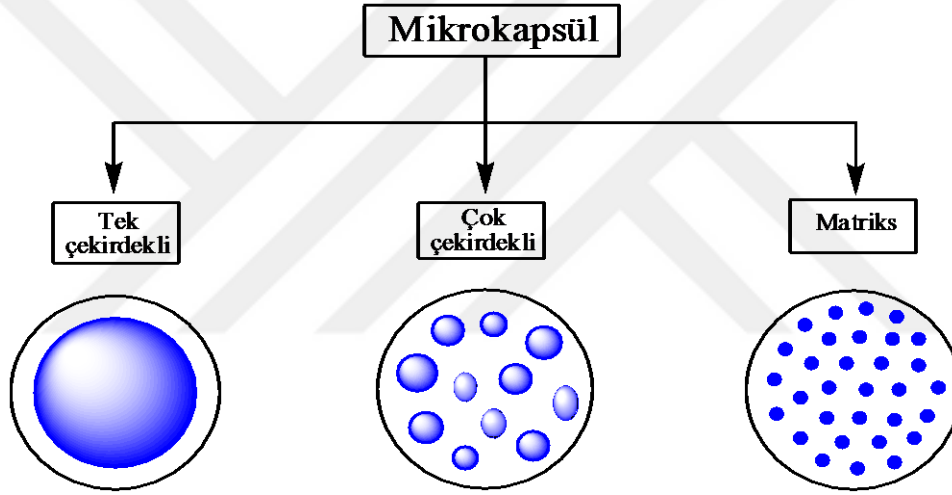
Şekil 2.7 Mikrokapsülün temel yapısı.

Mikrokapsüller ihtiyacımıza göre değişebilir ve kontrol edilebilir özelliklerinden dolayı çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. İstenilen özelliklere sahip bir mikrokapsül; kapsül büyüklüğü, fiziksel şekli, çekirdek ve kaplama materyali gibi çeşitli değişkenler yardımı ile hazırlanabilmektedir. Mikrokapsülün bu özellikler incelendiğinde mikrokapsüller ile ilgili patentler oluşturularak daha fazla sanayi alanlarında kullanılmaya başlanmıştır (Holme 2007, Li vd. 2009).

İlk mikrokapsülasyon teknolojisinin gelişmesi ile ilgili üretim, boya içeren mikrokapsüllerin karbonsuz kopya kâğıdı üretiminde kullanılması ile başlamıştır (Green 1957). Bu zamandan günümüze kadar eczacılık, gıda, tekstil ve kozmetik gibi çeşitli endüstri kollarında mikrokapsülenmiş ürünler ile ilgili çok çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Mikrokapsülasyon teknolojisinde çok kullanılan yeni polimerlerin üretimi ve geliştirilmesi ile ilgili devamlı olarak araştırmalar devam etmektedir. Mikrokapsüllerin fonksiyonel özellikleri arttıkça, mikrokapsül duvar maddelerinin üretim maliyeti de o oranda artmaktadır. Bu nedenle kural olarak en ucuz polimer kullanılmaya çalışılmakta ve mikrokapsülasyon işlemi sırasında kullanılan polimerin organik çözücü yerine suda çözüneni tercih edilmektedir. Aynı zamanda,

mikrokapsülasyon işlemi için basit alet ve minimum işgücü istenilmektedir (Jacquemond vd. 2009, Mendanha vd. 2009).

Mikrokapsüller, tek çekirdekli, çok çekirdekli veya matriks yapıdaki küre veya düzensiz şekilde olabilirler (Thies 1996). Şekil 2.8’de Görüldüğü gibi, tek çekirdekli mikrokapsüllerde çekirdek materyali bir kabuk tarafından, çok çekirdekli mikrokapsüllerde çekirdek materyali mikrokapsül içerisinde farklı kısımlarda toplanmış olup etrafı yine kabuk materyali tarafından sarılmaktadır. Matris tipi mikrokapsüllerde, çekirdek malzemesi kabuk malzemesi içinde homojen olarak dağıtılmış yapılardır. (Ghosh 2006).



Şekil 2.8 Mikrokapsüllerin Morfolojisi.

Mikrokapsülasyon sayesinde çekirdek materyaline daha iyi işlevsellik kazandırılarak, zararlı, reaktif ve korozif çevreden korunabilmekte, tehlikeli ve toksik materyaller güvenli şekilde taşınabilmekte, raf ömrü uzatılmakta, tat ve kokular gizlenebilmekte, enzim ve mikroorganizma immobilizasyonu gerçekleştirilebilmekte, salım kontrol altında tutulabilmekte ve maddeler katı halde taşınabilmektedir.

2.2.1 Mikrokapsülasyon Teknikleri

Literatürde birçok mikrokapsülasyon yöntemi bulunmakla birlikte bunlar mekaniksel ve kimyasal olarak iki grupta incelenmektedir. Mikrokapsülasyonların çok ve sık kullanılan mekanik ve kimyasal mikrokapsül teknikleri Çizelge 2.4’de ve bu yöntemlerle elde edilen mikrokapsüllerin boyutları Çizelge 2.5’de verilmiştir

Çizelge 2.4 Yaygın kullanılan mikrokapsülasyon teknikleri.

Kimyasal Yöntemler	Mekanik yöntemler
Ara yüzey polimerizasyonu	Püskürterek kurutma yöntemi
- Emülsiyon polimerizasyonu	Soğutarak kurutma yöntemi
- Misel polimerizasyonu	Sıcak eriyik mikrokapsülasyonu
- Radikal zincir polimerizasyonu	Santrifuj yöntemi
- Polikondenzasyon polimerizasyonu	Rotasyonel süspansiyon ayırma
- İn-situ polimerizasyonu	Akışkan yatak yöntemi
Faz ayrımı metodu (koaservasyon)	
- Basit koaservasyon	
- Kompleks koaservasyon	
Süperkritik akışkan yöntemi	
Moleküler kapsülleme yöntemi	

Çizelge 2.5 Yaygın kullanılan mikrokapsülasyon teknikleri.

Mikrokapsülasyon Tekniği	Partikül Boyutu (μm)
Ekstrüder	250–2500
Püskürterek Kurutma	5–5000
İn-situ Polimerizasyon	0.5–1100
Ara Yüzey Polimerizasyonu	0.5–1000
Koaservasyon	2–1200
Döner Disk Metodu	5–1500
Akışkan Yatak Yöntemi	20–1500

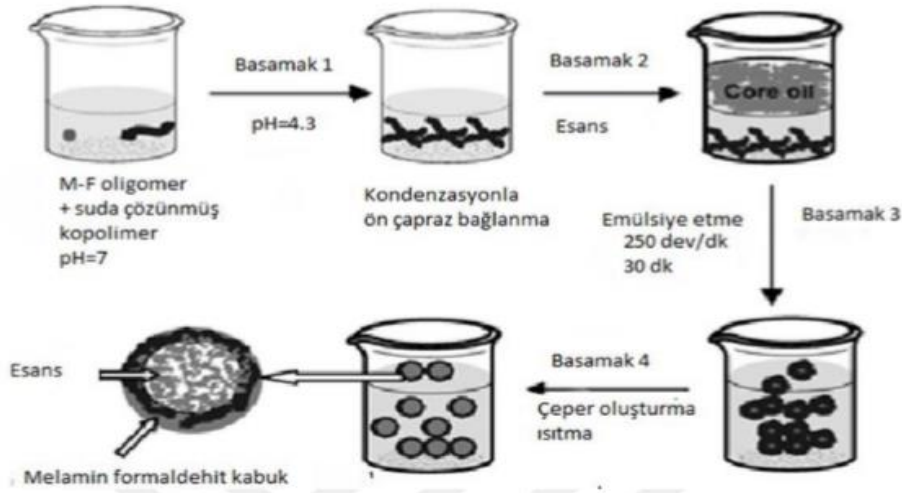
2.2.1.1 Ara Yüzey Polimerizasyonu

Arayüz polimerizasyonu, birbiri ile karışmayan iki sıvı fazın ara yüzeyinde çeşitli monomerlerin birbiri ile reaksiyona girerek iç fazı hapsedecek şekilde film oluşturmasıdır. Genellikle biri organik fazda diğeri su fazında çözülmüş en az iki reaktif monomer bulunmalıdır. Su/yağ (W/O) veya yağ/su (O/W) emülsiyonun oluşması fazlar arası yüzey gerilimini düşürmek için uygun bir emülgatörün ortama ilave edilmesi gerekmektedir. Monomerler her iki fazdan bir birlerine doğru difüze olup ara yüzeyde ince bir kaplama oluşturacak şekilde polimerleşmektedirler. Ortalama polimerizasyon derecesi, monomerlerin reaktivitesine, konsantrasyonuna, fazları oluşturanlara ve ortam sıcaklığına bağlıdır (Kaş 2002, Park vd. 2005, Erkan 2008).

2.2.1.2 Yerinde Polimerizasyon (İn-situ) Polimerizasyon

İn-situ polimerizasyonu, arayüzey polimerizasyonuna oldukça benzemektedir. Arayüzey polimerizasyonunda monomerler her iki fazda bulunurken yerinde polimerizasyonunda çekirdek materyalinin olduğu fazda hiçbir reaktif ajan bulunmamaktadır. Polimerizasyon sadece sürekli fazda ve dispers çekirdek materyali ile sürekli fazın oluşturduğu arayüzeyin devamlı faz kısmında gerçekleşir. Düşük moleküler ağırlıklı ön polimerin(oligomerlerin) polimerleşmesiyle boyutu büyümekte ve sürekli fazdan çekirdek materyalin üzerine çökmekte ve böylece mikrokapsülasyon gerçekleşmektedir. İn-situ polimerizasyonunda en çok kullanılan monomerler melamin-formaldehit, üre-formaldehit ve üre-melaminformaldehit monomerleridir. Bu

oligomerler suda çözünmeyen sıvı çekirdek veya katı çekirdek materyallerinin mikrokapsülasyonunda kullanılır. Arayüzey polimerizasyonunda olduğu gibi, uygun bir karıştırıcı yardımıyla çekirdek maddesinin yüzey aktif madde ile sulu emülsiyonu oluşturulur. Emülsiyon oluştuktan sonra ön polimer ilave edilir ve polimerizasyonun başlayıp bitmesi için pH ve sıcaklık uygun şartlara getirilir.



Şekil 2.9 İşlem sürecinde polimerizasyonu ile mikrokapsül oluşumu.

2.2.1.3 Faz Ayrımı Metodu (Koaservasyon)

Faz ayırma yönteminde, çekirdek maddesi polimer çözeltisi içinde dağıtılır. Oluşturulan çözelti karıştırılırken sıcaklığın düşürülmesi, pH'ın değiştirilmesi, iyon gradientinin yaratılması vb. yöntemlerle faz ayrımı gerçekleştirilerek çeper materyali oluşturulmaktadır. Bir çok doğal polimer bu metoda kullanılabilir (Holme 2003, Aggarwal vd. 1998). Bu yöntem, sulu ve organik fazların ayrılması olarak iki grup altında incelenir. Sulu çözücünden faz ayrılması, basit ve kompleks koaservasyon olarak ikiye ayrılır (Kaş 2002).



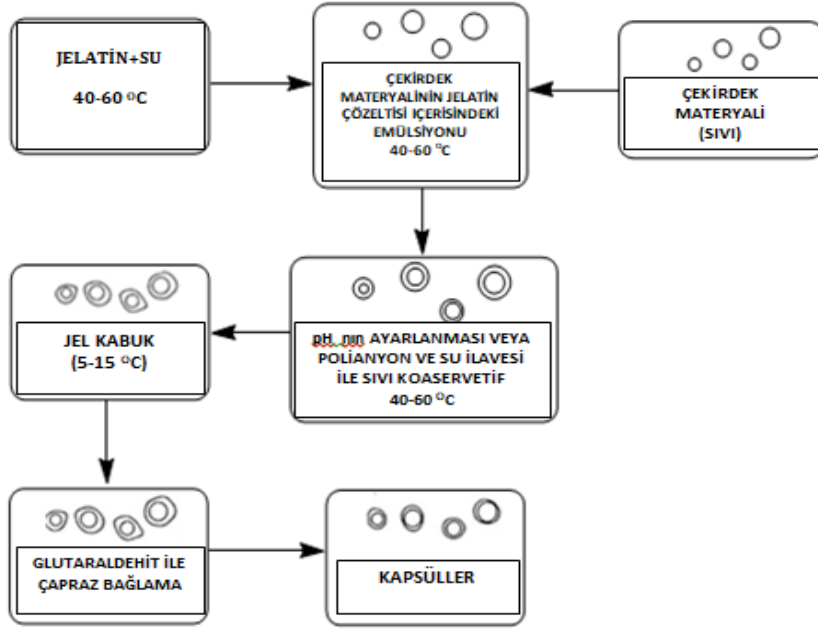
Şekil 2.10 Faz ayırım metodu (koazervasyon yöntemi).

Basit Koazervasyon

Basit koazervasyon, tuz veya alkol gibi suya ilgisi yüksek maddelerin ilavesi ile gerçekleştirilir. Sıcaklık, pH, çözücü ve tuz uygun oranlarda seçilirse, herhangi bir sulu polimer çözeltisi basit koazervasyona uğrar. Eklenen maddeler, biri kolloid damlacıklarla yoğun diğeri seyreltilmiş iki fazın oluşumuna neden olur. Ayrı fazların oluşumu nedeniyle, polimer çekirdek malzeme etrafında katılarak çevresini sarmış olur. Kullanılan polimere ve sisteme bağlı olarak, ilave çapraz bağlayıcılarla çeperi sertleştirilebilmektedir (Kaş 2002).

Kompleks Koazervasyon

Farklı yüklere sahip iki kolloid kullanılarak gerçekleştirilmektedir Hidrofilik kolloidin sulu çözeltisinin hazırlanmasından sonra, ortama yükü farklı olan ikinci kolloid eklenir. İkinci kolloidin ilave edilmesinden sonra, çekirdek malzeme çevresinde kolloidler toplanır. Böylece, mikrokapsülleme karmaşık koazervasyona göre gerçekleşmiş olur. (Kaş 2002).



Şekil 2.11 Kompleks Koaservasyon Yöntemi.

2.2.1.4 Süperkritik Akışkan Yöntemi

Süperkritik akışkanlar, hem sıvıların hem de gazların zelliklerine sahip çok fazla sıkıştırılabilen gazlardır. En çok kullanılan bileşikler CO₂, alkanlar (C₂ – C₄) ve azot oksitlerdir (N₂O). Sıcaklık veya basınçtaki çok küçük değişiklikler süperkritik sıvıların yoğunluğunda büyük değişikliklere neden olduğu için birçok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Süperkritik CO₂, toksik ve yanıcı olmayan özelliği, ucuza ve yüksek saflıkta elde edilebilmesi ve düşük kritik sıcaklık değerine sahip olmasından dolayı endüstride en çok kullanılan süperkritik akışkandır. Pestisitler, pigmentler, ilaç maddeleri, vitaminler, koku ve tat veren maddeler ve boyalar bu yöntem ile kapsüllenebilmektedir. Çözünen (akrilatlar, polietilen glikol) veya çözünmeyen (proteinler, polisakaritler) birçok materyal bu metot kullanılarak kapsüllenebilmektedir (Ghosh 2006).

2.2.1.5 Püskürterek Kurutma Yöntemi

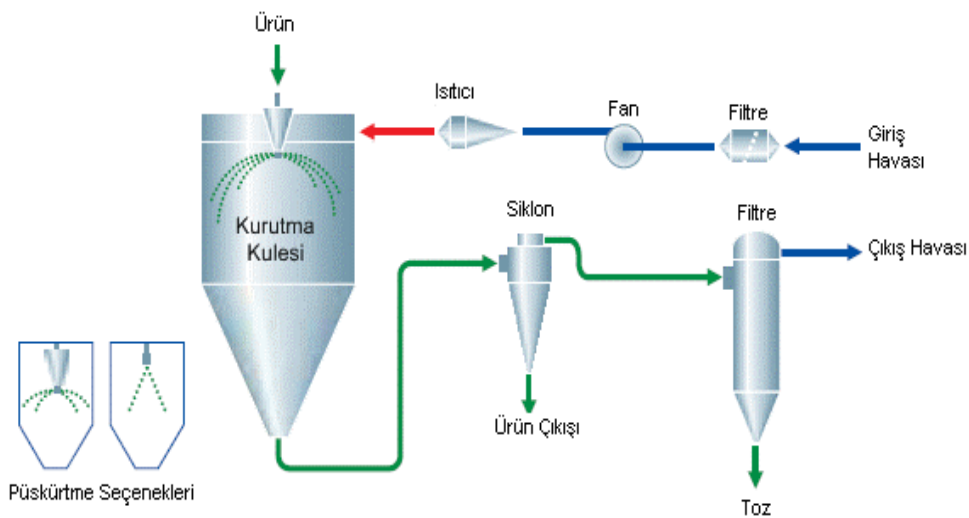
Sprey kurutma tekniği çoğunlukla hassas gıdaları, ilaçları ve diğer aktif maddeleri kurutmak için kullanılır. Aktif maddenin, dış yüzeyinde koruyucu bir matrisin spreyle kurutulmasıyla kapsülleme yöntemidir. Diğer geleneksel mikrokapsülleme teknikleri

göre, sprey kurutma basit ve sürekli bir işlem prosesi olduğunda mikrokapsüllerin üretiminde çoklukla kullanılmaktadır (Ré 1998).

Püskürterek kurutmada materyal bir polimer çözeltisinin içerisinde çözülmemektedir. Elde edilen çözelti sistemi nozuldun pompalanarak aerosol şeklinde sıcak hava ile kabine püskürtülür. Kabin içindeki sıcak hava nedeniyle, çözücü ortamdandun uzaklaşarak mikrokapsül oluşur. Çekirdek - materyal oranı, viskozite, konsantrasyon ve başlangıç çözeltisinin sıcaklığı mikrokapsüllerin özelliklerini etkilemektedir (Mathiowitz vd. 2000).

Genelde, püskürterek kurutma yöntemiyle üretilen mikrokapsüller mikroküre formundadırlar. Mikrokapsülasyon boyunca kapsül büyüklüğü dağılımı birçok parametreye bağlı olmasına rağmen, bu yöntemle partikül büyüklüğü 100 µm'den küçük olan mikrokapsüller elde edilir. Püskürterek kurutmanın potansiyel kullanımı, özellikle mikropartiküler ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında yaygın kullanımı vardır.

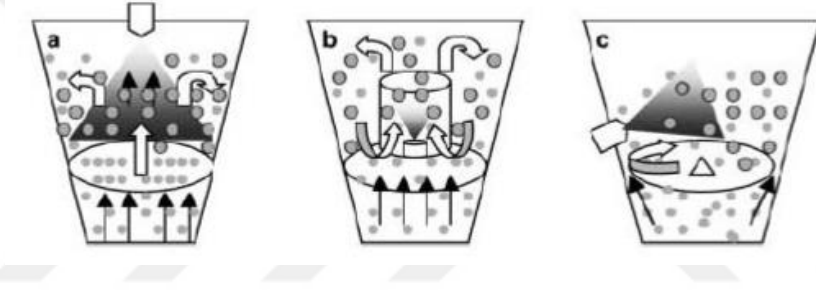
Atomizörün seçimi, sprey kurutma yöntemindeki en önemli parametrelerden biridir ve parçacık boyutu dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Atomizörler; basınçlı atomizörler, santrifüj atomizörler ve iki akışkan atomizörler olarak üç tipi vardır (Ré 1998).



Şekil 2.12 Püskürterek kurutma yöntemi (Ghosh 2006).

2.2.1.6 Akışkan Yatak Yöntemi

Bu yönteme Wurster yöntemi de denir. Toz haline getirilmiş çekirdek maddesi akışkanlaştırılmış bir yatak kullanılarak havada süspanse edilir ve kapsül duvarını oluşturmak için bir çözelti, süspanسیون veya emülsiyon halindeki madde üzerine püskürtülür. Çözücü uzaklaştırılarak kaplama maddesinin çekirdek materyalini kaplaması sağlanır. Bu yöntemde, kaplama malzemesi olarak etil selüloz, metil selüloz, stearyl alkol, selüloz asetat, ftalat, zamklar, vakslar ve reçineler kullanılabilir. Üretim kapasitesi yüksekliği, her türlü parçacığın kapsüllenebilmesi, ve uygun kurutma koşulları bu yöntemin avantajlarıdır. Bununla birlikte, 75 µm'den küçük partiküllerin kaplanmasında dispersiyon gücü bulunmaktadır (Kaş, 2002; Erkan, 2008).



Şekil 2.13 Yukarıdan (a), aşağıdan (b) ve teğetsel püskürtmeli (c) akışkan yatak yöntemleri ile mikrokapsülasyonun şematik gösterimi (Ghosh 2006).

2.3 Emülsiyonlar

Birbiriyle karışmayan iki sıvının birbiri içinde dağılmasıyla oluşturulan homojen görünümü olan heterojen karışımlara emülsiyon denir. Emülsiyon sistemler genellikle iki fazdan oluşmaktadır. Bunlardan ilki dış faz veya sürekli faz diğeri ise dış faz içerisinde dağılmış küçük damlacıklardan oluşan iç fazdır (Martin vd. 1993).

Emülsiyon karışımları sağladığı üstünlüklerden dolayı sanayinin birçok sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sektörlerin başında; gıda, boya, ilaç, tarım, kozmetik, deterjan gibi sektörler gelmektedir. Bu tür sektörlerde kullanılmasının temel nedeni ise emülsiyon karışımlarının emülsiyon olmayan karışımlara karşı sağladıkları üstünlüklerden kaynaklanmaktadır. Bu üstünlüklerin bazıları ise; genellikle sürekli bir homojenlik sağlamak, etkin maddeye ait istenmeyen özelliklerini maskeleyerek veya

iyileştirmek, etkin maddelerin kararlılığını ve etkinliğini arttırmak, ortamda bulunan geçimsiz maddeleri aynı taşıyıcı içinde vermek, karışımların raf ömürlerini uzatmaktır.

Emülsiyon bir sistem en az üç bileşenden oluşmaktadır. Bunlar su fazı, yağ fazı ve emülsiyon edici maddelerdir. Bunların dışında emülsiyonun kararlılığını artırıcı maddeler, tatlandırıcı, koku verici, renklendirici, mantar ve bakteri önleyici, UV ışınlarını absorplayici maddelerde ortamda bulunabilir (Lawrence H. 1989).

Yüzeyler arası gerilimi yüksek olan (örneğin su ve yağ) iki sıvı bir biriyle karıştırılıp çalkalandığı zaman başlangıçta bir birinin için küçük damlacıklar oluşturarak kısa bir süre karışmış gibi görünebilirler. Ancak belirli bir süre sonra damlacıklar hızlı bir şekilde bir araya gelerek tekrar iki faz oluştururlar. Bu durumun engellenmesi için yüzeyler arasındaki gerilimi düşüren emülsifiye edici (yüzey aktif madde veya emülgatör) ilave edilerek karışmayan iki sıvı bir biri içerisinde daha uzun süre kararlı bir şekilde karıştırılmış olurlar (Remington J. vd. 2006).

Emülgatörler hidrofilik ve hidrofobik kısımlardan oluşan bileşiklerdir. Bu maddeler sıvılar arası yüzey gerilimini düşürerek iki sıvının bir biriyle karışmasını sağlayan kimyasal yapılardır.

2.3.1 Emülsiyon Çeşitleri

Emülsiyonlar değişik şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bunlar ise damlacık boyutuna göre ve fazların bir biri içerisindeki dağılımına göre sınıflandırılabilirler.

Tanecik boyutuna göre emülsiyon genel olarak üçe ayrılmaktadır.

- Tanecik boyutu 400 nm'den büyük olanlar makroemülsiyon
- Tanecik boyutu 100 nm'den küçük olanlar mikroemülsiyon
- Tanecik boyutu 400 nm'den küçük, 100 nm'den büyük olanlar nanoemülsiyon olarak adlandırılmaktadır (Milton ve Rosen 2004)

Fazların bir biri içerisinde dağılmasına göre ise emülsiyonlar yağ/su (Y/S), su /yağ (S/Y), yağ/su/yağ (Y/S/Y) ve su/yağ/su (S/Y/S) tipi emülsiyonlar olarak sınıflandırılır. Burada yağ damlacıkları su içerisinde dağılıyorsa buna Y/S emülsiyonu veya su damlacıkları yağ içinde dağılıyorsa S/Y emülsiyonu olarak adlandırılmaktadır (Garti ve Benichou 2004).

2.3.2 Emülsiyon Oluşum Teorileri

Emülsiyon kararlılığı, oluşan damlacıkların geniş bir yüzey alanına sahip ve bu alanla orantılı iç yüzey enerjisine sahip olmaları gerekmektedir. Birbiri ile karışmayan iki sıvı beraber karıştırıldığında, sıvılar birbiri içinde artan toplam yüzey alanı ile küçük damlalar halinde oluşturularak dağılırlar. Eğer sıvıların kendi molekülleri aralarındaki çekme kuvveti (kohesif), iki sıvı molekülleri arasındaki yapışma (adhesif) çekme kuvvetinden büyükse bu iki sıvı bir biriyle karışım göstermeyecektir. Sıvıların yüzey gerilim enerjileri bir birine ne kadar yakınsa, o iki sıvının bir biriyle karışması daha kolay olacaktır. Sıvıların bir biriyle karışımlarını kolaylaştırmak ve oluşan emülsiyonun kararlılığını artırmak için serbest yüzey enerjisini düşürülmesi gerekmektedir.

Kararlı emülsiyon oluşturmak ve oluşan emülsiyonun kararlılığını belirlemek için birçok teori öne sürülmüştür. Bunlardan bazıları en önemlileri ise;

- Elektrikli çift katman teorisi:
- Yüzey gerilimi ve yüzeylerarası davranış teorisi:

2.3.2.1 Elektrikli Çift Katman Teorisi

Elektrik yükü, tüm emülsiyonlarda, emülsiyonlaştırıcı maddelerle stabilize edilenlerde bile bir faktördür. Yağ-su emülsiyonundaki yağ küreciklerinin yüzeyi negatif bir yük taşırlar. Saf su hem hidrojen hem de hidroksil iyonları olacak şekilde iyonize olur. Yağ üzerindeki negatif yük, OH iyonlarının adsorpsiyonundan da kaynaklanabilir. Bu adsorbe edilmiş hidroksil iyonları, yağ küreciklerinin etrafında bir tabaka oluşturur. Zıt yüklü iyonlar (karşı yüklü iyonlar) tercihen yüzeye doğru çekilir ve aynı yüklü iyonlar uzaklaştırılır. Yüzeye yakın bölgelerdeki zıt yüklerin etkileşimleri ve yüklü parçacıkların eşit olmayan dağılımı, elektrikli çift katman olarak adlandırılır. Kolloidin

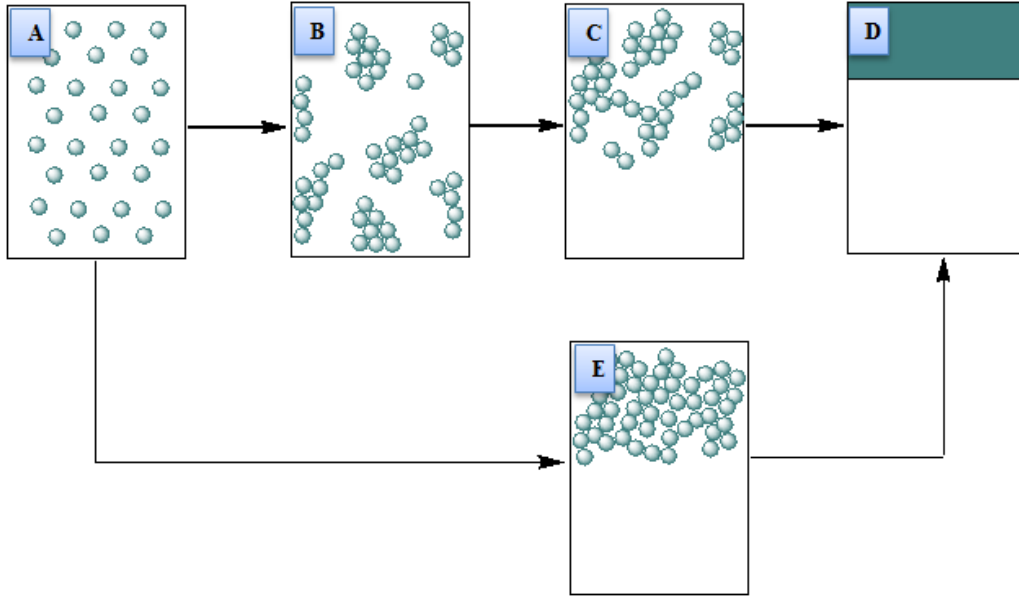
kararlılığı için çift tabakanın oluşumu oldukça önemlidir. Çift katman ortamdaki elektrolitlere ve ayrıca sıcaklığa bağlıdır. Bu, emülsiyonun stabilitesinin elektrolitler eklenerek veya sıcaklığın değiştirilmesiyle değiştirilebileceği anlamına gelir.

2.3.2.2 Yüzey Gerilimi ve Yüzeylerarası Davranış Teorisi

Bu teori, yüzey gerilimine dayanılarak açıklanmaktadır. Yüzey gerilimi, yüzeyde ve yüzeye yakın moleküller arasındaki çekim gücünün bir sonucudur (Martin 1993). Gerilim ise bir biri ile karışmayan iki sıvı arasında meydana gelirse yüzeylerarası gerilim olarak adlandırılır. Bu teorilere göre; sisteme eklenip yüzeylerarası gerilimi azaltan bir emülgatör var ise; birbiri ile karışmayan iki sıvı bir emülsiyon oluşturabilir (Cosgrove 1963). Emülgatörler hidrofilik ve hidrofobik kısımlardan oluşan organik yapılardır. Bu molekülleri, yağ-su ara yüzeyinde yer alarak hidrofilik kısmı su tarafında çözünürken hidrofobik kısım yağa tarafında çözünürler (Milton 2004).

2.4 Emülsiyon Stabilitesi

Emülsiyonlar boya, kapsülasyon, tarım, kozmetik ve gıda gibi değişik sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıda sektöründe, süt, margarin, mayonez, dondurma, kozmetik sektöründe krem, losyon, ilaç sektöründe; aşı, şurup formülasyonunun oluşturulmasında emülsiyon sistemlerinden yararlanır. Oluşturulan bir emülsiyonlu karışımın raf ömrü süresince kararlı olması istenir. Fiziki olarak kararlı bir emülsiyonun, raf ömrü süresince kararlılık göstermemesi, akışkanlık özelliğini koruması veya az bir çalkalama ile tekrar homojen halini alması gerekir (Eccleston 2007). Emülsiyon kararlılığı, emülsiyon sisteminin sahip olduğu özelliklerinin zamanla değişmeden kararlılığını koruma özelliği olarak tanımlanabilir. Oluşturulan bir emülsiyon sistemi fiziksel olaylar ve kimyasal reaksiyonlar sonucu kararlılığını kaybedebilir. Bu olayların başlıcaları ise flokülasyon, birleşme (koalesans), krema oluşumu, faz ayrımı ve Ostwald olgunlaşmasıdır (Walstra 2003). Hidroliz ve oksidasyon oluşumu kimyasal kararsızlığa ise örnek verilebilir (Fennema ve Tannenbaum 1996).



Şekil 2.14 Emülsiyon sistemlerinde meydana gelen fiziksel kararsızlık olaylarını mekanizması
 A) Birincil partiküller, B) Flokülasyon, C) Krema oluşumu, D) Birleşme (koalesans),
 E) Flokülasyon aşamasının az gerçekleşmesi.

2.4.1 Kremalaşma

Genel olarak bir emülsiyon oluşturan damlacıkların yoğunluğu ile dış fazın yoğunluğu bir birinden farklıdır ve dolayısıyla yerçekim kuvveti bunlar üzerindeki etkileride farklı olacaktır. Damlacıkların yoğunluğu kendisini çevreleyen dış sıvı fazın yoğunluğunda daha düşükse damlacıklar yukarı doğru hareket edecek ve bu olaya kremalaşma adı verilir. (Şekil 2.14). Bu durumun tersi durumunda ise damlacıklar aşağı hareket edecekler ve bu olaya da sedimentasyon adı verilir. Genel olarak y/s emülsiyon sistemlerinde yağ damlacıklarının yoğunluğu su fazın yoğunluğundan düşük olduğu için kremalaşma; s/y emülsiyonundaki su damlacıklarının yoğunluğu yağ fazından fazla olduğu için sedimentasyon oluşturma sıklıkla görülmektedir. Bu olaylar emülsiyonun yapısını bozduğu için özellikle gıdalarda istenmeyen bir durum olup üretilen malın kalitesini ve özelliklerin önemli ölçüde etkilemektedir (McClements 2004).

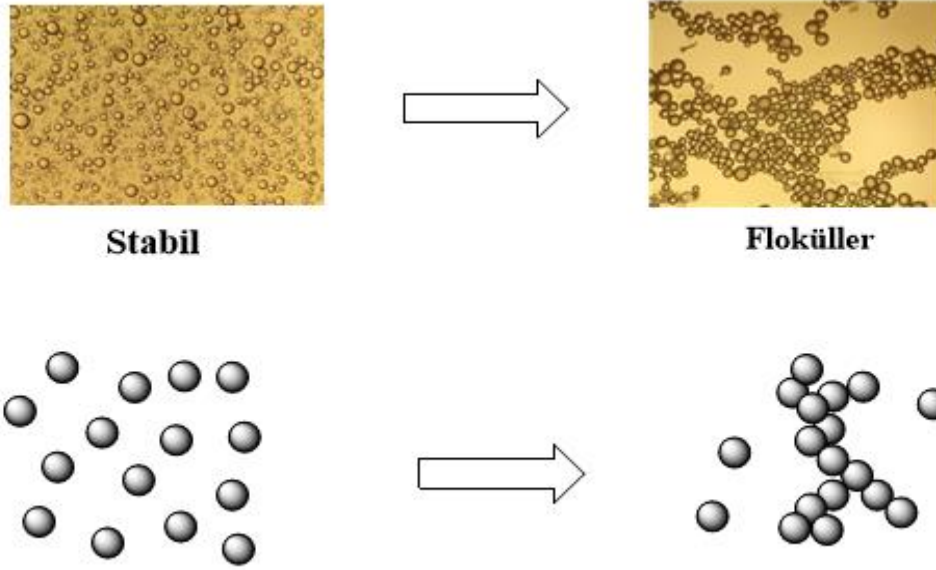
2.4.2 Birleşme (Koalesans)

Emülsiyon sisteminde bulunan damlacıkların bir araya gelip birleşerek daha büyük damlacıklar oluşmasına koalesans denir. Emülsiyon çözeltilerinde damlacıklar arasında

itme ve çekme kuvvetleri bulunmaktadır. Çekme kuvvetleri itme kuvvetlerinden büyük olduğu zaman damlacıkları bir birine çokça yaklaşır ve her bir damlacığın yüzeyinde bulunan ince zar tabakasının yırtılması sonucunda görülür. Birleşen damlacıkların çaplarında büyüme meydana gelir ve zamanla faz ayrışması meydana gelmeye başlar (Şekil 2.14). Emülsiyonda koalesans olayı meydana gelince kremalaşma ve sedimentasyon oluşumu görülmeye başlanır. Koalesans oluşturduğu emülsiyon y/s türü ise karışımın üzerinde kremalaşma ve s/y türü emülsiyon ise su fazının emülsiyonun alt kısmında toplanmasına neden olur (McClements 2004).

2.4.3 Flokülasyon

Bir biri içerisinde dağılmış olan damlacıkların flokülasyonu, kremleşmeden önce, kremleşme esnasında veya daha sonra açıkğa çıkabilir. Flokülasyon, iç fazda oluşmuş olan damlacıklarının geri dönüşümlü olarak agregasyonu olarak adlandırılabilir. Mikrodamlacıklarla dış faz yüzeyler arasında yeterli emülsifiye edici maddenin olmadığı durumlarda emülsiyon damlacıklar hızla topaklanarak koalesansa meydana getiriler. Mekanik ve elektriksel bariyerin damlacıklar arası koalesansını önlemeye yeterli olmadığı durumlarda emülsiyon damlacıklarında flokülasyon meydana gelir. flokülasyon koalesandan farklılık gösterir. Şekil 2.15’de görüldüğü üzere flokülasyon sistemlerde, kararlı emülsiyonlardaki gibi partiküllerin herbirisi emülsiyon içerisindeki partikül büyüklüklerini korurken, flokülasyon sistemlerde faz oluşumları meydana getiriler. Flokülasyon sistemlerin geri dönüşümlü olması partiküller arasındaki etkileşimin kuvvetine bağlı olarak değişmektedir. Bu etkileşim, faz hacim oranı, emülsifiye edicilerin kimyasal özelliklerine ve derişimlerine bağlıdır. Flokülasyon sonucu meydana gelen emülsiyon kararsızlığı emülsiyon viskozitesi ve kayma gerilimi ile yakından ilişkilidir. Viskozitenin yüksek olması, damlacıkların hareketlerini azaltarak flokülasyona neden olur. Emülsiyonun çalkalanması ile damlacıklar arasındaki etkileşimler bozulur ve viskozitenin düşmesine neden olur (Im-Emsap ve Siepman 2002)



Şekil 2.15 Stabil emülsiyon ile floküle olmuş emülsiyon arasındaki fark

2.4.4 Faz Ayrımı

Bir emülsiyon sisteminde yağ/su tipinden su/yağ tipine dönmesine veya tersi olaya faz dönüşümü denir. Bu değişim, emülsiyonun hazırlanırken iki fazın karıştırılmasında, ısıtılmasında ve emülsiyonun soğutulması esnasında görülebilir. Emülsiyon hazırlanmasında sonra faz dönüşümünün meydana gelirse daha sonra emülsiyonda önemli problemlere neden olabilmektedir. Faz ayırımına, faz hacim oranının değişme ve ortama elektrolit ilavesi gibi sebepler olabilir (Swarbrick vd. 2000). Sodyum stearatla kararlı hale getirilen yağ/su emülsiyonuna kalsiyum klorür ilavesi kalsiyum stearat oluşumuna neden olur ve emülsiyon su/yağ tipine dönüşür. Ortamın pH'ının zamanla değişmesi ve emülsiyondaki yağ / su oranının değiştirilmesi de faz dönüşümüne neden olabilir.

2.5 Yapılan Çalışmalar

Değişik molekül ağırlığındaki polimer ve kopolimerler endüstrinin birçok alanında farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Bu tür polimer/kopolimer sulu ortamlarda bulunan iyonların tutulmasında, kozmetik sektöründe; ortamın homojenliğinin sürekli olmasında, ortamda daha fazla suyun tutulmasında ve viskozitesinin ayarlanmasında,

temizlik sektöründe; ortama ilave edilen temizleme maddelerinin aktifliğinin artırılmasında, suya sertlik veren maddelerin tutulmasında, ortamdaki zıt yüklerin giderilmesinde (elektronların uzaklaştırılması), tekstil endüstrisinde; ortam viskozitesinin ayarlanması, tekstil üzerine uygulanacak kimyasalların dispers edilmesi, tekstillere fonksiyonellik kazandırılması ve kumaşa yumuşaklık özelliklerinin kazandırılması, sağlıkta ise; mikro emülsifiye damlacıkların oluşturulması ve kararlılıklarının sağlanması, mikro ve nanokapsül uygulamaları gibi birçok alanda uygulamaları mevcuttur.

Lin'in 2001 yılında yaptığı çalışmada; başlatıcı maddesi polimerlerin üretilmesinde oldukça önemli olduğunu ve başlatıcının konsantrasyonunun artırılması dönüşümün artmasına neden olacağı için molekül ağırlığının düşmesine neden olacağını belirtmiştir. Başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla monomerlerle reaksiyona giren aktif uçların sayısının da artmasına neden olacaktır. Böylece sadece monomerle reaksiyona giren oligomerlerin büyümesi değil aynı zamanda sonlanma reaksiyonları da artacaktır. Sonuç olarak dönüşüm artarken polimerin molekül ağırlığının düşmesine neden olacaktır. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlerde büyük molekül ağırlıklı polimerler elde edilmektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda radikal oluşumunun artmasına neden olacağı için polimerin molekül ağırlığının düşmesine neden olacaktır. Buna ilaveten akrilamid polimer reaksiyonunun 70 °C altında yapılması durumunda orta seviyede imidizasyon reaksiyonu oluşacağından suda çözünen polimer elde edilebilmektedir (Lin 2001).

Değişik molekül ağırlıklı poliakrilamidler (çok düşük, düşük, orta, yüksek ve çok yüksek) serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak sentezleri yapılmıştır. Tiyoglikolik asit ve hidrojen peroksit, çok düşük ve düşük moleküler ağırlıklı polimerlerin sentezi için başlatıcılar olarak kullanılmıştır. Moleküler ağırlıklar (orta, yüksek ve çok yüksek) poliakrilamidler için başlatıcı olarak potasyum persülfat ve N, N, N', N'-tetrametiletilendiamin kullanılarak sentezlenmiştir. Orta, yüksek ve çok yüksek moleküler ağırlıklı poliakrilamidlerin sentezi akrilamid monomerinin konsantrasyonu artırılarak yapılmıştır. Sonuçlar intrinsik viskozite ve cam geçiş sıcaklığındaki artışın

poliakrilamidin moleküler ağırlığındaki artışla orantılı olduğunu göstermiştir (Shatat vd. 2017).

Yapılan diğer bir çalışmada; akrilik asit–akrilamid kopolimerizasyonu, pH 5 ve pH 2’de gerçekleştirilmiş ve tüm reaksiyonlar ACOMP (Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerization – Polimerizasyon Reaksiyonlarının Bilgisayarla Sürekli İzlenmesi) sistemi ile sürekli olarak izlenmiştir. Kopolimerizasyon sırasında, polimere giren her iki monomerin miktarı ve monomer durumundaki konsantrasyonları ultraviyole spektrofotometre (UV) detektörü tarafından belirlenmiş ve kinetik incelemeler, her iki pH’taki reaksiyonların monomere kıyasla 1 dereceden saptığını gösterdi, ancak 1.25 ve 1.5 derece kinetiklere uyduğu belirtilmiştir. Sürekli izleme metodunun sağladığı geniş çaplı veri alma imkânı sayesinde pH 5’te gerçekleştirilen tüm reaksiyonlarda, akrilamidin daha aktif olduğu dolayısıyla daha hızlı tükendiği ve akrilik asitin aktivitesinin ise iyonlaşma ve elektrostatik etkileşimlerden dolayı daha az olduğu belirlenmiştir. pH 2’deki reaksiyonlarda ise tam tersine akrilamid protonlanma nedeniyle aktivitesini kaybederken akrilik asitin bu pH’da daha aktif olduğu görülmüştür (Paril ve Giz 2009).

Roza ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanılarak serbest radikal çözeltisi ile 2-Akrilamido-2-metilpropansülfonik asit (AMPS) ve akrilamid (AA) monomerlerinin kopolimerizasyonu farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kopolimerler, proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (¹H NMR) ve Fourier dö-nüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Kopolimerlerin NaCl çözeltisindeki viskozite davranışı, tepkime ortamının pH’ına bağlı olduğu ve yüksek pH’ta elde edilen polimerlerin düşük viskozite gösterdiği bulunmuştur. Bunun nedeni ise ortamın asidik koşulları başlatıcının ayrışma hızını etkilemsinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Roza vd. 2003).

Atıcı ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada değişik mol oranlarında stiren-maleikanhidrit kopolimeri sentezleyerek hidroksil içeren salisilik asit, 2-fenil etanol, euganol ve parasetamolü aseton ve diokzan içinde 50-80 °C reaksiyona sokularak suda çözünür hale getirilmiştir. Daha sonra sentezlenen ester bileşikler asidik ortamda

hidrolizi yapılmıştır. Hidrolizin miktarının polimer tipine, sıcaklık ve esteri yapılan maddenin cinsine bağlı olarak değiştiğini bulmuşlardır (Atıcı vd. 2001).

Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin termal stabilitesini arttırmak için maleik anhidrit-stiren kopolimeri; amid ve imid türevleri elde etmek için amonyak, metilamin, anilin ve heksametilendiamin ile reaksiyona sokulmuştur. Kaydedilen FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler ile yeni örneklerde amid ve imid oluşumu belirlenerek hem maleik anhidrit-stiren kopolimerinin hem de amid ve imid türevlerinin ısıl kararlılıkları TGA ve DSC ile incelenmiştir. Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin imid türevleri; hem kopolimerin kendisinin hem de amidik asit türevlerinin daha kararlı olduğu bulunmuştur (Zengin vd. 2005).

Biyobozunur polimerik taşıyıcı olarak polianhidrit (polivinilpirolidonko-maleik anhidrit) seçilerek biyobozunur polianhidrit molekülü, optimize edilen şartlarda elde sentezlenmiştir. Taşıyıcı gruba bağlanmak için seçilen moleküller glikoz ve amigdindir. Glikozun tercihinin nedeni; kanser araştırmalarında, özellikle bazı metastatik ve tedavisi zor tümör tiplerinde tümöre enerji veren ve büyüyen metabolit ile ilgilidir. Vücudun temel ihtiyaçlarından biri olan glikoz alımı durdurulamadığından, bu tümörleri hedeflemek için glikoz kullanılabilir. Diğer bileşen, doğal bir anti-kanser bileşiği olan amigdalin'dir. Taşıyıcı polimere bağlanmak için seçilen her iki bileşen de hidroksil fonksiyonel gruplar içerir. Amigdalin ve glikozun hidroksi gruplarının ve polianhidridin reaktif anhidrit grubunun, asit katalizörü ile bir esterleştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek bu grupları taşıyıcı moleküle bağlaması amaçlanmıştır. Modifikasyon reaksiyonları ilk olarak glikoz ve amigdalin bileşenleri ile ayrı ayrı denendikten sonra, iki bileşenle aynı anda bir esterleştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu esterleşme reaksiyonları için toluen ve DMSO çözücüleriyle 70 ve 100 °C sıcaklıklarda çeşitli asit katalizörlerle denemeler yapılmıştır (Tınç 2011).

Keskin'in yapmış olduğu tez çalışmasında, susuz ortamda ve azot atmosferinde serbest radikal polimerizasyonla iletken Polipirol, Poli(metil akrilat-co-maleik anhidrit) ve Poli(metil akrilat-co-maleik anhidrit)-polipirol kompoziti sentezlemiştir. Polimerlerin eldesinde çözücü olarak etil alkol, kloroform, 1,4- dioksan; başlatıcı olarak AIBN ve

FeCl₃ kullanılmıştır. FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumlarıyla polimerlerin yapıları karakterize edilmiştir. Polimerlerin termal özellikleri TGA, DTA ile incelenmiş ve polimerlerin yüzey analizleri SEM ile incelenmiştir. Polimerlerin kristal yapıları XRD ile incelendi ve kristal oranları hesaplandı. FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumları; elementel analiz, SEM ve XRD sonuçları; TGA, DTA ve eğrileri polimerlerin sentezlendiğini ve alternatif kopolimerin oluştuğunu kanıtlamıştır (Keskin 2010).

Yapılan başka bir çalışmada; kopolimer türevlerinin ısısal kararlılığını artırmak amaçlanmıştır. Bu amaçla, maleik anhidrit-vinil asetat (MAVA) kopolimeri, monoester ve karboksilat tuzu türevlerini elde etmek için n-propil alkol, n-butil alkol ve amonyak ile reaksiyona sokuldu. Bu türevlerin yapısal karakterizasyonu Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile termal analizleride Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanılarak yapılmıştır. Araştırma sonucunda TGA eğrilerine göre ısı kararlılıkları karşılaştırıldığında, karboksilat türevlerinin ester türevleri arasında en kararlı ve en az kararlı olduğu bulunmuştur (Koçyiğit ve Zengin 2015).

Long ve arkadaşları 2009 yılında yöntemiyle yaptıkları bir çalışmada; kor maddesinde parfüm içeren ve çeper maddesinde formaldehit içeriği düşük melamin formaldehitli (MF) kullanarak yerinde polimerizasyon metoduyla % 75 verimle yaklaşık boyutları 14 µm olan mikrokapsüller hazırladılar ve bu kapsüllerin karakterizasyonu yaptılar. F/M mol oranının 0,2 den 2,3 çıkardıklarında kapsüllerin kabuk kalınlıklarını 80 nm den 308 nm yükselirken kapsülün patlama dayanımı ise 1,3 MPa dan 4,2 MPa çıkmıştır. Sonuç olarak, 0,49 F/M mol oranında kapsülden istenen mekanik özelliklere sahip mikrokapsüller oluşturulmuştur. (Yue Long vd. 2009).

Kokular gibi uçucu biyoaktif moleküllerin salınması çekirdek materyalinin bir kabukla kapsüllenmesi sonucu kontrol edilebilir. Leon ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, formaldehit yerine üre, glaksol, 2,2-dimethoksiethanal melamin ve kendi aralarında reaksiyona sokarak oligomerler elde etmişlerdir. Emülsifiye ajan olarak düşük molekül ağırlıklı karboksi metil selüloz kullanılarak koku karışımı su içerisinde edilmiş, bunun üzerine değişik oligomerler ve mikrodamları koalesans oluşmaması için akrilik asit akrilamid kopolimeri ileva edilerek düşük pH'ta 75 °C'de üç saat ısıtılarak kararlı

16-33 µm boyutunda mikroapsüller yapılmıştır. Elde edilen kapsüllerin kabuk polimerleri kimyasal olarak kararlı ve düşük geçirgenliği sahip ancak uygulama koşullarında kolaylıkla kırılabilenkte olduğu belirtilmiştir (Leon vd. 2017).

Yapılan bir çalışmada, yüksek kararlılığana sahip elektrolit emülsiyon hazırlamak için değişik homopolimer ve kapolimerler hazırlanmıştır. Bunun için monomer olarak akrilik asit(AA) akrilamid(AAm), metakrilik asit(MAA) ve 2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asit(AMPS) ve başlatıcı olarak ise amonyum persülfat kullanılmıştır. Anyonik polielektrot olarak poli 2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asit sodyum tuzunun homo polimeri ve sodyum akrilat, sodyum metakrilat ve sodyum akrilamid ile kopolimerleri hazırlanmıştır. Satabilizatörler sentezlenirken, bunların bileşimi, moleköl ağırlığı ve konsantrasyonu, AA/AAm mol besleme oranının etkileri, toplam monomer, başlatıcı ve amonym sülfat konsantrasyonunun sulu çözeltisi ve monomer dönüşümünde karıştırma hızı, partiköl büyüklüğü ve dağılımı, dispersiyonların kütle viskozitesi ve stabilitesi ve ortaya çıkan kopolimerin viskozitesi sistematik olarak araştırılmıştır. Oluşan polimerlerin küresel ve elipsoidal parçacıklar olduğu geniş parçacık boyutu sahip oldukları bulunmuş ve bunların karakterizasyonu, FTIR ve ¹³C NMR ile yapılmıştır. Monomer dönüşümündeki artış başlatıcı, toplam monomer, PAMPSNa konsantrasyonu ve AM/AA oranıyla artmıştır. Partiköl boyutundaki artış ise başlatıcı miktarı artışı, toplam monomer konsantrasyonu, AAm/AA oranı ve karıştırma hızı ile artarken, artan PAMPSNa moleköl ağırlığı ve amonyum sülfat sulu çözeltisinin konsantrasyonu ile azalmıştır. Anyonik polielektrolitler PAMPSNa homopolimeri ve poli (AMPSNa-co-MAANa), poli (AMPSNa-co-AANa) ve poli (AMPSNa-co-AAm) rasgele kopolimerleri, poli (akrilamid-ko-akrilik asit) sulu lateks dispersiyonlarını hazırlanıp stabilizatörler olarak kullanılmışlardır. Yapılan çalışmanın nihai sonucu olarak yüksek katı miktarına, düşük viskoziteye sahip en iyi stabilite poli (AAm-ko-AA) sulu lateks dispersiyonlarıyla hazırlandığını göstermişlerdir (Xiaoguang Liu vd. 2007).

2015 yılında yapılan bir çalışmada çekirdek madde olarak yüksek termal enerji depolama yoğunluğuna sahip N-heksadekanol, kabuk materyali olarak melamin-formaldehit reçenesi ve stabilizatör olarak da stiren-maleik anhidrit kopolimeri (SMA)

in situ mikrokapsülasyon metoduyla kullanılarak mikrokapsüllenmiştir. Mikrokapsül oluşum sırasında negatif yüklü SMA kopolimer molekülleri n-heksadekanol damlacıklarının yüzeyine toplanır ve pozitif yüklü melamin-formaldehit ön polimerinin damlacık yüzeyine elektrostatik olarak çökmesini sağlar. Elde edilen mikrokapsüllerin morfoloji, kimyasal yapı, bileşim ve termal özellikler, sırasıyla tarama elektron mikroskopisi, FTIR, termal gravimetrik analiz, diferansiyel tarama kalorimetrisi ve gaz kromatografisi ile karakterize edilmişlerdir. Karakterizasyon sonuçlarına göre mikrokapsüllenmiş faz değiştirme materyalinin (MePCM) küresel bir şekilde ayrı ayrı dağıldığını, emülgatör miktarı, kabuk-çekirdek malzemesinin oranı ve çözeltinin pH değeri mikrokapsülasyon üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Optimum şartlarda % 8'lik SMA, 3,3:10 çekirdek kabuk oranında pH 4'te % 79,1 verimle küre şeklinde faz değiştiren mikrokapsüller üretilmiştir. Bu çalışmanın SMA ile stabilize edilmiş emülsiyon esaslı in situ polimerizasyon, çekirdek malzeme olarak alifatik alkol içeren çeşitli mikrokapsüllerin hazırlanması için bir yol açacağını belirtmişlerdir (Dezhong Yin vd. 2015).

Preusser ve Hutchinson yapmış oldukları akrilik asit akrilamid kopolimeri sentezini yerinde NMR izleme tekniğiyle sentezlemişlerdir. Artan monomer konsantrasyonu ile monomer dönüşüm oranının arttığı, bilinenin aksine olarak artan monomer konsantrasyonu ile AA ve AAM zincir sonu yayılma oranı katsayılarında azaldığı görülmüştür. Geri tepkime reaksiyonlarından dolayı monomer konsantrasyonu düştükçe polimerizasyon hızı üzerinde daha büyük bir etki yarattığı görülmüştür (Preusser ve Hutchinson 2013).

2019 yılındaki mikrokapsülasyon çalışmasında melamin formaldehit kabuk maddesi, stiren maleik anhidrit emülsifiye edici madde ve esansiyel bir yağda çekirdek maddesi olarak kullanılmıştır. Mikrodamlacıkların ısı artışıyla kabuk oluşturulurken parçacık büyüklüğünün termal kararlılık ve kırılabilirlik üzerine etkisine araştırılmış. Sıcaklıkla mikrokapsüllerin patlamaları için, mikrokapsüllerin parçacık boyutu "kritik boyuttan" büyük olduğunda ortaya çıktığını göstermiş ve mikrokapsüllerin partikül boyutu küçüldüğünde, termal patlama dirençlerinin arttığı, değişim eğilimi üstel bir ($y = 133.64 + 94,76 \times 0,85^x$) şekilde değiştiğini göstermişlerdir (Zhao Hongbin vd. 2020).

Yukarıda belirtilen çalışmalarda sentezlenen kopolimerlerin farklı alanlarda kullanılmasına yönelik olmuştur. Bu kopolimerlerin kullanımının hiç birisinde emülsifiye damlacıkların kararlılığının korunmasına yönelik olmamıştır. Bizim yapacağımız çalışmada ise; molekül ağırlığı 50 000-750 000 g/mol olan poliakrilikasit-akrilamit, polistiren-maleikanhidrit kopolimerleri ve poliakrilamit-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit polimerleri sentezlenmiştir. Sentezi yapılan ürünlerle oluşturulacak olan emülsifiye (yağ/su) damlacıkların oda sıcaklığında dört saat boyunca kararlılıkları incelenmiştir.



3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Cihazlar ve Kimyasallar

Proje çalışmasında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan aşağıda özellikleri verilen cihazlardan ve laboratuvar malzemelerinden yararlanılmıştır.

- Analitik hassas terazi (AND. GR200, 0.0001 g'a duyarlı)
- Çeker Ocak
- Değişik hacimlerde otomatik pipet (Ependorf)
- Etüv (Nüve)
- Döner kurutucu(Heidolph)
- FT-IR Spektrofotometre (Shimadzu)
- Homojenizatör (IKA E T18 Digital)
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Isolab)
- Optik Mikroskop (Olympus CH20)
- pH metre (OHAUS starter 3000)
- TGA (DTG-60, Shimadzu)
- UV (UV-1700 PharmaSpec, Shimadzu)
- Azot Gazı
- Akrilik Asit (Sigma)
- Akrilik Amid (Merck)
- Stiren (Sigma)
- AMPS (2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (Aldrich)
- MA (Maleik anhidrid)(Merck)
- Benzoil Peroksit (Fluka)
- Potasyum persülfat (Merck)
- 2,2-azobis-(2-methylpropionitrile) (AIBN) (Sigma)

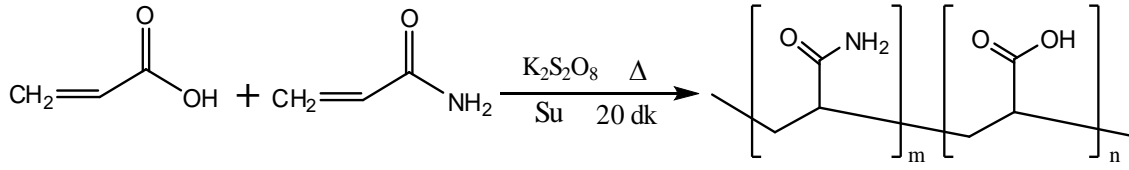
- Hekzan (Riedel-de Haen)
- Toluen (Merck)
- HCl (Merck)
- Etil alkol (Aldrich)
- Melamin (Merck)
- Metanol (Merck)
- NaOH (ERLAB)
- Formik asit (Balmumcu Kimya)
- Esans (MG International Fragrance Company: Gülçiçek Kimya)

3.2 Metot

3.2.1 Emülsiyede Edici Kopolimer ve Polimer Sentezi

3.2.1.1 Akrilik asit-akrilamid Kopolimer Sentezi

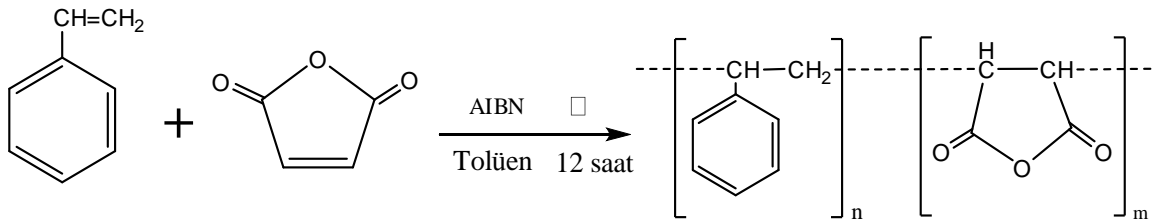
İçerisinde manyetik balık olan 100 mL bir beherde 3,0 g akrilik asit 2,0 g akrilamid, 36,0 mL destile su ilave edilerek manyetik karıştırıcıda çözülmüştür. Bu çözeltinin pH'ı 4,0 % 10 NaOH/HCl ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan çözelti yağ banyosunda bulunan üzerinde geri soğutucu, N₂ gaz girişi ve içerisinde manyetik balık bulunan üç boyunlu 100 ml reaktöre konulmuştur. Çözeltiden 15 dakika N₂ gazı geçirilirken manyetik karıştırıcı ile de yavaş yavaş karıştırılmıştır. Karışım üzerine 0,02 g potasyum persülfat ilave edildi ve 5 dakika daha N₂ gazı geçirmeye ve manyetik karıştırıcı ile yavaş yavaş karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda karıştırma ve N₂ gazı geçirilmesi durdurularak ortam sıcaklığı 60 °C yükseltildi bu sıcaklıkta 10, 15, 20, 25 ve 30 dakika örnekler alınarak jelleşmesine bakıldı. Jelleşmeden önceki süre belirlendi. En uygun sürenin 20 dakika olduğu bulundu. Bu sürede üretilen kopolimer metanol çözeltisinde çöktürüldü. Çöken polimer tekrar suda çözüldü ve tekrar metanolde çöktürüldü. 30 °C'de vakumda kurutulan katı madde daha sonraki işlemlerde kullanılmak için 20 °C'de desikatörde saklandı.



Şekil 3.1 Akrilik asit ve akrilamitten akrilik asit-akrilamid kopolimeri sentezi.

3.2.1.2 Stiren-maleik anhidrit kopolimerinin (SMA) sentezi

Maleik anhidrit kloroformda ve başlatıcı olarak kullanılan 2,2-azobis-(2-methylpropionitrile) (AIBN) metanol tekrar kristallendirme işlemine tabi tutuldu. Polimer sentezi sırasında yukarıda belirtilen yağ banyosundaki üç boyunlu 100 mL balon yerine yerine 250 mL reaktör kullanılmıştır. 5,8 mL (0.051 mol) Stiren ve 5,0 g (0.051 mol) maleik anhidritten 1:1 molar oranındaki maddeler içerisinde 150 mL tolüen bulunan 250 mL üç boyunlu balona ilave edilmiştir. 15 dakika oda sıcaklığında N₂ gazı geçirildikten sonra üzerine 0.01 g AIBN ilave edilip manyetik karıştırıcıda yavaş yavaş karıştırıldı ve 5 dakika daha N₂ gazı geçirildi. Sistemin sıcaklığı 85,0 °C getirilerek 12 saat geri soğutucuda reaksiyon sürdürüldü. Çözeltideki katı madde çökeltisi süzüldü ve üç defa tolüenle yıkanarak içindeki reaksiyona girmemiş olan monomerler çökeltiden uzaklaştırıldı. Katı madde 60 °C’de döner kurutucuda düşük basınçta kurutuldu ve daha sonraki işlemlerde kullanılmak için 20 °C’de desikatörde saklandı. Ayrıca SMA kopolimerinden 5 g alınarak 95 mL % 3 lük NaOH ile 65 °C’de 20 saat geri soğutucuda karıştırıcıda karıştırılarak % 5’lik berrak bir çözelti elde edildi.

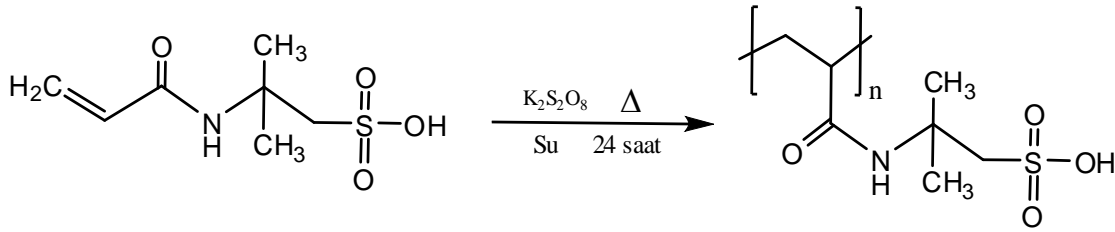


Şekil 3.2 Stiren ve maleikanhitten stiren-maleikanhidrit kopolimeri sentezi.

3.2.1.3 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acidpolimerinin (PAMPS) sentezi

PAMPS’nin sentezinde 100 mL’lik üç boyunlu üzerinde geri soğutucu, N₂ gaz girişi ve

manyetik karıştırıcı reaktör kullanıldı. 50 mL'lik beher içerisinde 5,0 g 2-Akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) 15 g suda çözüldükten sonra % 5 lik NaOH ile ortam pH'ı 8,5 ayarlandı. pH'ı ayarlanan çözelti üç boyunlu reaktöre aktarılarak içerisinde 15 dakika 25 °C'de N₂ gazı geçirildi. 0,02 g potasyum persülfat 2 mL destile suda çözümlenerek AMPS çözeltisi içine ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 5 dakika azot gazı verilerek karıştırıldı. Bu süre sonunda karıştırma ve azot gazı kesildi, ortam sıcaklığı 60 °C'ye yükseltilerek bu sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım sıcaklığı oda sıcaklığına düşürülüp üzerine aseton ilave edilerek PAMPS çöktürüldü. Asetonla yıkama işlemi 2 kez tekrarlandı. Katı madde 40 °C'de döner kurutucuda vakum altında 4 saat kurutuldu ve daha sonraki işlemlerde kullanılmak için 20 °C'de desikatörde saklandı.



Şekil 3.3 2-Akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asitten (AMPS) 2-Akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asit polimeri (PAMPS) sentezi.

Sentezlenen tüm kopolimerlerin karakterizasyonu, IR, TGA ve NMR spektroskopisinde incelenmiş ve elde edilen sonuçlar bulgular bölümünde verilmiştir.

3.2.2 Emülsiyonların hazırlanması

Bu çalışmada sentezlenen üç farklı polimer ile esans farklı pH'larda emülsiyonları oluşturuldu. Sentezlenen stiren maleik anhidrit kopolimerinden 5,0 g alınıp üzerine 95,0 mL destile su ve % 10 luk NaOH ile 60-65 °C'de döner kurutucuda hidrolizlenmiştir. Hidrolizlenmiş çözeltiden 10 g % 5'lik stiren maleik anhidrit kopolimeri, 7,0 mL destile su ve % 5 NaOH/formik asit (FA) ile pH 4,5, 5,0, 5,5 ve 6,0 ayarlanmıştır. pH ayarlanmış çözeltilerden alınıp üzerine bunların üzerine 4,5 g esans ilave edildikten sonra 3000-5000 dev/dak iki dakika homojenize edilmiştir. Yapılan emülsiyonların kararlılıkları 3 gün boyunca takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar bulgular bölümünde şekil 4.8'da verilmiştir.

Akrilik asit akrilamid kopolimerinin den 5,0 g alınıp üzerine 45,0 mL destile su eklenerek çözülmüştür. Hazırlanan bu çözeltiden 1,7 g alınıp üzerine 7,0 destile su ilave edildikten sonra % 5 NaOH/formik asit ile pH 3,5, 4,0, 4,5 ve 5,0 ayarlanmıştır. pH ayarlanmış çözeltilerden alınıp üzerine 4,5 g esans ilave edildikten sonra 3000-5000 dev/dak iki dakika homojenize edilmiştir. Yapılan emülsiyonların kararlılıkları 3 gün boyunca takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.7 verilmiştir.

AMPS polimerininden 5 g alınıp üzerine 15,0 mL destile suda çözülmüştür. Hazırlanan bu çözeltiden 3,0 alınıp üzerine 7,0 destile su ilavesi yapıldıktan sonra % 5 NaOH/formik asit ile pH 3,5, 4,0, 4,5 ve 5,0 ayarlanmıştır. pH ayarlanmış çözeltilerden alınıp üzerine bunların üzerine 4,5 g esans ilave edildikten sonra 3000-5000 dev/dak iki dakika homojenize edilmiştir. Yapılan emülsiyonların kararlılıkları 3 gün boyunca takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.9 verilmiştir.

3.2.3 Metillenmiş Melamin Formaldehit Sentezi

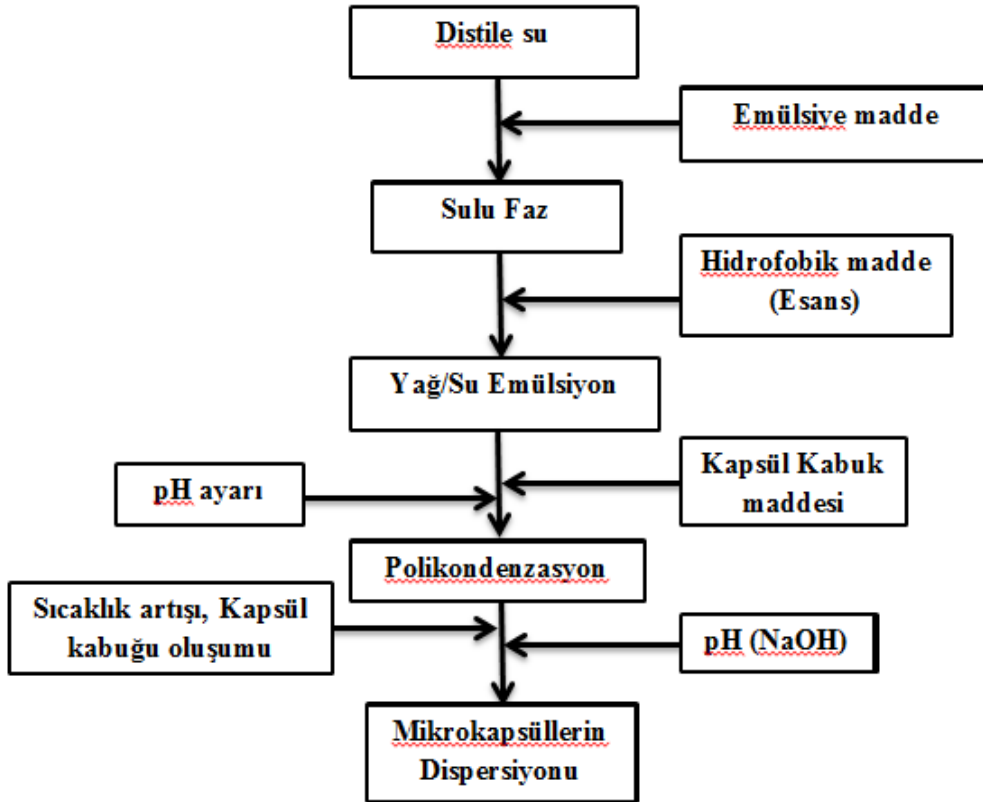
Çalışmada, formaldehit/melamin mol oranı 1/4 ve 1/5 olan iki farklı metillenmiş melamin formaldehit oligomeri sentezlenmiştir. 50,0 mL tek boyunlu altı düz reaksiyon balonuna % 37,0'lik formaldehitten 13,0 mL veya 16 mL alındı. % 3 lük NaOH ile pH'ı 9-9,5 ayarlanıp üzerine 5,0 g melamin ilave edilmiştir. Bu karışım 90 °C'deki döner kutucuda 15 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda çözelti alınıp 60 dereceye soğuduğunda üzeri 30,0 mL metanol ve 40-50 °C arasında da 400-500,0 µL konsantre HNO₃ ilave edilip 40 °C 1 saat döner kurutucuda karıştırıldı. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan soğutulan karışımın % 5 lik NaOH ile pH'ı 7,5-8,0 getirildikten sonra içerisindeki metanol ve fazla su 60 °C'de vakum altında döner kurutucuda uzaklaştırıldı.

Sentezlenen oligomerlerin karakterizasyonu, IR ve TGA ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar bulgular bölümünde verilmiştir.

3.2.4 Mikrokapsüllerin Oluşturulması

Mikrokapsüller şekil 3.2 de gösterildiği gibi elde edilmiştir. Bir behere 7,0 mL su, üzerine 1,8 g metillenmiş melamin formaldehitten(1:1 oranında (1/4:1/5)) ve 3.2.3 bölümünde hazırlanan emülsiyon 13-20 mL çözeltilerinden ilave edilerek 30 dak. oda sıcaklığında karıştırıldı.

Elde edilen polimer çözeltisi koku içeren emülsiyeye damlacıklar üzerine 10 dak. 600-1000 dev/dak karıştırma yapan reaktöre yavaş yavaş ilave edildi. Çözeltinin pH' 5,0-5,3 arasına (% 5 NaOH/formik asit) ayarlandıktan sonra reaktörde 120 dak. oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda sıcaklık 60 dak. 65-70 °C çıkartılıp bu sıcaklıkta 2 saat karıştırılıp oda sıcaklığına soğutuldu. Oda sıcaklığındaki mikrokapsül çözeltisinin pH değeri 7,0-8,0 arasında olacak şekilde % 10,0 NaOH ile ayarlanıp mikro kapsüller analizler için ağızları kapatılarak oda sıcaklığında saklandı.



Şekil 3.1 Mikrokapsülasyon şeması.

3.2.5 Mikrokapsülleme Verimi

3.2.5.1 Hekzanla Ekstraksiyon ile Mikrokapsül Verimi

Deney tüpüne 4,0 mL mikrokapsül karışımından alınıp üzerine 4,0 mL hekzan ilave 60 dakika üzeri kapalı bekletildikten sonra vorteks cihazında 2 dakika çalkalanıp santrifüj cihazında 2500 dev/dak. 5 dakika santrifüj yapıldıktan sonra üzerindeki hekzan fazı ayrılır. Bu işlem 4 kez tekrarlandı. Biriktirilen hekzan fazı rötarı evaporatörde 30 °C’de vakum altında hekzan uçurularak kalan madde miktarı (HE) bulundu.

$$KV = \frac{BE - HE}{BE} * 100 \quad (3.1)$$

KV: % olarak kapsül verimi, **BE:** Başlangıçtaki esans miktarı, **HE:** Hekzan fazına geçen esans miktarı

3.2.5.2 TGA Yöntemi ile Mikrokapsül Verimi

Mikrokapsülasyon prosesine başlamadan önce karışım içerisine giren katı madde ve esans miktarı hesaplanıp esansın yüzdesi belirlenir.

$$BY = \frac{EM}{EM + KM} * 100 \quad (3.2)$$

BY: Esansın başlangıç yüzdesi, **EM:** Başlangıçtaki esans miktarı, **KM:** Su ve esans hariç kapsülasyonda kullanılan maddenin miktarı.

TGA analizi için mikrokapsüller ve diğer numuneler bir behere alındıktan sonra 40 °C’de 24 saat bekletilmiştir. Kurutulan bu mikrokapsüllerin 30-100 °C ve 100-340 °C arasındaki kütle kayıpları % olarak belirlenir ve bulunan bu kütle kaybı 30-100 °C arasında su ve 100-340 °C arasındaki kütle kaybı ise esansla birlikte ortamdan uzaklaşan madde miktarının yüzde kayıplarıdır. 320 °C’nin üzerinde kapsül içerisinde esans kalmadığı için geride kalan madde miktarı ise esans haricindeki maddelerin

yüzdesidir. Bu kalan maddelerin % miktarı (TGAYK) kapsülasyona başlamadan önceki esans hariç maddelerin yüzde toplam miktarından (BY) çıkarılırsa, bulunan değer ise kapsül içindeki esans miktarının yüzdesidir (BY-TGAYK). Bulunan bu yüzde miktarını kapsülasyona başlamadan önceki esansın % miktarına bölüp 100 ile çarparsak TGA yöntemiyle kapsülleme verimini bulunmuş oluruz.

$$TGAKV = \frac{M_{100-340 \text{ esans}}}{BY} * 100 \quad (3.3)$$

TGAKV: TGA % olarak kapsül verimi, **BY:** Esansın başlangıç yüzdesi, **M_{100-340 esans}:** 100-340 arasında esansla birlikte uçan diğer maddelerin kütle kaybı,

3.2.6 Mirokapsüllerde Zamanla Ağırlık Kaybı

Kapsüller oluşturulduktan sonra mavi süzgeç kâğıdı ile vakumlu trompta süzülüler. 22 °C’de laboratuvar ortamında 24 saat bekletildikten sonra etüvde 50 °C 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda 5,0 - 6,0 g kapsül numuneleri alınarak petri kabına konup etüvde 20 °C’de 7, 14, 21 ve 28 günler de ağırlık ölçümleri alınarak kapsüllerdeki ağırlık kaybı ölçülmüştür.

3.3 Analizde Kullanılan Cihazlar

3.3.1 Optik Mikroskobu

Emülsifiye damlalarının kararlılıkları ve oluşturulan mikrokapsüllerin oluşum aşamalarının yapıları, kararlı kapsüllerin oluşma zamanı, kapsül kabuğunun oluşum aşaması ve ortamda bulunan kirlilikler Olympus CH20 optik mikroskobuyla takip edilmiştir ve görüntüleri 4X ve 10X büyütme ile çekilmiştir.

3.3.2 TGA (Termo Gravimetrik Analiz) Analizi

Numunelerdeki kütle değişmesine neden olan buharlaşma, bozulma veya yükseltgenme reaksiyonları sonucu maddedeki kütle kaybının ölçülmesi amacıyla TGA cihazı kullanılmıştır. MUF ve esans içermeyen mikrokapsül maddesinden 3,0-4,0 mg numune

alınarak dakikada 10 °C olacak şekilde azot ortamında değişik sıcaklıklara kadar çıkarılarak numunelerdeki ağırlık kaybı ölçülmüştür. Numunelerdeki sabit sıcaklık artışıyla kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilmiştir. TGA analizleri için Shimadzu marka TGA cihazında yapılmıştır.

3.3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR spekturumları Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan IR cihazında (Shimadzu, Japon) alınmıştır. 3000-400 cm^{-1} çalışma aralığında ve KBr (potasyum bromür) ile paletler oluşturularak yapılmıştır. Polimer ve monomerlerden mg civarında madde KBr ile karıştırılarak havan içerisinde toz haline getirilmişlerdir. Basınç altında diskleri oluşturulduktan sonra IR cihazında ölçümleri yapılmıştır. Kapsülün çeper maddesinde kullanılmış olan sıvı maddeler ise basınç altında oluşturulmuş KBr disklerinin üzerine damlatılarak ölçümleri yapılmıştır.

3.3.4 NMR Spektroskopisi

Uygun şartlarda madde kendi karakteristik özelliğine bağlı olarak belirli frekans alanlarında elektromagnetik radyasyon absorplar. Absorplama moleküldeki belirli bir çekirdeğin işlevidir. Absorpsiyon piklerinin frekanslarının pik yoğunluğuna göre grafiği NMR spektrumunu meydana getirir. NMR spektrumu daha ayrıntılı olduğu için yalnız başına kullanıldığında IR ve UV (Ultra Viyole) spektrumlarından çok daha fazla fayda sağlar. IR ve UV spektrumları ile molekülde bulunan fonksiyonel gruplar belirlenebilir. Molekülün hidrokarbon yapısının bulunmasında ise NMR spektrumu önemli rol oynar.

Çekirdek etrafında dönen yüklerin mıknatıs gibi bir çekme kuvveti meydana getirdiği bilinmektedir. Bütün çekirdekler pozitif yük taşır. Bazı çekirdeklerde bu yük bir eksen boyunca döner ve dönme eksen boyunca magnetik dipol oluştururken, bazılarının nükleer spinleri yoktur. Spin kuantum sayıları (I) sıfırdan farklı olan çekirdeklerin (I=1/2, 1, 3/2, vb) nükleer spinleri vardır. Ve magnetik özellik gösterirler ve bütün bu çekirdeklerle NMR çalışması yapılabilir. Çeşitli çekirdeklerin (1H, 19F, 13C, 31P) spin numaraları I=1/2 olup, bu çekirdeklerin düzgün küresel bir yük dağılımı göstererek

farklı bölgelerde rezonans yaparlar. Çünkü çekirdeklerin kendilerine özgü mağnetik sabitleri (γ) farklıdır.

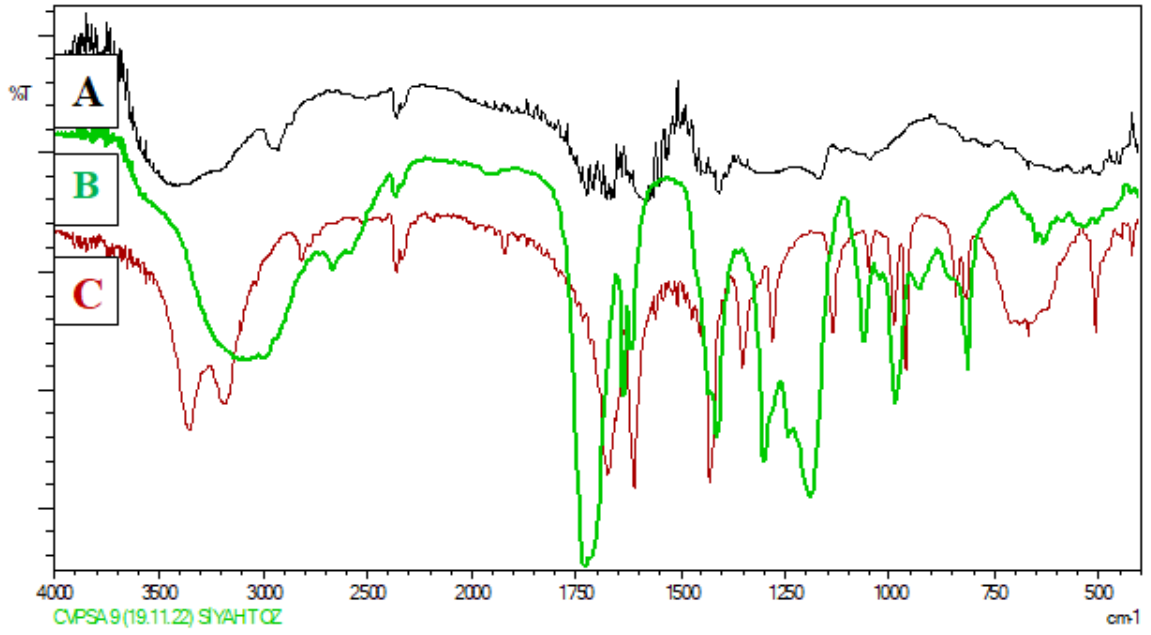
Nükleer spini $\frac{1}{2}$ olan bir çekirdek mağnetik alana konduğunda, bu çekirdek mağnetik alan içerisinde, mağnetik alana paralel (daha az enerjili) ve anti paralel olmak üzere (daha enerjili) iki türlü yönelir. Bu iki hal arasındaki enerji ΔE farkı kadardır. Eğer doğru frekans uygulanırsa düşük enerjili çekirdek $\Delta E = h\gamma$ kadar enerji absorplayarak daha yüksek enerjideki duruma gelecektir. Tekrar eski durumuna dönerken $h\gamma$ kadar enerjiyi radyasyon sinyali olarak verecektir. Bu da NMR sinyali olarak alet tarafından kaydedilecektir (Okay 198).



4. BULGULAR

4.1 FT-IR Analiz Sonuçları

Sentezlenen kopolimerin yapısını karakterize etmek için, FTIR ölçümleri potasyum bromür yöntemi kullanılarak yapıldı. Karşılaştırma amacıyla monomerlerin de FTIR spektroskopileri alınmıştır.

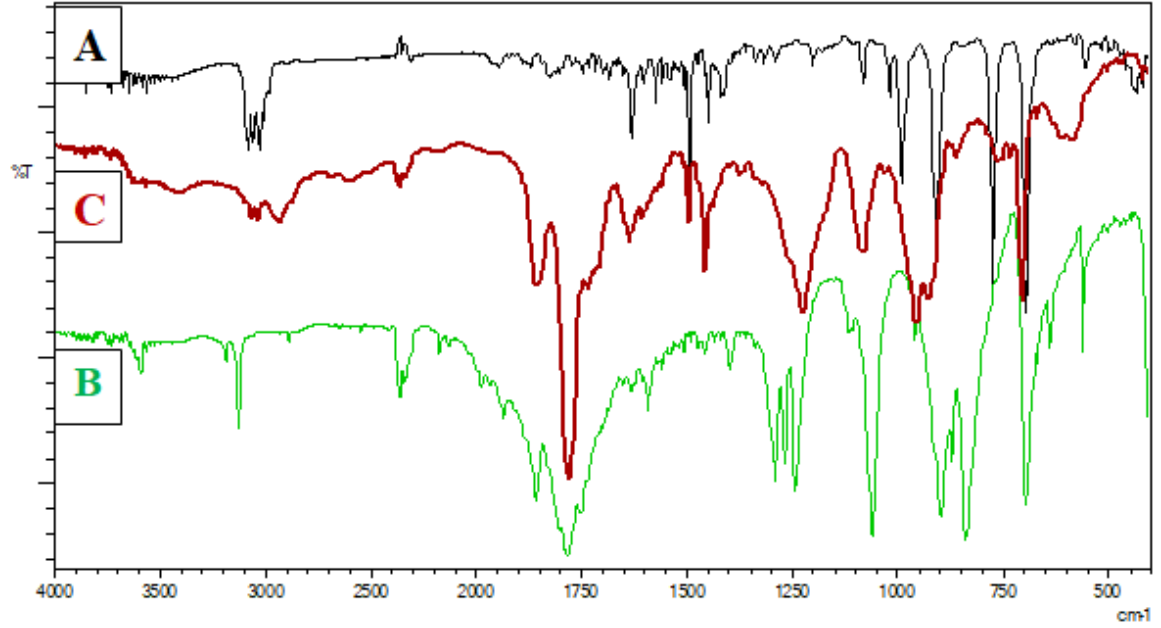


Şekil 4.1 Akrilik asit-akrilamid kopolimer(A), akrilik asit (B) akrilamid(C)'in FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.1 Akrilik asit-akrilamid kopolimer(A), Akrilik asit (B) akrilamid(C)'in FT-IR spektrumundan elde edilen aktif gruplarının pik değerleri.

	Akrilamid (cm ⁻¹)	Akrilik asit (cm ⁻¹)	AA/AAm kopolimer (cm ⁻¹)	
-N-H	3354-3184		3415	gerilme
C=C-H	2812, 840, 960	2663, 812, 985		gerilme
C=C	1610	1620, 1635		gerilme
O=C-O O=C-N	1670	1720	1726, 1680	gerilme
C-N Amid	1350, 1280		1170	gerilme
-O-H		3082,	3415	gerilme
O=C-O-H		2663		gerilme
-CH₃			1408, 2930	eğilme titreşim
-CH₂-			1580	eğilme titreşim
-C-C-			1160	bağ esnemeleri

Şekil 4.1 görülüp çizelge 4.1 spektrum piklerinin yerleri verilen akrilamid akrilik asit ve bunlardan elde edilen kopolimer pikleri görülmektedir. Şekil 4.1 incelendiğinde monomerlerin FTIR spektrumları ile kopolimerin FTIR spektrumları arasında önemli farklılıkların görüldüğü, bazı piklerin (C=C-H, C=C) kaybolduğu, bazılarının yerlerinin ise kaydığı (O=C-O, O=C-N, C-N, O-H) ve ayrıca kopolimere yeni piklerin (-CH₃, -CH₂-, -C-C-) görülmüştür. Yukarıda belirtilen sonuçlara başlangıç maddelerinden(monomerlerinden) bir polimerin oluştuğu ve ortamda monomerlerin kalmadığıdır.



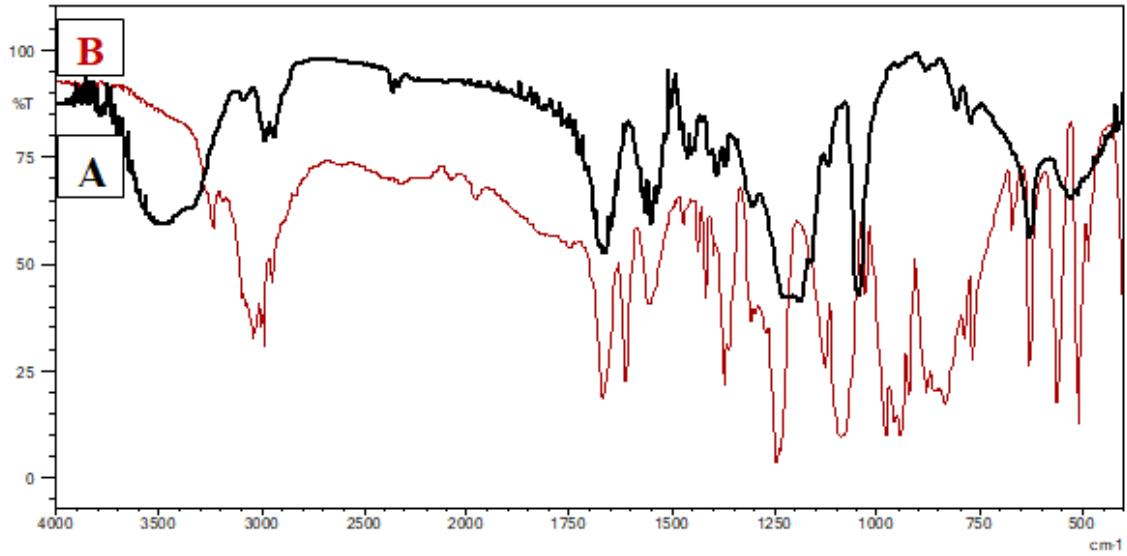
Şekil 4.2 Stiren (A), maleik anhidrit (C), stiren-maleik anhidritkopolimeri (B) FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.2 Stiren (A), maleik anhidrit (C), stiren-maleik anhidritkopolimerinin(B) elde edilen aktif gruplarının pik değerleri.

Bağlar	Stiren (cm ⁻¹)	Maleikanhidrit (cm ⁻¹)	SMA kopolimer (cm ⁻¹)	
C=CH	1411, 991, 908			gerilme
C-O		1240- 1290	1220	gerilme
Alken =C-H	3080, 3026, 690	3130, 1400	2930, 3061	gerilme
C=C aromatik halka	1490,1620		1456, 1635	gerilme
C=O		1784, 1857	1778	gerilme
Anhidritten bozulmuş -O-H		3590	3400	
-CH ₂ -			1456	eğilme
Alkan -CH ₃			1456, 2930	eğilme

Maleik anhidrit'e ait olan spektrumda (b); anhidrit yapısının bozularak karboksilik asite dönüştüğü ve karboksilik asitte bulunan -O-H gurubuna ait zayıf bir pikin 3590 cm⁻¹ görüldüğü, 3130 cm⁻¹ de alken C-H gerilme titreşimi, 1857 cm⁻¹ ve 1784 cm⁻¹ de siklo yapıdaki (C=O) grubunun asimetric ve simetric gerilmeleri, 1240-1290 cm⁻¹ de (-C-O-) gerilmesi pikleri görülmektedir. Stirenin monomerinin pikleri is; 3080 cm⁻¹, 3026 cm⁻¹, 690 cm⁻¹ Alken =C-H ait pikler, 1490 cm⁻¹ ve 1620 cm⁻¹ olanlar ise C=C aromatik halka pikleri ve 1411 cm⁻¹, 991 cm⁻¹, 908 cm⁻¹ görülenler ise C=CH₂ ait vinil alken pikleridir. SMA kopolimer piklerine bakıldığında siklik alken (Alken =C-H), aromatik halka, C-O

gerilme, karbonil (C=O) grubuna pikleri koruduğu, anhidrit bozulmasından gelen -O-H piklerinin yerininin değiştiği ve zayıfladığı, stiren vinilden gelen 1411, 991, 908 cm^{-1} piklerinin kaybolduğu, -CH₂- den gelen 1456 cm^{-1} ve alkan -CH₃ 1456, 2930 cm^{-1} yerlerde yeni piklerin ortaya çıktığı bulunmuştur. Burada vinil piklerinin kaybolması, alifatik -C-C- ve -CH₃ piklerinin ortaya çıkması SMA polimerinin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.3 AMPS monomeri (A) ve PAMPS polimerine (B) ait FT-IR spektrumu.

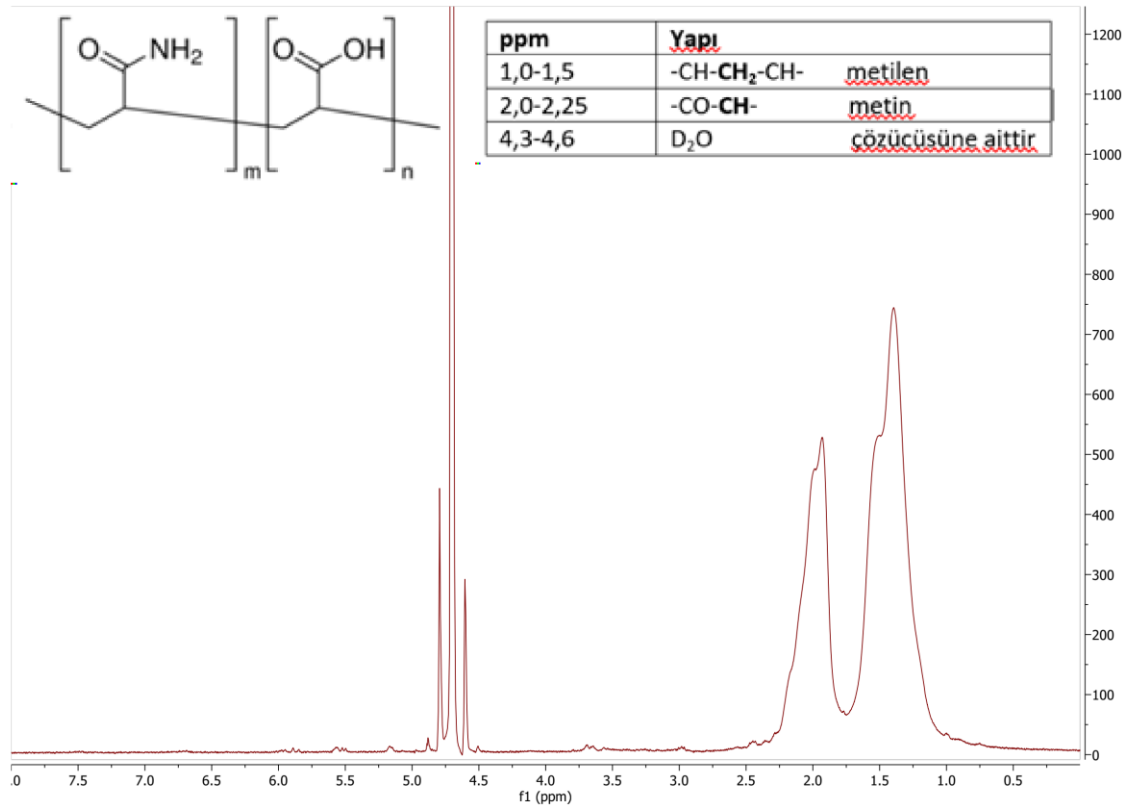
Çizelge 4.3 AMPS monomeri (A) ve PAMPS polimerine (B) ait FT-IR spektrumundan elde edilen aktif gruplarının pik değerleri.

Bağlar	AMPS (cm^{-1})	PAMPS (cm^{-1})	
-CH ₃ , -CH ₂ -	2950-3040	2935, 2930, 3084	gerilme
C=O	1670	1666	gerilme
-O-H, -N-H	3240 3400 1620	3440- 3500	gerilme bükülme
C=CH ₂	1614		
-C-N	1371, 1256	1300	gerilme
-S=O	1126, 1090	1120, 1190, 1045	gerilme
Sülfonik asitler	620, 560, 511	628, 528	gerilme
-CH ₂ -		1546, 1463	bükülme

Şekil 4.3 ve çizelge 4.3 verildiği gibi AMPS monomerinde görülen 2950-3040 cm^{-1} görelen şiddetli -CH₃, -CH₂- pikleri yerleri 2930 ve 3084 cm^{-1} değişerek şiddetleri'de

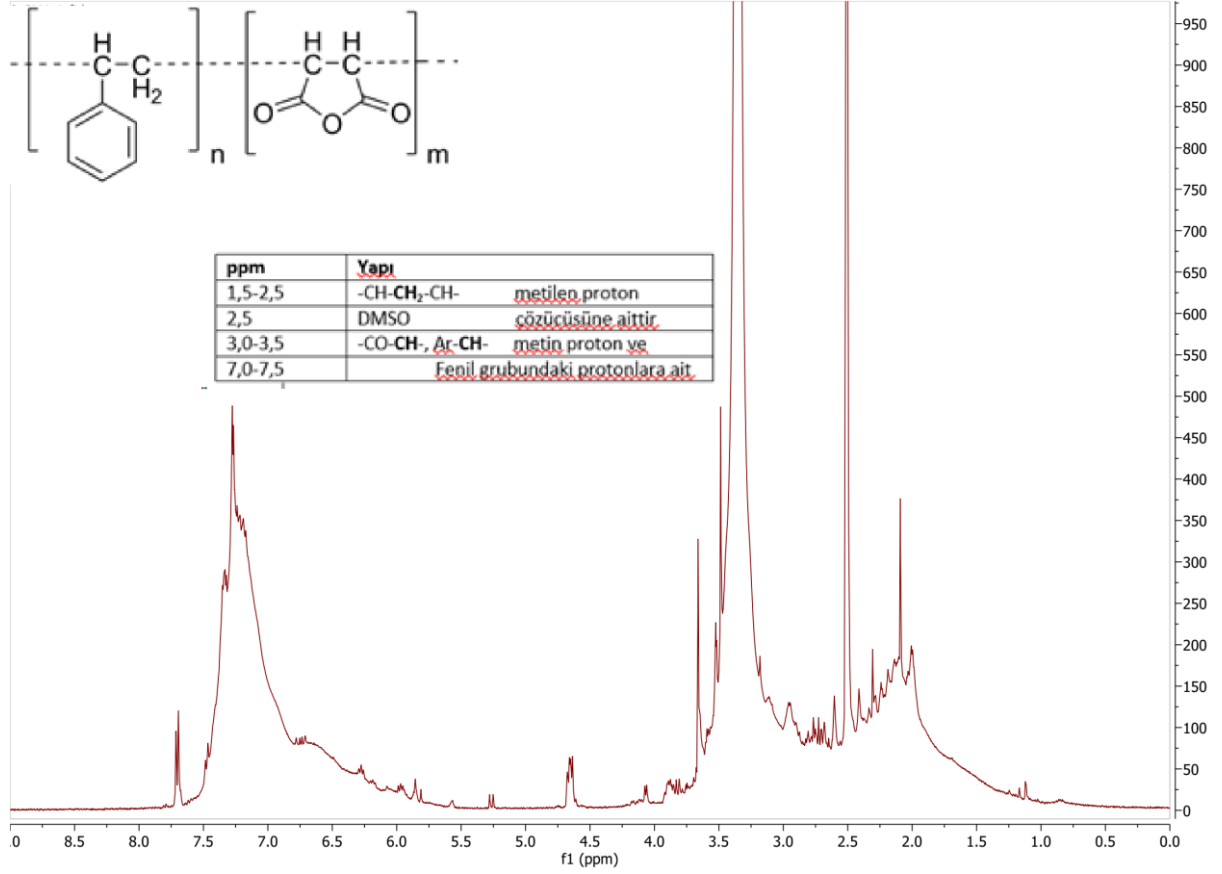
azalmıştır. Ayrıca AMPS'de 3400 cm^{-1} de görülen zayıf N-H pikinin kaybolarak $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arasında daha geniş bir alanda O-H ve N-H gerilme pikleri görülmüştür. Bunun dışında AMPS'de C=C arasında 1614 cm^{-1} 'de görülen alken pikinin kaybolup PAMPS de $1546, 1463\text{ cm}^{-1}$ -CH₂- ait iki pikin görülmesi istenilen polimerin oluştuğunu göstermektedir.

4.2 NMR Sonuçları



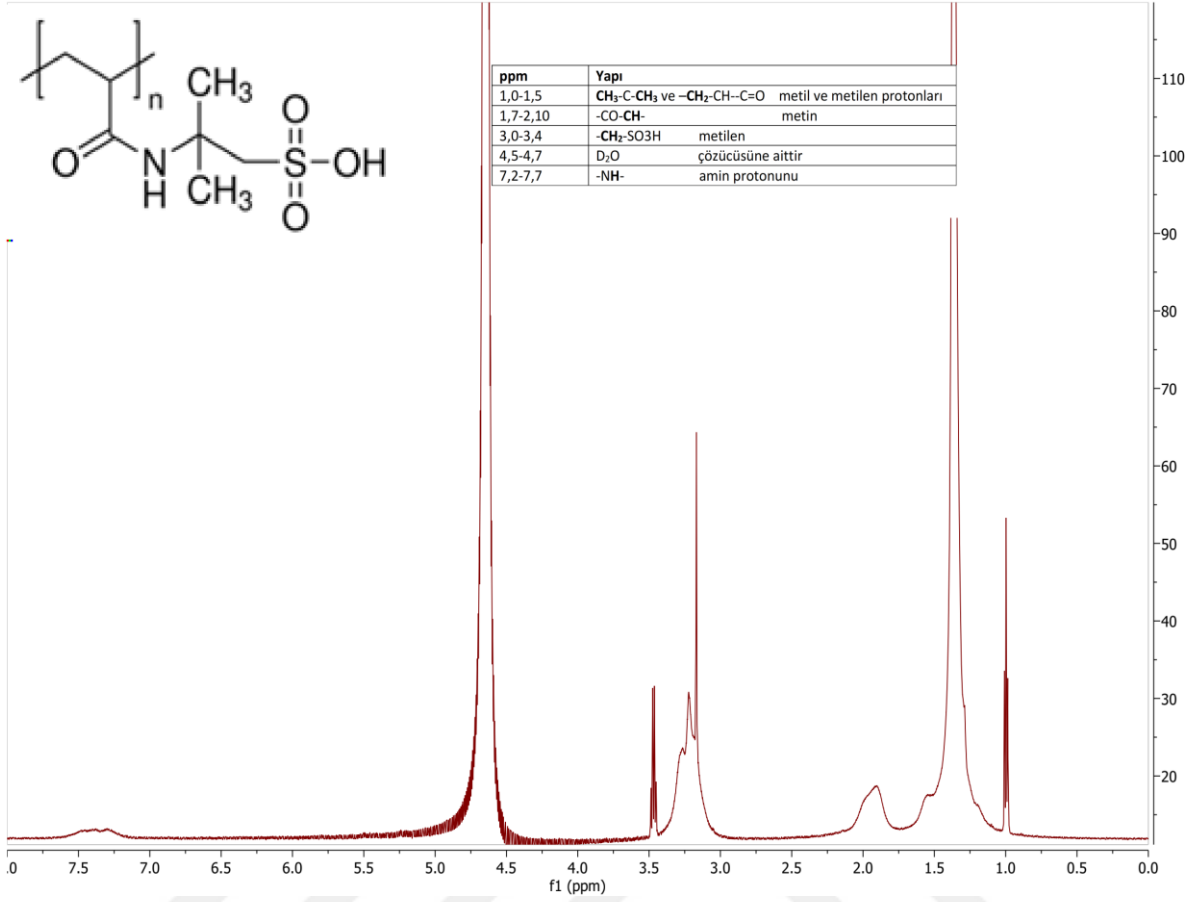
Şekil 4.4 Akrilik asit-akrilamid kopolimerin ¹H-NMR grafiği.

Şekil 4.4 incelendiğinde $1,0\text{-}1,5$ ppm arasında görülen yayvan pik CH-CH₂-CH ait metilen protonuna, $1,7\text{-}1,8\text{-}2,25$ ppm arasında görülen pik ise karbonil grubunun yakınındaki karbona bağlı metindeki protona ve $4,3\text{-}4,6$ ppm arasında görülen keskin pikler ise D₂O çözücüsüne aittir.



Şekil 4.5 Stiren-maleik anhidrit kopolimerin ¹H-NMR grafiği.

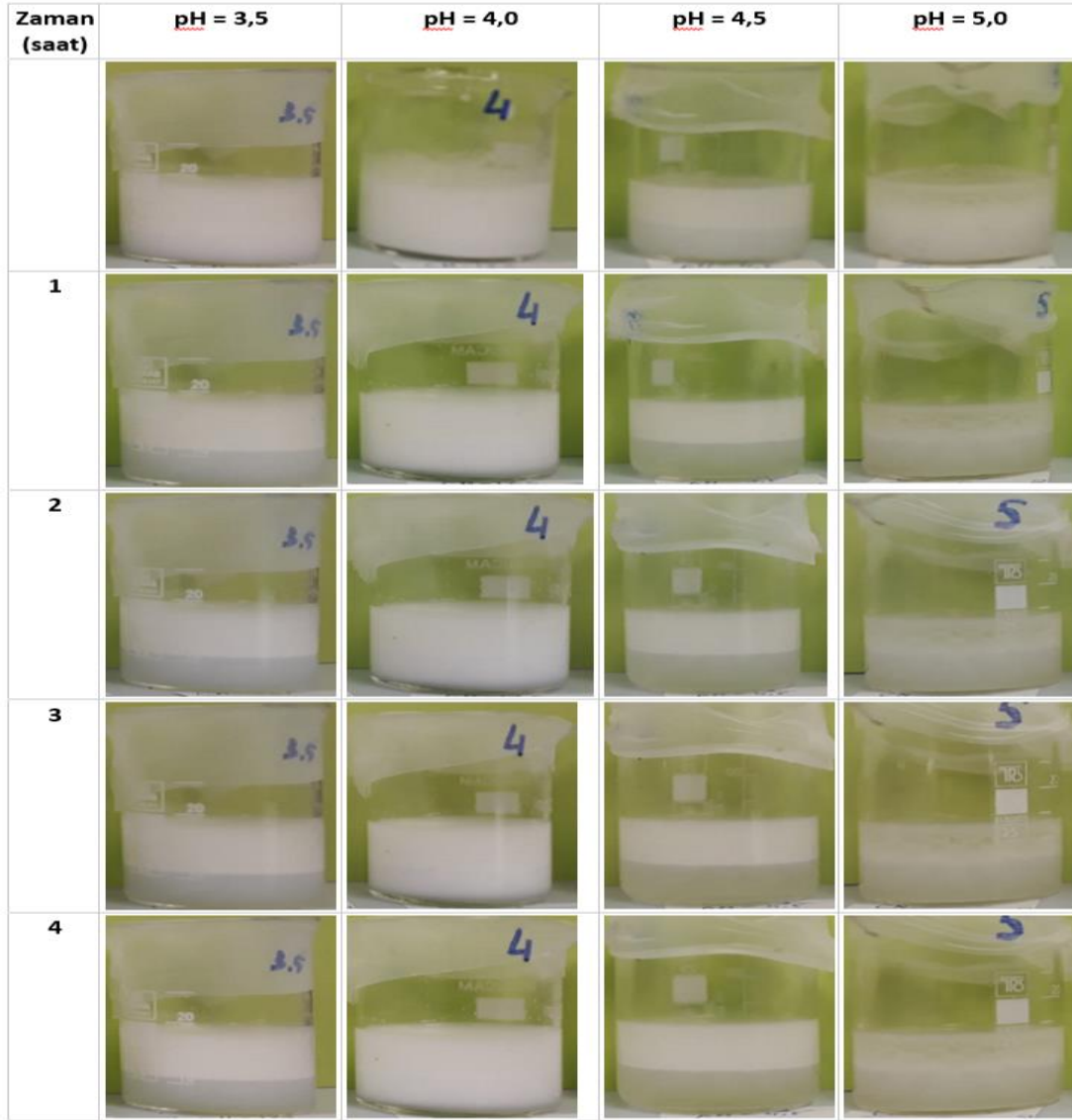
Şekil 4.5 incelendiğinde 1,5-2,5 ppm arasında görülen yayvan ve titreşimli pik CH-CH₂-CH ait metilen protonuna, 2,5 pp deki keskim pik DMSO çözüsüne, 3,0-3,5 ppm arasındaki keskin ve çoklu pikler -CO-CH- ve Ar-CH- gruplarına bağlı metin proroton pikleri ve 7-7,5 arasında görülen yayvan pikler ise fenil grubundaki protonlara aittir.



Şekil 4.6 Poli 2-Akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asit ¹H-NMR grafiği.

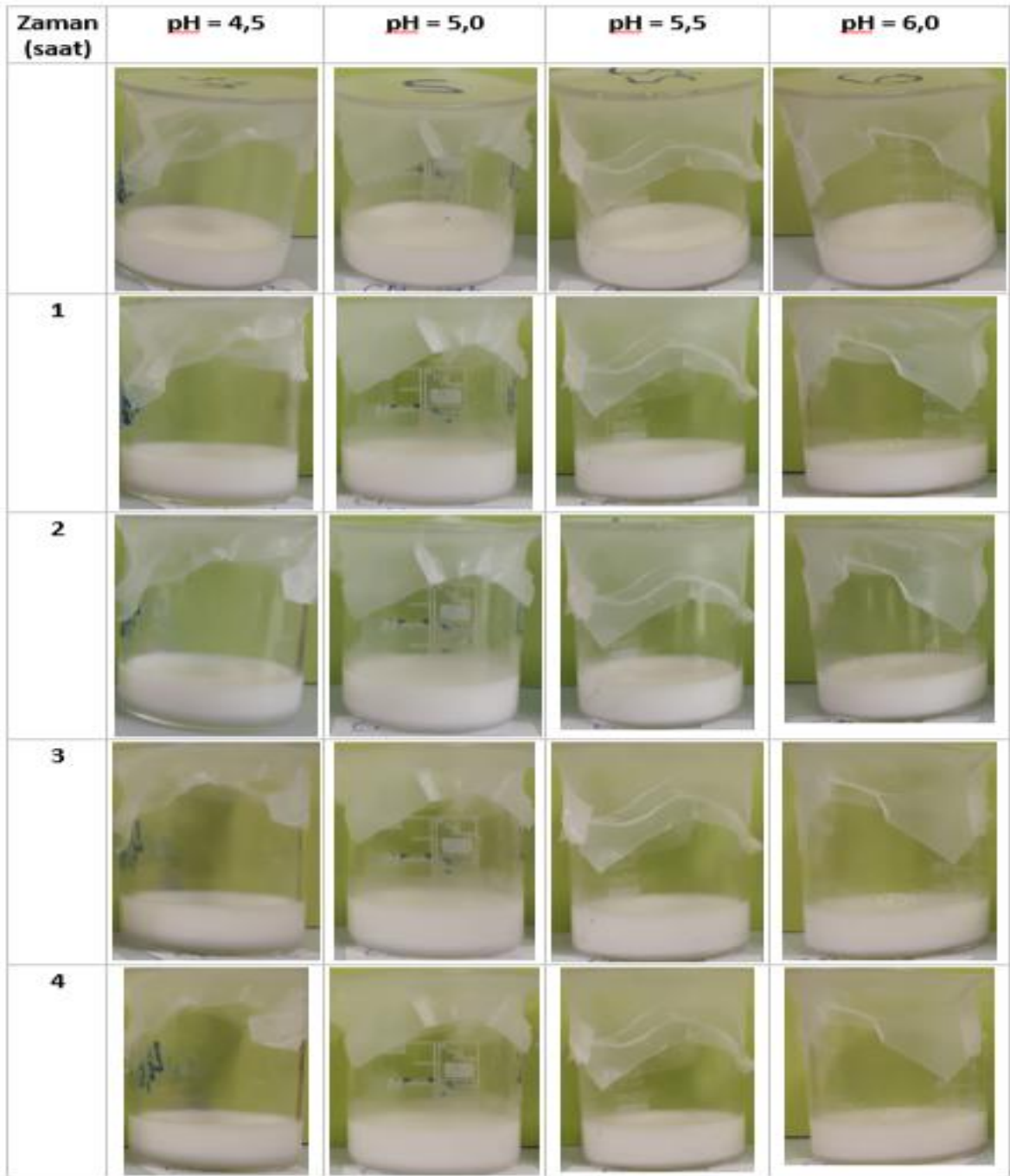
1-1,5 ppm arasındaki pikler CH₃-C-CH₃ ve -CH₂-CH-C=O metil ve metilen protonlarına, 1,7-2,1 ppm arasındaki yayvan pik -CO-CH- grubundaki metin protonuna, 3,0-3,4 ppm arasındaki -CH₂-SO₃H grubuna bağlı metilendeki protonlara, 4,5-4,7 ppm deki keskin pikler çözücüye ve 7,2-7,7 ppm arasındaki zayıf ve yayvan pikler ise -NH- bağlı protona ait pikler Şekil 4.6 görülmektedir.

4.3 Emülsiyon Çalışması Sonuçları



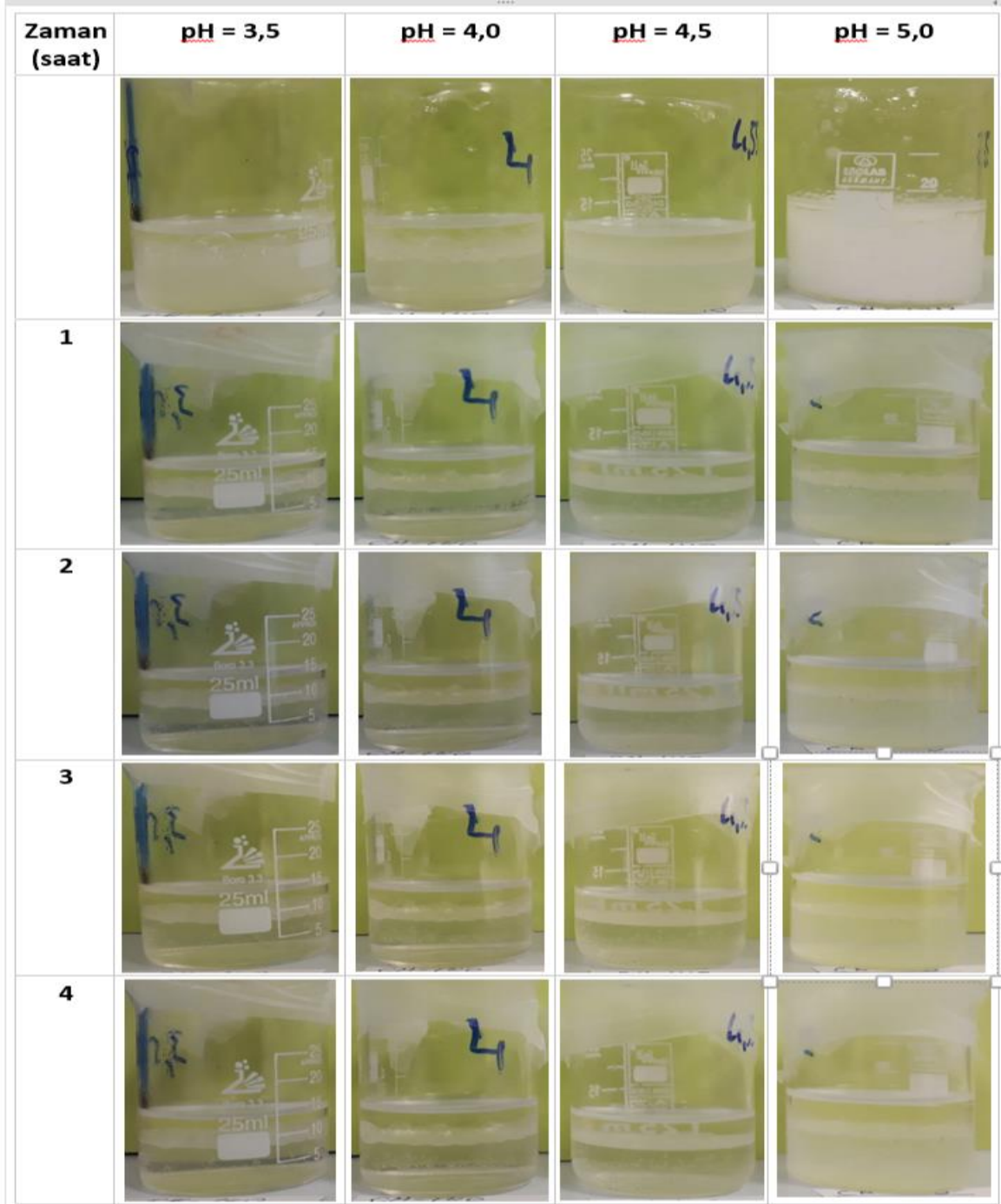
Şekil 4.7 Akrilik asit-akrilamid kopolimeri ile değişik pH'larda yapılan emülsiyonun zamanla değişimi.

Akrilik asit-akrilamid ile yapılan emülsiyon çalışmasının değişik pH'lardaki zamanla karahlıkları incelenmiş ve şekil 4.7 gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pH değeri 3,5 ve 4 emülsiyonun homojen görüldüğü, pH 5'in krema oluşumuna doğru gittiği ve pH 5'in ise sedimentasyon gibi görüldüğü görülmüştür. Süre bir saat geçtikten sonra pH 3,5 ve 4,5'te kremalaşmanın arttığı pH 4'te değişmediği pH 5 ise mikrodamlacıkların bozulduğu gözlemlenmiştir. 2., 3. ve 4. saat sonunda pH 4 değişim gözlenmediği, pH 3,5 ve 4,5'te kremalaşmanın biraz daha arttığı ancak pH 5'in ise daha fazla bozulduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8 SMA ile değişik pH larda yapılan emülsiyonun zamanla değişimi.

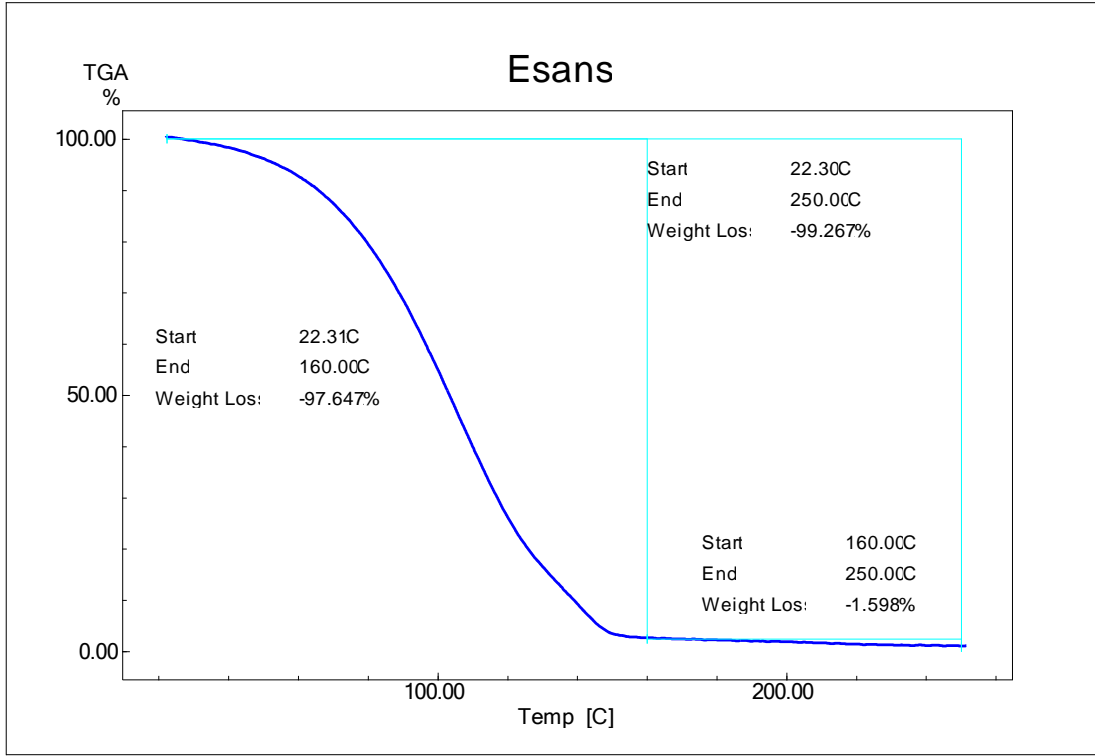
Stiren maleik anhidrit kopolimeri ile yapılan emülsiyon çalışmasının pH'a bağlı zamanla değişim şekil 4.8 verilmiştir. Bu sonuçlara göre ilk oluşturulduğunda pH 4,5 hariç hepsinin emülsiyonunun çok iyi olduğu bulunmuştur. Süre geçtikçe tüm pH'larda kararlılıkların fazla değişmediği saptanmıştır.



Şekil 4.9 AMPS ile değişik pH larda yapılan emülsiyonun zamanla değişimi.

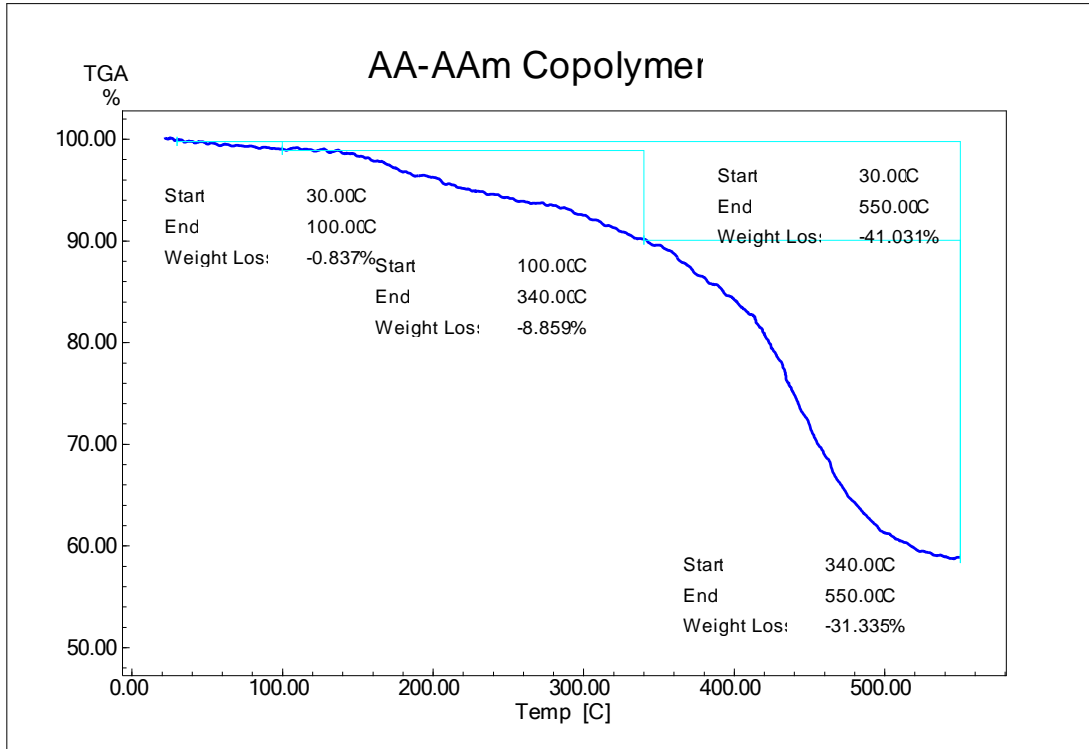
Şekil 4.9 sonuçlarına göre PAMPS ile pH 3,5, 4,0, 4,5 ve 5,0 yapılan emülsiyon çalışmaları görülmektedir. Emülsiyon yapıldıktan hemen sonra ilk üç pH'ta çok az bir emülsiyonun olduğu pH'5 ise diğerlerine göre daha iyi bir emülsiyonun olduğu gözlemlenmiştir. Bir saat sonunda ise pH'5 hariç diğer pH'larda faz ayrımı görülmüştür. 3. ve 4. Saat sonunda da pH 5 değerinde de faz ayrımı meydana gelmiştir.

4.4 Termal analiz sonuçları



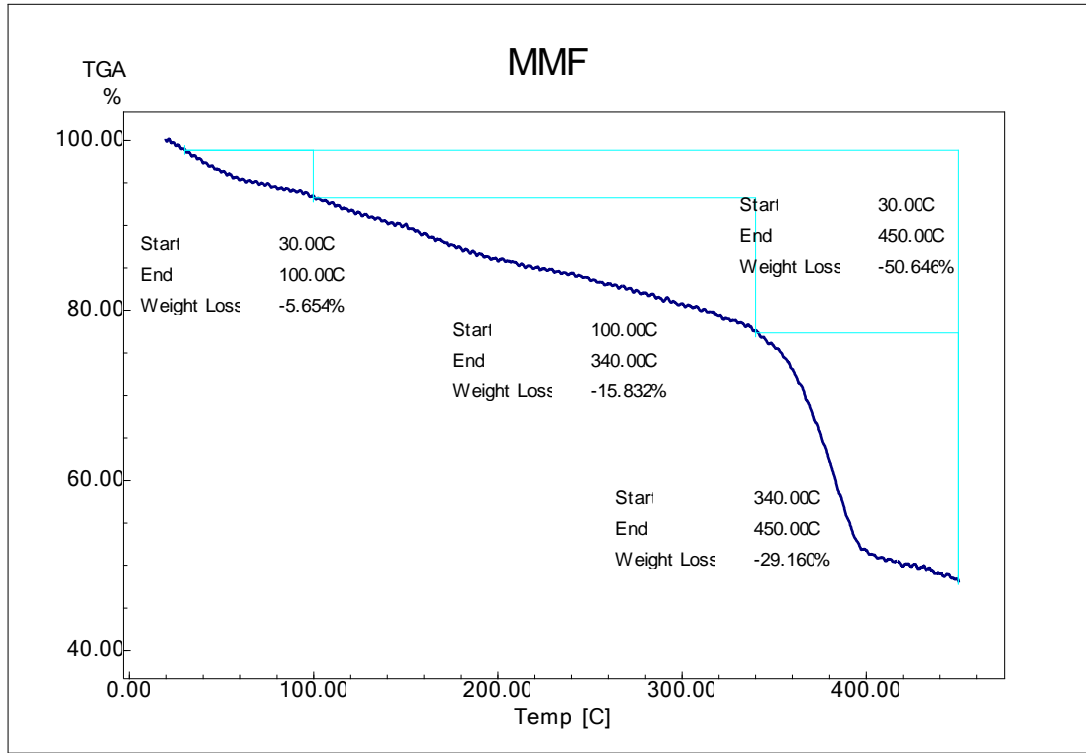
Şekil 4.10 Esans 30-250 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.

Şekil 4.10 görüldüğü gibi esansın bozulması 40 °C de başlıyor ve 160 °C bitiyor % 97,6'ü bir bozulma ve sıcaklık 250 °C varınca ise %99,3'lük bir bozulma gerçekleşiyor.



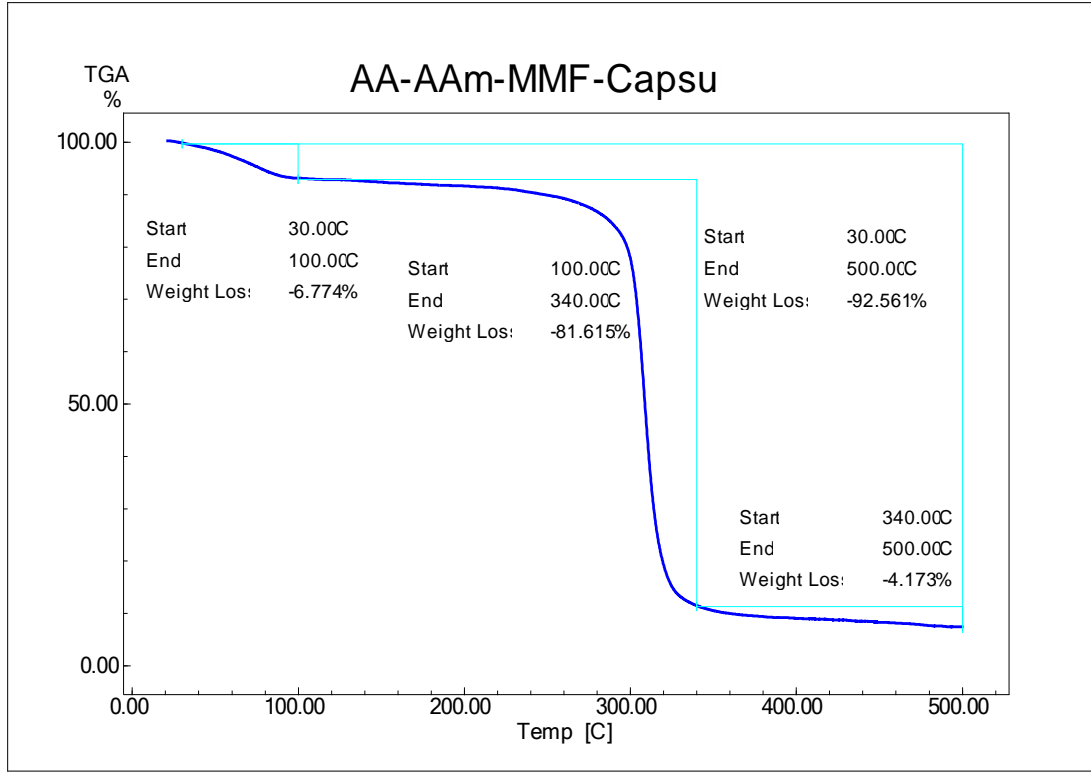
Şekil 4.11 Akrilik asit-akrilamid kopolimerin 30-550 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.

Yukarıda şekilde (Şekil 4.11) akrilik asit-akrilamid kopolimerinin TGA bozulma grafiği görülmektedir. Bozulmanın 100 °C’de başlayıp 550 °C’de bittiği ve 100-340 °C arasında % 8,9’luk bozulmanın yavaş 340-550 °C arasında ise bozulmanın hızlı olduğu ve % 31,3’lük bir değere ulaştığı görülmüştür. Toplam kütle kaybı ise % 41,0 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.12 Metillenmiş melaminin formaldehidin 30-450 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.

Yukarıdaki şekilde metillenmiş melaminin formaldehidin(MMF) pH değeri 5 ayarlandıktan sonra sıcak 70 °C getirilip 1 saat karıştırıldı, ortamdaki su uçuruldu ve 30-450 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı grafiği görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde 30-320 °C ve 400-450 °C arasında doğrusal ve yavaş bir azalmanın olduğu ve 320- 400 °C arasında hızlı bir kütle kaybın olduğu görülmüştür. 30-100 °C arasında MMF’de % 5,7’luk bir kütle kaybı olduğu 100-340 °C arasında % 15,8, 340-450 °C aralığında ise % 29,2 bozulma yapmıştır. 30-450 °C arasında toplam bozulma miktarı ise % 50,6 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13 AA/AAM kopolimeri ile emülsiyeye edilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile kapsülendirilmiş mikrokapsüllerin 30-500 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.

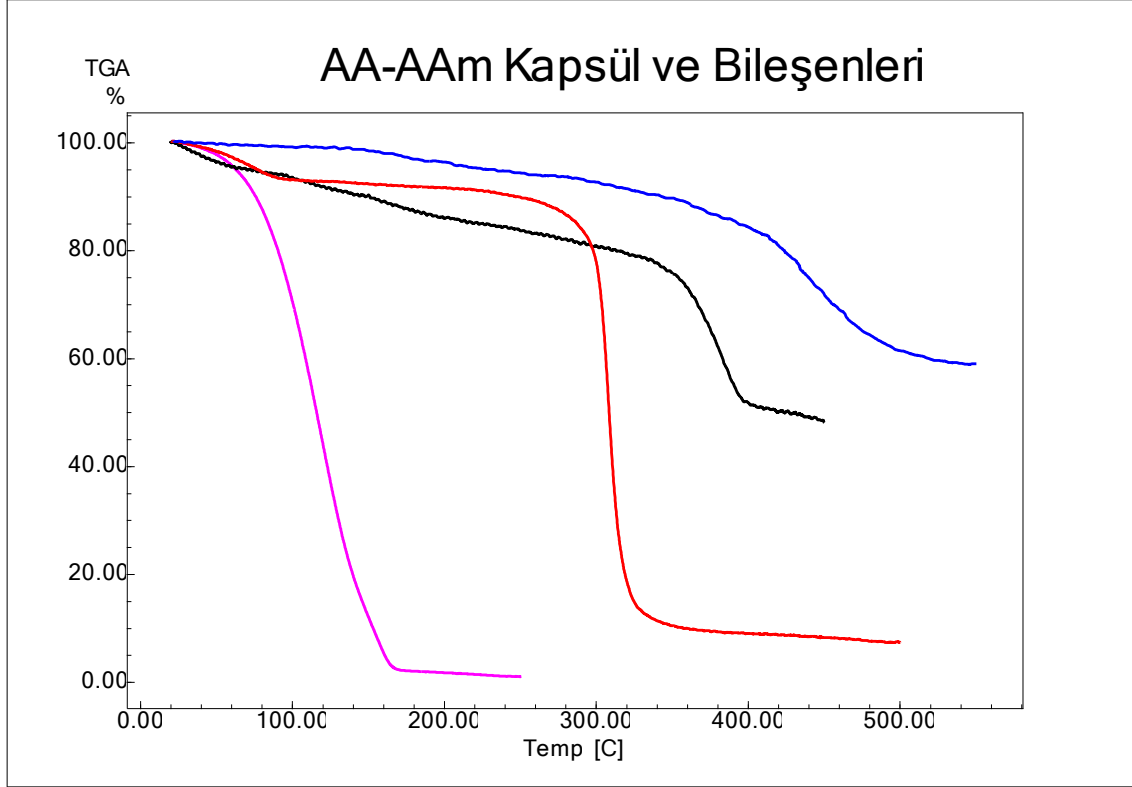
Yukarıdaki şekilde AA/AAM kopolimerine emülsiyeye edilmiş ve MMF kabuk maddesi ile kapsülendirilmiş mikrokapsüllerin bozulması görülmektedir. 30-100 °C arasındaki kapsülün bozulma % 6,8, 100-340 arasında 81,6 ve 340-500 °C arasındaki bozulma ise % 4,2 dir.

Elde edilen TGA grafiklerinden AA-AAM kopolimer-mikrokapsül verimi;

- **BY**: Esansın başlangıç yüzdesi % 73,8 dir.
- Başlangıçtaki su ve esans hariç madde % miktarı: $100 - BY = 26,2$
- 30-100 °C arasındaki sudan kaynaklanan % kütle kaybı: $M_{30-100} = 6,8$
- 100-340 °C arasındaki toplam kütle kaybı % $M_{100-340} = 81,6$ (esans ve diğer maddeler)
- 340 °C'den sonra kalan madde % miktarı $M_{340-sonra} = 100 - (M_{su-30-100} + M_{100-340}) = 12,7$
- 100-340 arasında esansla birlikte uçan diğer maddelerin kütle kaybı: $M_{100-340 \text{ diğer}} = 26,2 - 12,7 = 13,5$

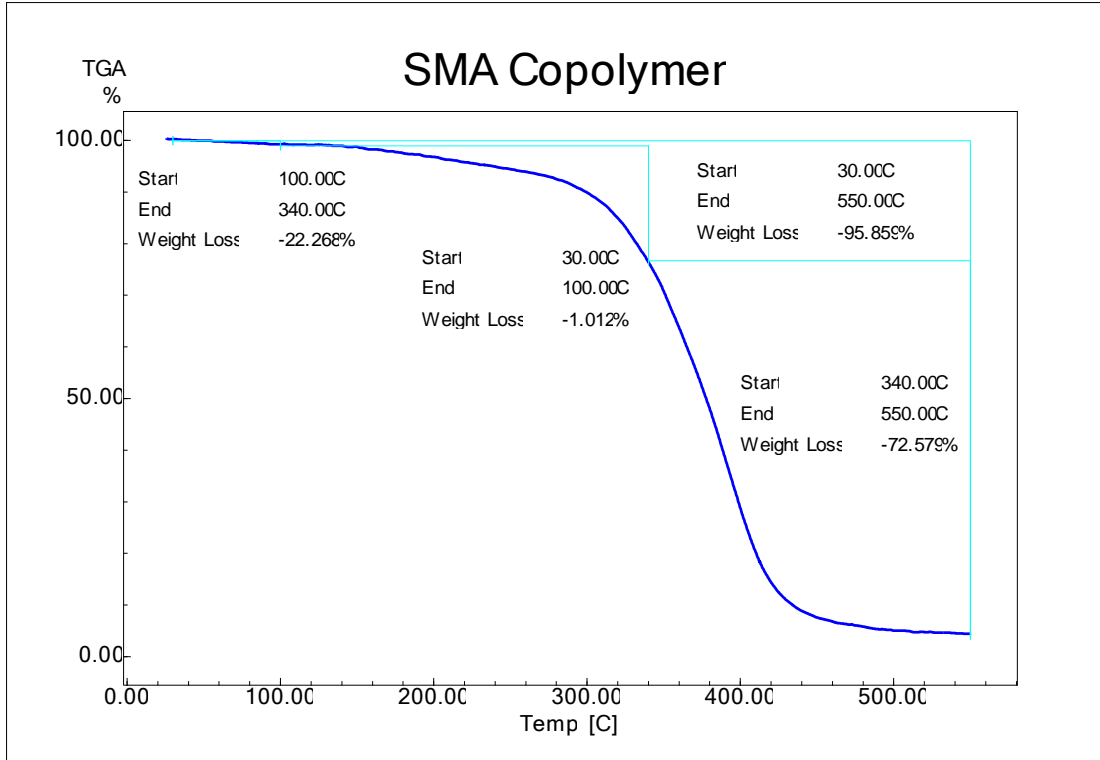
30-340 °C arasındaki kapsülde bulunan esans miktarı: $M_{100-340 \text{ esans}}: 81,6-13,5 = 68,9$

TGAKV: TGA % olarak kapsül verimi: $(68,9/73,8)*100 = 93,4$



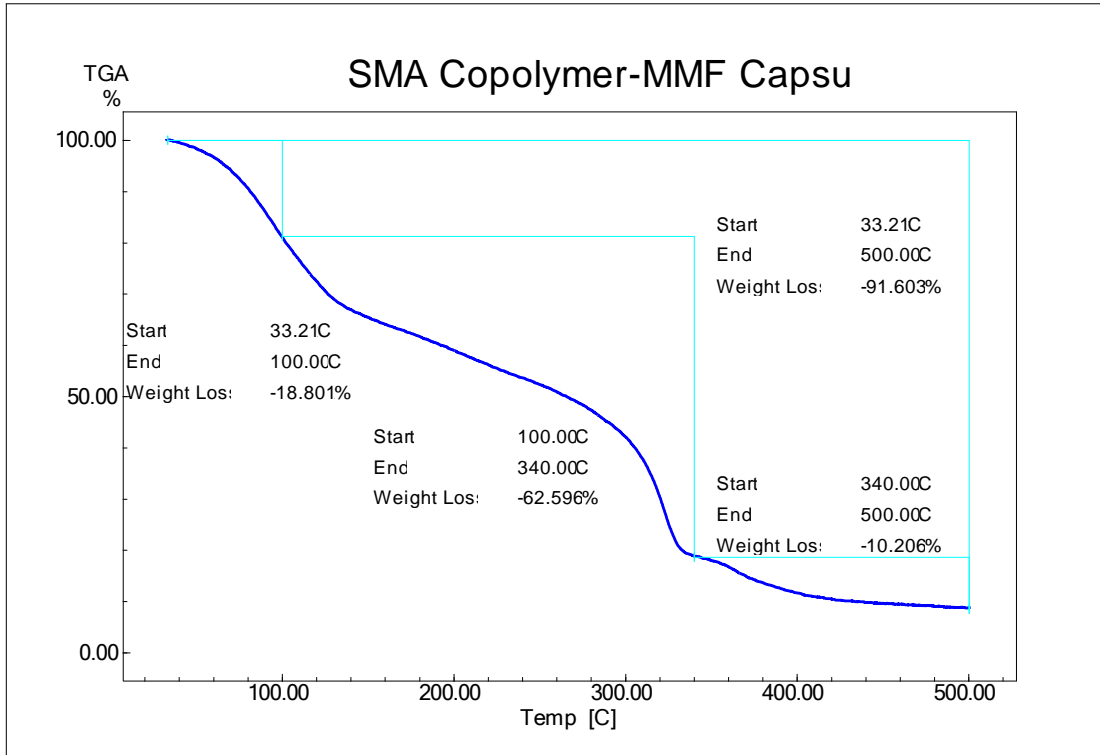
Şekil 4.14 Esans, AA/AAM kopolimeri, metillenmiş melaminin formaldehit ve mikrokapsüllerin 30-550 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği (Turuncu: esans; Kırmızı: Mikrokapsül; Siyah: MMF; Mavi: AA-AAm kopolimer).

Şekil 4.14’de dört adet bozulma grafiğinin olduğu, bunlar ise; akrilikasit-akrilamid kopolimeri, metillenmiş melamin formaldehit reçinesi, esans ve mikrokapsüldür. 30-340 °C arasında % 88,8 lik bir bozulmanın olduğu kapsüllerin esansı iyi tuttuğu bulunmuştur. Esans ve mikrokapsül grafikleri incelenirse kapsül grafiğindeki kütle kaybının esansın kütle kaybın sonra gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.15 Stiren-maleik anhidrit kopolimerinin 30-550 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.

Şekil 4.15 verilen stiren maleik anhidrit kopolimerin bozulma grafiği incelendiğinde 30-100 °C arasında % 1,0 ve 100-340 °C arasında ise % 22,3 bozulma ve 340-550 °C arasında %72,5'lik bir bozulma gerçekleşmiştir.



Şekil 4.16 Stiren-maleik anhidrit kopolimeri ile emülsiyeye edilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile kapsüllenmiş mikrokapsüllerin 30-500 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.

Şekilde 4.16'te SMA ile emülsiyeye edilmiş esans kapsülünün sıcaklıkla bozulma grafiği örülmektedir. Bu grafiğe göre 30-100 °C arasında % 18,8, 100-340 °C arasında 62,6 ve 340-500 °C arasında ise % 10,2'lik bir bozulma meydana gelmiştir.

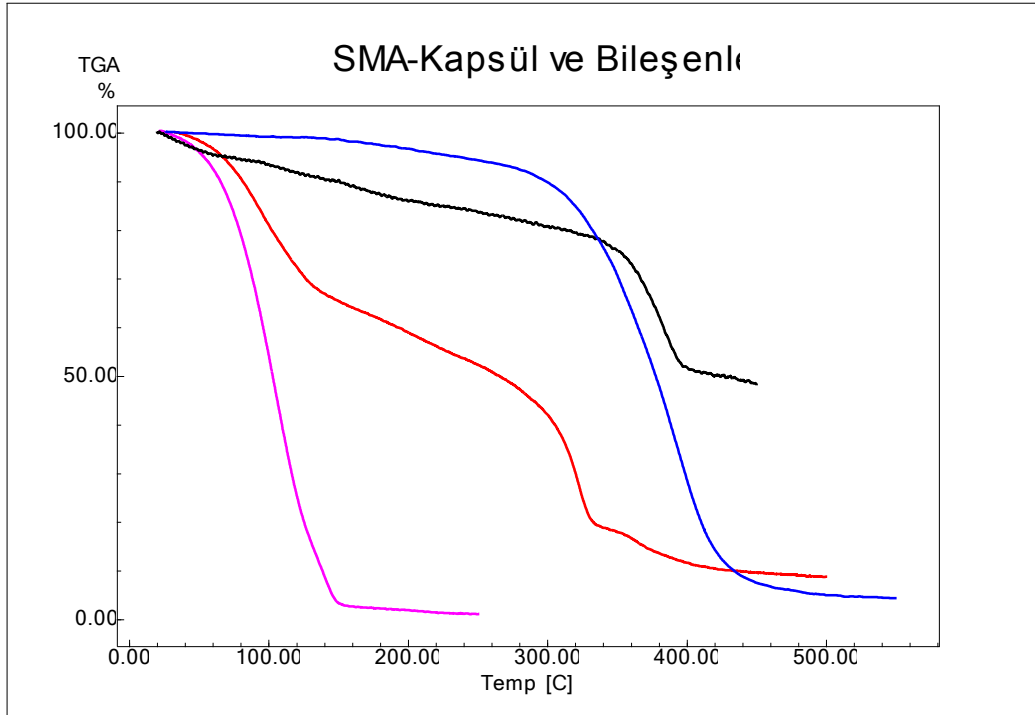
Elde edilen TGA grafiklerden SMA kopolimer-mikrokapsül verimi;

- **BY**: Esansın başlangıç yüzdesi % 72,5 dir.
- Başlangıçtaki su ve esans hariç madde % miktarı: $100 - BY = 27,5$
- 30-100 °C arasındaki sudan kaynaklanan % kütle kaybı: M_{30-100} : 18,8
- 100-340 °C arasındaki toplam kütle kaybı % $M_{100-340} = 62,6$ (esans ve diğer maddeler)
- 340 °C'den sonra kalan madde % miktarı $M_{340-sonra}$: $100 - (M_{su-30-100} + M_{100-340}) = 18,6$
- 100-340 arasında esansla birlikte uçan diğer maddelerin kütle kaybı: $M_{100-340 \text{ diğer}}: 27,5 - 18,6 = 8,9$
- 30-340 °C arasındaki kapsülde bulunan esans miktarı: $M_{100-340 \text{ esans}}: 62,6 - 8,9 = 53,7$

TGAKV: TGA % olarak kapsül verimi: $(53,7/72,5)*100 = 71,1$

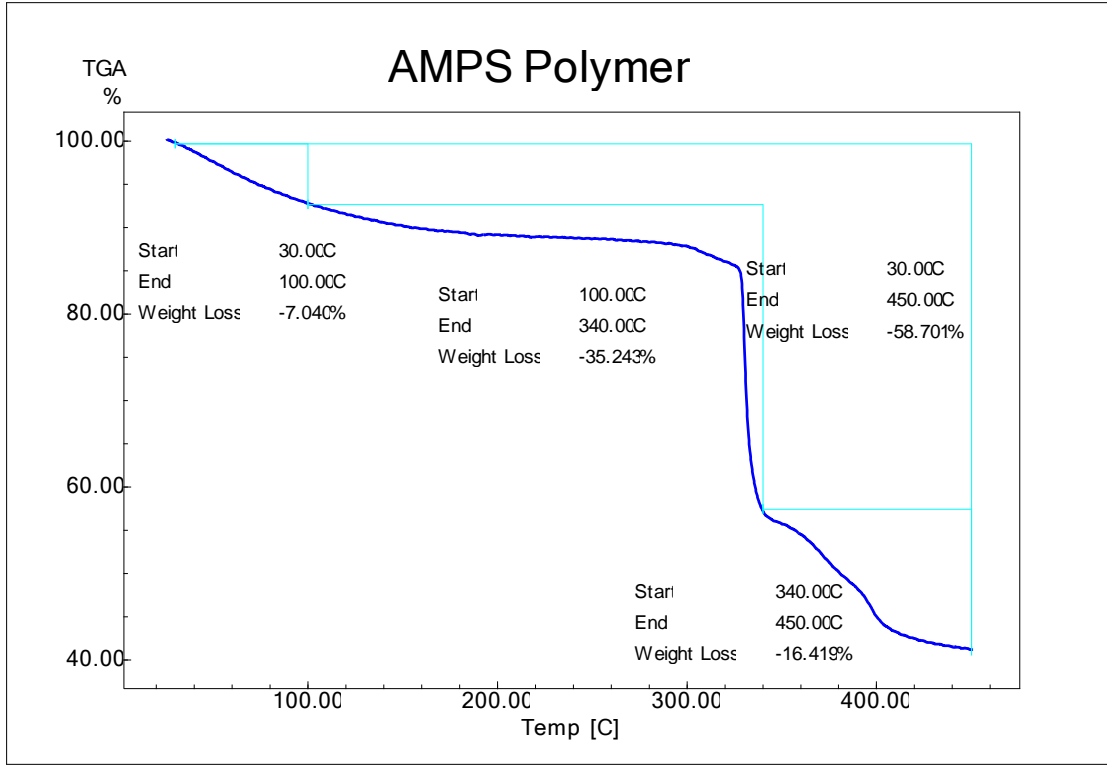
$$TGAKV = \frac{M_{100-340 \text{ esans}}}{BY} * 100$$

TGAKV: TGA % olarak kapsül verimi, **BY:** Esansın başlangıç yüzdesi, **M_{100-340 esans}:** 100-340 arasında esansla birlikte uçan diğer maddelerin kütle kaybı,



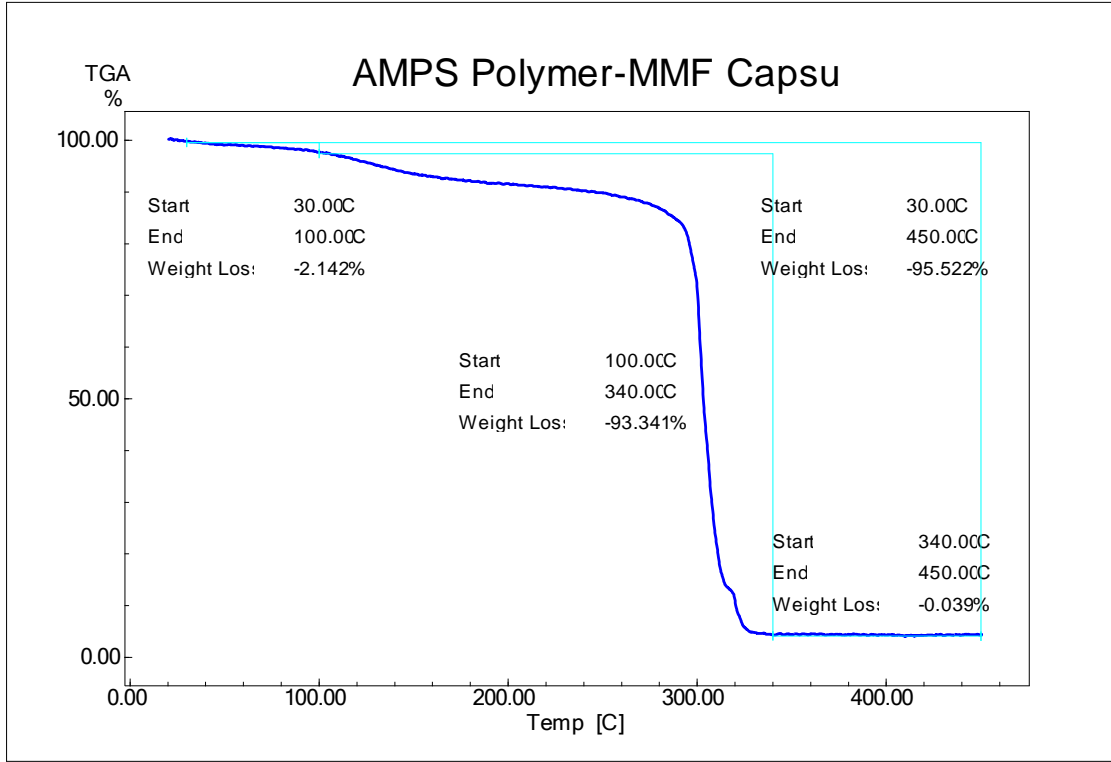
Şekil 4.17 Esans, stiren-maleik anhidrit kopolimeri, metillenmiş melaminin formaldehit ve mikrokapsüllerin 30-550 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği (Turuncu: esans; Kırmızı: Mikrokapsül; Siyah: MMF; Mavi: Stiren-maleik anhidrit kopolimeri).

Yukarıdaki grafikte esans, SMA, MMF ve esans içeren mikrokapsülün 30-550 °C arasındaki bozulma grafiği görülmektedir. Mikrokapsüllerin TGA grafiğinde üç adet hızlı kütle kaybının olduğu bunları ilkinin 100-140 °C arasında, ikincisinin 280-340 °C arasında, sonuncusunun ise 345-375 °C arasında meydana gelmiştir. İlk iki kütle kaybı mikrokapsüllerin içindeki esansın ortamdan uzaklaşmasına ve sonuncusunun ise polimerlerin ve MMF'nin bozunmasına ait olduğu görülmüştür.



Şekil 4.18 AMPS polimerinin 30-450 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.

PAMPS'nin TGA bozulma grafiği incelendiğinde 30-100 °C arasında 7,0 lık bir bozulmanın olduğu, 100-340 °C arasında ise % 35,2'lik bozulma gerçekleştiği, 300-450 °C arasında ise % 16,4 ve toplam kütle kaybının ise %58,7 olduğu bulunmuştur.



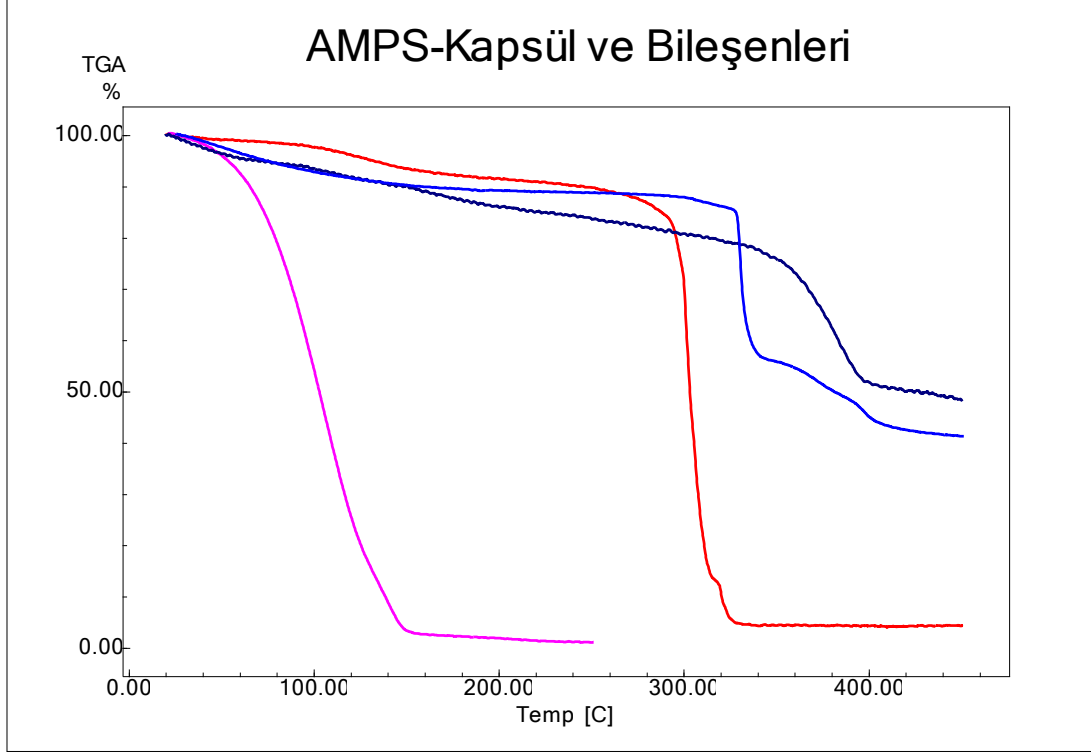
Şekil 4.19 AMPS polimeri ile emülsiyeye edilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile kapsüllenmiş mikrokapsüllerin 30-450 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği.

Şekil 4.19 AMPS polimeri ile emülsiyeye edilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile mikrokapsüllenmiş kapsüllerin bozulma grafiği görülmektedir. Bu grafikte 30-100 °C' arasında % 2,1, 100-340 °C arasında 93,3 ve 340-450 °C arasında ise yüzde birin altında bir madde kaybı bulunmuştur. Geride kalan % 4,5 bir kısım ise maddenin yandıktan sonra oluşan metal oksit bileşiğidir.

Elde edilen TGA grafiklerden AMPS-mikrokapsül verimi;

- **BY**: Esansın başlangıç yüzdesi % 71,4
- Başlangıçtaki su ve esans hariç madde % miktarı: $100 - BY = 28,6$
- 30-100 °C arasındaki sudan kaynaklanan % kütle kaybı: $M_{30-100} = 2,1$
- 100-340 °C arasındaki toplam kütle kaybı % $M_{100-340} = 93,34$ (esans ve diğer maddeler)
- 340 °C'den sonra kalan madde % miktarı $M_{340-sonra} = 100 - (M_{su-30-100} + M_{100-340}) = 4,52$
- 100-340 arasında esansla birlikte uçan diğer maddelerin kütle kaybı: $M_{100-340 \text{ diğer}} = 28,6 - 4,52 = 24,8$

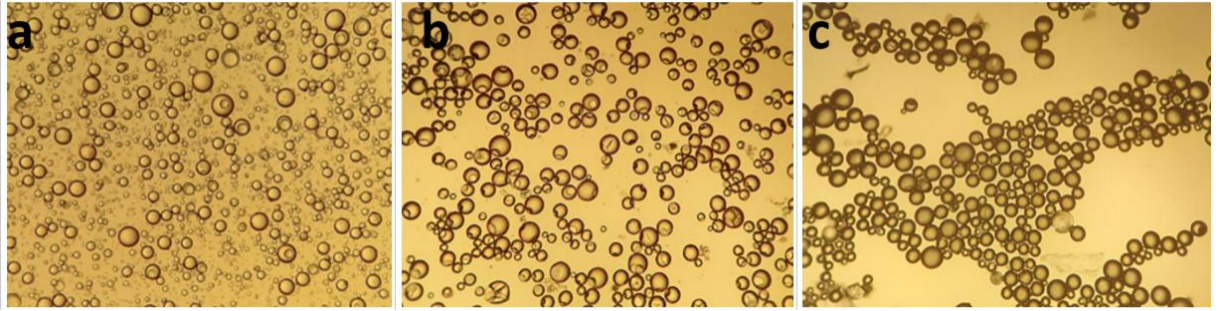
30-340 °C arasındaki kapsülde bulunan esans miktarı: $M_{100-340 \text{ esans}}: 93,34-24,8= 68,54$
TGAKV: TGA % olarak kapsül verimi: $(68,54/71,4)*100 = 96,0$



Şekil 4.20 Esans, PAMPS polimeri, metillenmiş melaminin formaldehit ve mikrokapsüllerin 30-450 °C arasındaki sıcaklıkla kütle kaybı, TGA grafiği (Turuncu: esans; Kırmızı: Mikrokapsül; Siyah: MMF; Mavi: AA-AAm kopolimer).

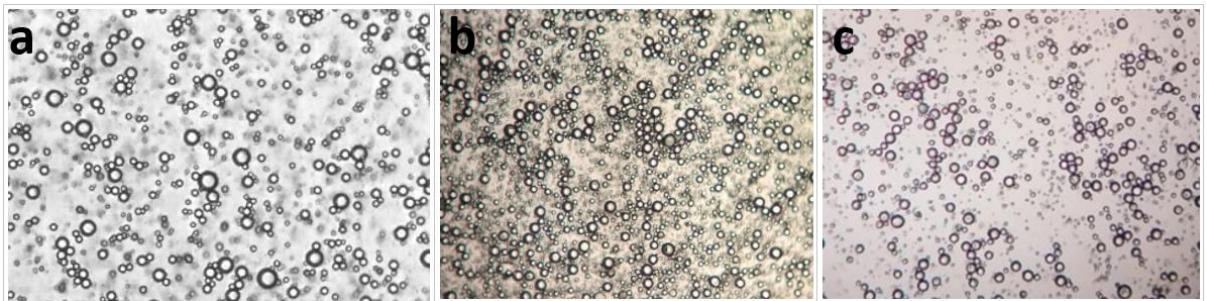
Şekil 4.20 TGA grafiğinde esans, PAMPS, MMF ve esans içeren mikrokapsülün 30-450 °C arasındaki kütle kaybı grafiği verilmiştir. Turuncu esansa ait ve kırmızı ise mikrokapsüle ait TGA grafiğidir. Bu iki grafiğe göre mikrokapsüllerin esansı çok iyi tuttuğu ve 300 °C civarında bıraktığı bulunmuştur.

4.5. Mikrokapsüllerin ışık mikroskobu görüntüleri



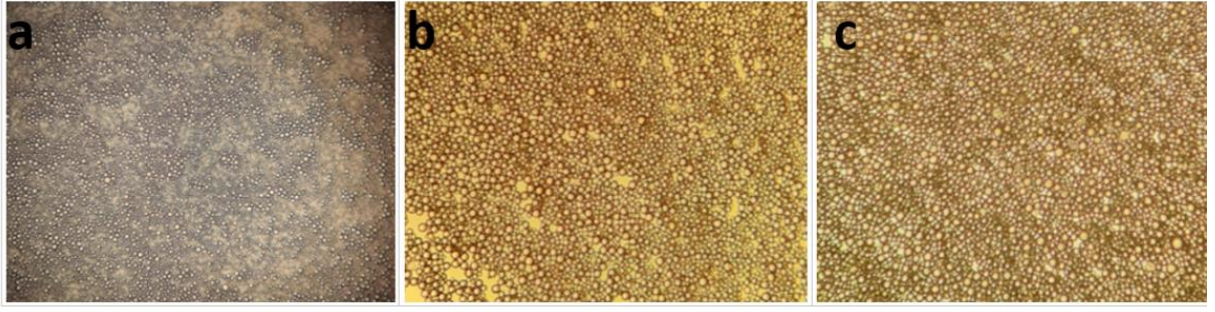
Şekil 4.21 Akrilik asit-akrilamid kopolimeriyle elde edilen emülsiyeye damlacıkların (a) sulu (b) ve kuru (c) ortamdaki mikrokapsüllerin ışık mikroskobu görüntüleri.

Yukarıda görülen şekilde akrilik asit-akrilamid kopolimeriyle emülsiyeye edilen esansın (a), metillenmiş melamin formaldehitte kapsüllendikten sulu ortamda (b) ve aynı kapsüllerin 80 °C’de suyu uçurulduktan sonraki (c) ışık mikroskobundaki görüntüleri görülmektedir. Kuru kapsüllerin sulu kapsüllere göre daha dolgun veya üzerlerindeki basıklığın biraz daha az olmasının sebebi ise ortamda bulunan kopolimerlerin veya safsızlıkların bu çukurları doldurmasından kaynaklanmaktadır.

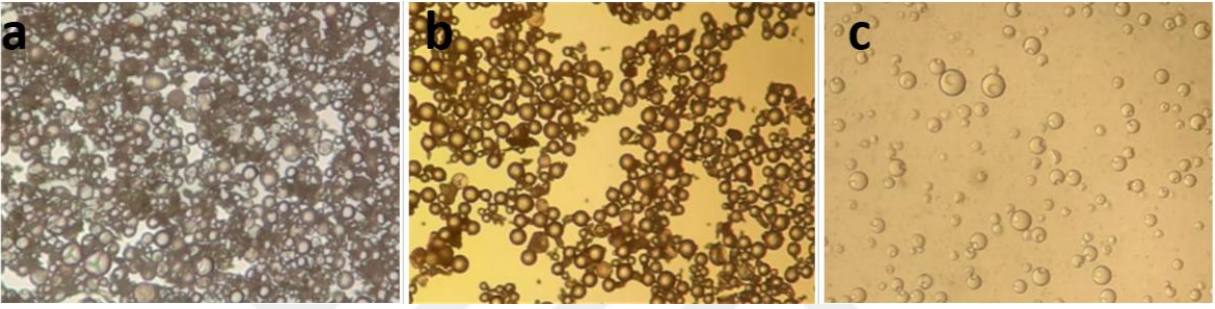


Şekil 4.22 PAMPS polimeriyle elde edilen emülsiyeye damlacıkların (a) sulu (b) ve kuru (c) ortamdaki mikrokapsüllerin ışık mikroskobu görüntüleri.

Şekil 4.22’de PAMPS pH 5’de emülsiyeye edilen esansın metillenmiş melamin formaldehitte yapılan ışık mikroskobundaki görüntüleri verilmiştir. Görüntü b ile c arasında fazla değişikliğin olmamasının temel nedeni ise sulu ortamın fazla kirli olmamasından kaynaklanmıştır.



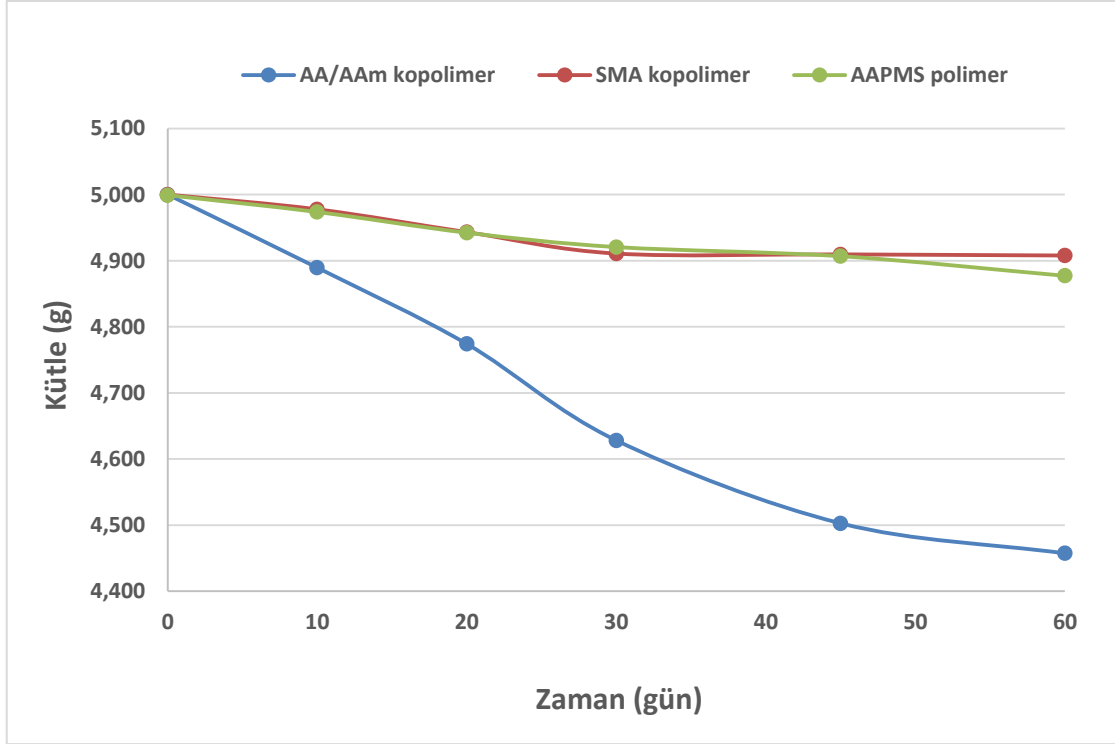
Şekil 4.23 SMA kopolimeriyle elde edilen emülsiyeye damlacıkların (a) sulu (b) ve kuru (c) ortamdaki mikrokapsüllerin ışık mikroskobu görüntüleri.



Şekil 4.24 Akrilik asit-akrilamid kopolimeriyle elde edilen emülsiyeye damlacıkların pH 4,5 (a), 5,0 (b) ve 5,5 (c) ortamlarında elde edilen mikrokapsüllerin ışık mikroskobu görüntüleri.

Mikrokapsüller elde edilirken ortam pH'ı mikrokapsül kabuğunun oluşumunda ve ortam kirliliği üzerinde etki göstermektedir. Görülülen, pH 4,5 üretilen mikrokapsüllerin yüzeylerinin ve ortamın pH 5,5 te üretilenlere göre daha kirli oldukları gözlemlenmiştir (Şekil 4.24).

4.6. Mikrokapsül Verimi ve Mikrokapsüllerden Zamanla Madde Kaybı



Şekil 4.25 Farklı emülsiyecilerle hazırlanan mikrokapsüllerde zamanla ağırlık kaybı.

Başlangıçta 5,0 gram alınan kuru mikrokapsüllerin 60 gün boyunca kütle kaybı şekil 4,25’de verilmiştir. Bu grafiğe göre en fazla kütle kaybının AA-AAm kopolimerinde meydana geldiği ve diğer iki mikrokapsüldeki kütle kaybının birbirine çok yakın olduğu ortaya çıkmıştır. 60 gün sonunda en fazla kütle kaybının % 10,85 ile AA-AAm, 2,45 ile SMA ve 1,85 ile SMA ile emülsiyecilerle hazırlanan mikrokapsüllerde görülmüştür.

5.TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan çalışmada emülsiyede edici maddeler olarak; stiren-maleik anhidrid kopolimeri (SMA) stiren ve maleik anhidrit monomerlerinden, akrilik asit-akrilamid kopolimeri (AA/AAm) akrilik asit ve akrilamidden ve poli 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PAMPS) polimeri ise 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sentezlenmiştir ve kabuk maddesi olarak ise farklı mol oranlarında metillenmiş melamin formaldehit sentezlenmiştir. Sentezlenen polimer ve kopolimerlerle farklı pH'larda misk esansı homojenizatörde mikro-emülsiyede edilerek oda sıcaklığındaki kararlılıklarına bakılmıştır. Kararlı mikroemülsiyede damlacıkların uygun pH ve sıcaklıklarda metillenmiş melamin formaldehitte yerinde polimerizasyon metodu ile mikrokapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimer, kopolimer ve MMF'nin karakterizasyonları, mikrokapsüllerin kapsülasyon verimleri ve kapsüllerin oda sıcaklığındaki esans salımları incelenmiştir.

Şekil 4.1 incelendiğinde monomerlerin FTIR spektrumları ile kopolimerin FTIR spektrumları arasında önemli farklılıkların görüldüğü ve bazı piklerin kaybolduğu bazılarının yerlerinin ise kaydığı görülmüştür. Akrilik asit ve akrilamid bandında, 960 ve 985 cm^{-1} 'de C = C-H'de H'nin titreşimine ait keskin pik görülmektedir. Ancak bu pikin kopolimer bandında zayıfladığı ve C-C'nin 1160 cm^{-1} doğru kaydığı ve bu da monomerlerle polimerizasyon reaksiyonunun oluştuğunu ve bir polimerin elde edildiğini göstermektedir. Metilen grubundaki C-H'nin adsorpsiyon piki 2930 cm^{-1} 'de görülmüştür. Monomerlerdeki N-H ile O-H keskin titreşim piklerinin kopolimerde keskin olarak görülmeyip daha yüksek değerlere kaymasının nedeni ise sterik etkinin meydana gelmesidir. Monomerlerde görülen 1600 ve 1750 cm^{-1} arasındaki bant aralığında akrilik asit ve akrilamid spektrumlarında görünen keskin iki tepe noktası karbonil ve karboksil gruplarına aittir. Bununla birlikte kopolimerde de bu arada pikler görülmüş olup monomerler kadar keskin değildir. Akrilik asit bandında görülen pikler, sırasıyla C = C ve C-O titreşimlerine atanan 1620 ve 1710 cm^{-1} 'dir. Akrilamid ile ilgili olarak, C = C ve C-O titreşimleri ile indüklenen pikler, sırasıyla 1610 ve 1670 cm^{-1} 'de görülmüştür. 1500 cm^{-1} ila 1850 cm^{-1} aralığındaki polimer ve monomerlerin önemli yapı özelliklerini sergiler. Ayrıca monomerlerde görülmeyen ve kopolimerlerde ortaya

-CH₃ ait 1408 ve 2930, -CH₂- ait 1580 cm⁻¹ ve -C-C- titreşimine ait 1160 cm⁻¹ görünen piklerin kopolimere ait olduğunu ve bu polimerin sentezlendiğini göstermektedir. Benzer şekilde şekil 4.2 FT-IR spektrumunda görülen stiren ve maleik anhidrit monomerlerinden elde edilen stiren-maleik anhidrit kopolimerine ait FT-IR spektrum değerleri çizelge 4.2 verilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde monomerlerin FTIR spektrumları ile kopolimerin FTIR spektrumları arasında önemli farklılıklar görüldüğü, stirene ait C=CH₂ ve aromatik C=C piklerinin kaybolduğu, stirene ait aromatik halka pikinin yerlerinin kaydığı ve ayrıca kopolimere yeni piklerin(-CH₃, -CH₂-) görülmüştür. Yukarıda belirtilen sonuçlara göre ortamda monomerlerin kalmadığı ve monomerlerinden bir kopolimerin oluştuğu bulunmuştur.

Şekil 4.3'te AMPS ve PAMPS ait FT-IR spektrumları ve spektrumlarda görülen pik değerlerinin yerleri çizelge 4.3'te verilmiştir. Elde edilen spektrum değerleri incelendiğinde; monomere ait pik değerlerinin kaydığı ve 1614 cm⁻¹ de görülen vinil pikinin kaybolduğu ve 1546 cm⁻¹ ve 1462 cm⁻¹'de polimere ait (-CH₂-) pikinin ortaya çıkması monomerden polimerin sentezlendiğini göstermiştir.

Vinilik bölgedeki 5-6,5 ppm arasında gözlenen piklerin sentezlenen AA-AAm, SMA kopolimer ve AMPS pilmerlerinde görülmemesi ve monomerlerde görülen keskin pikler yerine daha yayvan piklerin görülmesi monomerlerden polimerlerin üretildiğini göstermektedir.

Sentezlenen polimerler ile değişik pH'larda elde edilen emülsiyon damlacıklarının zamana bağlı kararlılık değişimleri şekil 4.7-4.9 arasında verilmiştir. SMA kopolimeri ile elde edilen emülsiyonların diğer polimelere göre daha kararlı oldukları, SMA tüm pH'lardaki zamanla kararlılıklarını koruduğu (şekil 4.8) görülmüştür. AA-AAm kopolimeri ile yapılan emülsiyonun başlangıçta pH 3,5 ve 4,0 diğer iki pH'a göre daha homojen görünümünde olduğu, dörtgün sonunda ise pH 4,0'ın kararlılığın korunduğu 3,5 ve 4,5'in kremalaşarak suyun yüzeyine doğru hareket ettiği pH 5,0 ise hem kremalaşma hemde mikroemülsiyon damlacıkları arasında birleşme(koalesans) olduğu belirlenmiştir(şekil 4.7). AMPS polimeri ile yapılan emülsiyon çalışmasında, başlangıçta en iyi emülsiyonun pH 5,0'da görüldüğü diğer pH'larda ise koalesans

oluşarak bozulduğu ve emülsiyonun bir kısmının ise kremalaşma oluşturara suyun yüzeyine hareket ettiği dirt gün sonunda ise tüm pH'larda tamamen emülsiyedamlacıkların bozulduğu ve faz ayrışması meydana geldiği saptanmıştır.

Sentezlenen polimer, kopolimer, esans ve mikrokapsüllerin kütle kayıpları TGA ile yapılmıştır. TGA sonuçlarına göre esansın bozulması 40-160 °C, akrilik asit-akrilamid kopolimerin 30-550 °C, etillenmiş melaminin formaldehitin 30-450 °C, AA/AAm kopolimeri ile emülsiyedilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile kapsüllenmiş mikrokapsüllerin 100-350 °C, stiren-maleik anhidrit kopolimerinin 100-550 °C, stiren-maleik anhidrit kopolimeri ile emülsiyedilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile kapsüllenmiş mikrokapsüllerin 100-500 °C, AMPS polimerinin 100-450 °C arasında, AMPS polimeri ile emülsiyedilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile kapsüllenmiş mikrokapsüllerin 100-340 °C arasında kütle kaybı olduğu görülmüştür. AMPS polimerinin safsızlık içerdiği ancak AA-AAm kopolimer, stiren maleik anhidrit kopolimerlerinin saf olduğu TGA sonuçlarından anlarından anlaşılmıştır.

AA/AAm kopolimeri ve AMPS polimerinin ile emülsiyedilmiş ve metillenmiş melaminin formaldehit ile kapsüllenmiş mikrokapsüllerin verimlerini yüksek olduğu ve 300 °C civarında yüksek miktarda kütle kaybı gözlenirken stiren maleik anhidrit kopolimerleri ile elde edilen mikrokapsüllerinin verimlerinin düşük olduğu iki farklı yerde kütle kaybı meydana geldiği bulunmuştur.

SMA kopolimeri ile elde edilen mikrokapsüllerin kütle kaybının 30 °C başladığı ve 340 °C sürekli devam ettiği bu sonucun mikrokapsüllerin kabuk çeper kalınlıklarının bir birinden farklı olması sonucu meydana gelmiştir. Bu farklılığın stirenin yağ fazında maleik anhidritinde su fazında çözünmesi mikrosans damlacığı üzerinde MMF ile oluşan kabuğun SMA kopolimerinin hareketiyle parçalanıp tekrar tekrar oluşması sonucunda zayıf kaldığı söylenilebilir. Gerek AA-AAm kopolimeri ve gerekse AMPS polimeri hidrofilik bir yapıda olduğu için MMF reçinesinin kolaylıkla mikrosans damlacığı üzerinde kabuk oluşturması ve sürekli kabuğun kalınlaşması sonucunda TGA'daki bozulma sıcaklıklarının 300 °C civarında gerçekleşmesine sebep olmuştur.

AMPS polimerinin esansı iyi emülsiyeye edememesine karşın mikrokapsüllerin kararlı ve iyi olmasının nedeni ise, emülsiyon karışımına sonradan ilave edilen MMF oligomerlerinin zamanla birleşerek daha büyük molekül oluşturmaları sonucu ortam viskozitesinin artarak emülsiyeye mikrodamlacıklarının bir birlerine doğru hareketlerini azaltıp koalesans oluşumunun düşürmesi sonucundan kaynaklanmaktadır.

Esansın mikrokapsülleme verimleri Hekzanla Ekstraksiyon ile Mikrokapsül Verimi ve TGA yöntemiyle belirlenmiştir. En yüksek kapsülleme verimi PAMPS (% 96,0-96,8), sonra AA/AAM kopolimeri (% 93,7-95,1) ve en düşük ise SMA (% 71,1-74,7) meydana gelmiştir. Burada verilen birinci değer TGA ile bulunan diğeri ise hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen sonuçlardır.

Ortam pH'ının oluşan mikrokapsül kabuğu üzerinde oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Asit katalizörlüğünde MMF oligomerleri aralarındaki reaksiyon $-OH$, $-NH_2$ ve $-OCH_3$ aktif gruplarının kondenzasyonu sonucu polimer oluşumu meydana gelmektedir. Oluşan bu reaksiyonun hızı ortam pH'ına ve sıcaklığa bağlıdır. Fazla asidik ortamda ve yüksek sıcaklıkta reaksiyon hızlı ve kontrolsüz olduğundan mikrokapsül kabuk yüzeylerinin kirli olduğu görülür (Merve 2016) Şekil 4.24 incelendiğinde pH' değeri arttıkça mikrokapsül kabuk yüzeylerinin ve ortam kirliliğinin pH 5,5'den pH 4,5'e doğru gittiği arttığı bulunmuştur.

Sonuç olarak, AMPS polimeri ve SMA ve AA/AAM kopolimerlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği, değişik pH'larda bu maddelerle bir esansın mikrodamlacıklar şeklinde emülsiyonlarının oluşturulduğu ve en kararlı esans mikrodamlacıkları SMA kopolimeri ile elde edilmiştir. Kapsül çeperini oluşturmak için, 1/4 ve 1/5 melamin/formaldehit mol oranlarında sentezlenen melamin formaldehit metanol ile asidik ortamda metillenerek MMF oligomerleri oluşturulmuştur. Bu reçine ile kararlı esans emülsiyeye damlacıkları yerinde polimerizasyon yöntemiyle kapsüllenmiş ve en yüksek kapsülleme verimi AMPS kopolimeri ile % 96,8 olarak gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında 60. gün sonunda mikrokapsülden esans salımı en düşük % 1,85 ile AMPS ile emülsiyeye edilen mikrokapsüllerde meydana gelmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Aggarwal A K, Dayal A, Kumar N, 1998, Microencapsulation Processes and Applications in Textile Processing, Colourage, 45(8), 15-24.
- Akar A, 1981, Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 400s, İstanbul.
- Alic B, Sebenik U, Krajnc M, 2012, Microencapsulation of Butyl Stearate with Melamineformaldehyde Resin: Effect of Decreasing the pH Value on the Composition and Thermal Stability of Microcapsules. Express Polymer Letters, 6, 826–836.
- Allen, P.E.M, Patrick C.R, 1974, Kinetics Mechanisms of Polymerization Reactions, New York, USA, Applications in Textile Processing, Colourage, August, 15-24.
- Atıcı O, Akar A, Rahıman R, 2001, Modification of Poly(maleic anhydride-co-styrene) with Hydroxyl Containing Compo-Unds. Turk J Chem., 25, 259-266.
- Baysal B, 1994, Polimer Kimyası, ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 442s, Ankara.
- Boztuğ A, 1995, Bazı Maleik Anhidrit Terpolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 39-65.
- Boztuğ A, 1999, Bazı Maleik Anhidrit Terpolimerlerinin Ester Türevlerinde Bileşimin Isısal ve Termomekanik Özelliklere Etkisi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Cosgrove F P, 1963, Physical and Technical Phannacy, The McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 740s.
- Çayır M, 2016, Esansiyel Kokuların Melamin Üre Formaldehit Reçinesiyle Mikrokapsülasyonu ve Kumaş Üzerine Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, 1-12, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar, 47.
- Dezhong Yin, Li Ma, Wangchang Geng, Baoliang Zhang, Qiuyu Zhang, Int J, 2015, Microencapsulation of n-hexadecanol by in situ Polymerization of Melamine–

- Formaldehyde Resin in Emulsion Stabilized by Styrene–Maleic Anhydride Copolymer Energy Res. 39, 661–667.
- Eccleston G M, 2007, Emulsions and Microemulsions, Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, 3, 1548-65.
- Erkan G, 2008, Bazı Antifungal Ajanların Mikrokapsülasyonu ve Tekstil Materyallerine Aplikasyonu, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 3-16, 146.
- Fennema O R, Tannenbaum S R, 1996, Introduction to Food Chemistry, Food Chemistry, New York.
- Fessenden R J, Fessenden J S, 1992, Organik Kimya, Çev.Tahsin Uyar, Güneş Kitap Evi, I Baskı, 1226s, Ankara.
- Garti N, Benichou A, 2004, Recent Developments in Double Emulsions for Food Applications, Food Emulsions, 353-412
- Ghosh S K, 2006, Functional Coatings and Microencapsulation, a General Perspective, Editör, Ghosh, S K, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA içinde 1-28, Weinheim, Germany.
- Green B K, 1957, Oil-Containing Microscopic Capsules and Method of Making Them, Unites States Patent Office, Patent No, 2, 800, 458.
- Holme I, 2003, Versatile Technology Comes of Age, International Dyer, August, 9-13.
- Holme I, 2007, Innovative Technologies for High Performance Textiles, Society of Dyers and Colourists, Color. Technol, 123, 59-73.
- Im-Emsap W, Siepmann J, 2002, Disperse systems, Modern Pharmaceutics, Marcel Dekker Inc, New York, 237-285.
- Jacquemond M, Jeckelmann N, Ouali L, Haefliger O P, 2009, Perfume-Containing Polyurea Microcapsules with Undetectable Levels of Free İsoyanates, Journal of Applied Polymer Science, 114, 3074-3080.
- Kaş S H, 2002, İlaç Taşıyıcı Partiküler Sistemler, A Z Gürsoy, Ed, Kontrollü Salım Sistemleri, Kontrollü Salım Sistemleri Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, Elma Bilgisayar ve Ambalaj San. Tic. Ltd. Şti, 65-102.

- Keskin B, 2009, Maleik Anhidrit Kopolimerinin Parasetamol ile Kimyasal Modifikasyonu ve Kontrollü Salımının İncelenmesi Yüksek Lisans Tez, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 5-7, 61.
- Koçyiğit Ü M, Zengin H B, 2015, Maleik Anhidrit Vinil Asetat Kopolimerinin Ester ve Karboksilat Tuz Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Cumhuriyet University Faculty of Science Science Journal, 36, 47-55.
- Lawrence H, 1989, Emulsions and Microemulsions, pp, 335-378, In: Pharmaceutical Dosage Forms: Disperse Systems, Eds H, Lieberman M, Rieger G, Banker Marcel Dekker Inc, New York, vol, 2.
- Leon G N, Paret P, Fankhauser D, Grenno P, Erni L, Ouali, Berthier D L, 2017, Formaldehyde-Free Melamine Microcapsules as Core/Shell Delivery Systems for Encapsulation of Volatile Active Ingredients, RSC, The Royal Society of Chemistry, Adv., 7, 18962–18975.
- Li G, Guo J, Wang X, Wei J, 2009, Microencapsulation of a Functional Dye and Its UV Crosslinking Controlled Releasing Behavior, Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry, 47, 3630-3639.
- Lin, 2001, H-R, Solution Polymerization of Acrylamide Using Potassium Persulfate As an Initiator, Kinetic Studies, Temperature and pH Dependence, European Polymer Journal, 37, 1507–1510.
- Martin A, Busmante P, Chun A H C, 1993, Coarse Dispersion, in Physical Pharmacy, Ed, Febiger L. A, Fourth Ed., Philadelphia, pp, 477- 511
- Mathiowitz E, Chickering D, Jong Y S, Jacop J S, 2000, USP 6, 143, 211.
- McClements D J, 2004, Food Emulsions, Principles, Practices and Techniques, Second Edition.
- Mendanha D V, Ortiz S E M, Favaro-Trindade CS, Mauri A, Monterrey-Quintero E S, Thomazini M, 2009, Microencapsulation of Casein Hydrolysate by Complex Coacervation with SPI/Pectin, Food Resarch International, 42, 1099-1104.
- Milton J, Rosen, 2004, Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, New York, 603s.

- Okay G, 1989, Organik Kimya I, Gazi Üniversitesi Yayını, Ankara, 364s.
- Parıl A, Giz H, 2009, Akrilik Asit–Akrilamid Kopolimerizasyon Kinetiğinin Bilgisayarla Sürekli İzlenmesi, İtÜdergisi/c, Fen Bilimleri, 7(1), 145-156.
- Park J H, Ye M, Park K 2005, Biodegradable Polymers for Microencapsulation of Drugs, Molecules, 10, 146-161.
- Preusser, Robin A, Hutchinson, Macromol, Symp, 2013, An In-Situ NMR Study of Radical Copolymerization Kinetics of Acrylamide and Non-Ionized Acrylic Acid in Aqueous Solution Calista 333, 122–137.
- Ré M I, 1998, Microencapsulation by Spray Drying. Drying Technology, 16, 1195-1236.
- Remington J P, Troy D B, Beringer P, 2006, Remington: The Science and Practice of Pharmacy. Lippincott Williams & Wilkins.
- Rosa Fa'tima, Joao Bordado, Miguel Casquilho, 2003, Hydrosoluble Copolymers of Acrylamide-(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid). Synthesis and Characterization by Spectroscopy and Viscometry Journal of Applied Polymer Science, 87, 192–198
- Saçak M, 2002, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi Yayınları, Ankara, 568.
- Shatat R S, Niazi S K, Ariffin A, 2017, Synthesis and Characterization of Different Molecular Weights Polyacrylamide. IOSR Journal of Applied Chemistry, 10(4), 67-73.
- Swarbrick J, Rubino J, Rubi O P, 2000, Coarse dispersions. Remington, The Science and Practice of Pharmacy, (20th Ed) (Ed, Gennaro A), University of the Sciences in Philadelphia, 316-334.
- Thies C, 1996, A Survey of Microencapsulation Processes. S. Benita, (Ed.), Microencapsulation Methods and Industrial Applications içinde 1-21, New York, USA, Marcel Dekker Incorporated.
- Tınç R S, 2011, Modifiye Biyobozunur Kopolimer Sentezi Ve Kontrollü Salımı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-10, 75

- Walstra P, 2003, Physical Chemistry of Foods, New York, 732.
- Xiaoguang Liu, Sheng Xiang, Yumei Yue, Xuefeng Su, Wende Zhang, Chunlei Song, Pixiu Wang, 2007, Preparation of Poly(Acrylamide-co-Acrylic Acid) Aqueous Latex Dispersions Using Anionic Polyelectrolyte as Stabilizer Colloids and Surfaces A, Physicochem, Eng, Aspects, 311, 131–139.
- Yue Long, A David York, B Zhibing, Zhangc, Jon A J, Mater, 2009, Microcapsules with Low Content of Formaldehyde, Preparation and Characterization Chem, 19, 6882–6887.
- Zengin H B, Basan S O, Ekberov H, 2005, Maleik Anhidrit–Stiren Kopolimerinin Amid ve İmid Türevlerinin Sentezi ve Isısal Davranışları, C Ü, Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, 26(2), 1-12.
- Zhao Hongbin, Xuening Fei, Lingyun Cao1, Shuxing Zhao, Jianguo Zhou. 2020, Changes in Microcapsules Under Heating, the Effect of Particle size on Thermal Stability and Breakability J Mater Sci 55, 3902–3911.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Jasur MAKHAMMADIEV
Doğum Yeri ve Tarihi : Özbekistan, Semarkand 05.04.1993
Yabancı Dili/ (varsa puan) : Almanca / Rusça
İletişim (Telefon/e-posta) : +90 (553) 7894986, +99 (893) 3389797
jasurmakhammadiev@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Semerkand Devlet Üniversitesi, Fen Lisesi, (2009-2012)
Lisans : Semerkand Devlet Üniversitesi, Kimya Bölümü, (2014-2018)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, (2018-2020)