

67869

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VİNİL ASETAT MONOMERİNİN NON-İYONİK
EMÜLGATÖRLER İLE EMÜLSİYON
POLİMERİZASYONU VE POLİ(VİNİL ASETAT)
LATEKSLERİNİN YÜZEY VE KOLLOİDAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

67869

Kimya Yüksek Mühendisi Ayfer SARAÇ

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında
hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin YILDIRIM

İSTANBUL, 1997

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VİNİL ASETAT MONOMERİNİN NON-İYONİK
EMÜLGATÖRLER İLE EMÜLSİYON
POLİMERİZASYONU VE POLİ(VİNİL ASETAT)
LATEKSLERİNİN YÜZEY VE KOLLOİDAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kimya Yüksek Mühendisi Ayfer SARAÇ

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında
hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin YILDIRIM

JÜRİ ÜYELERİ
Prof.Dr.Nursel GÜVEN
Prof.Dr.Murat ORBAY
Doç.Dr.Hüseyin YILDIRIM

İSTANBUL, 1997



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VİNİL ASETAT MONOMERİNİN NON-İYONİK
EMÜLGATÖRLER İLE EMÜLSİYON
POLİMERİZASYONU VE POLİ(VİNİL ASETAT)
LATEKSLERİNİN YÜZEY VE KOLLOİDAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

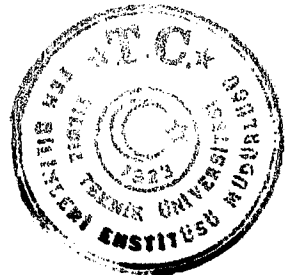
Kimya Yüksek Mühendisi Ayfer SARAÇ

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında
hazırlanan

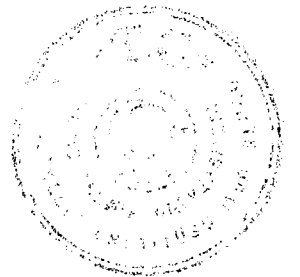
DOKTORA TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin YILDIRIM

İSTANBUL, 1997



ANNEM VE BABAM'A
SEVDİKLERİME, SEVENLERİME

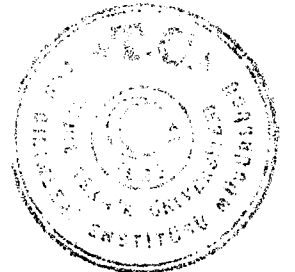


İÇİNDEKİLER

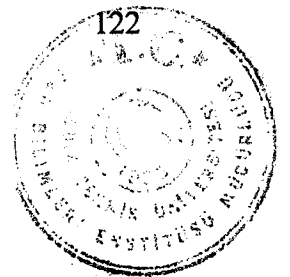
	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	I
SEMBOL LİSTESİ	V
ŞEKİL LİSTESİ	VII
TABLO LİSTESİ	X
KISALTMALAR	XI
TEŞEKKÜR	XII
ÖZET	XIII
ABSTRACT	XIV
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. POLİMERİZASYON	4
2.1. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI	7
2.1.1. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	7
2.1.1.1. Radikal Zincir Polimerizasyonu	8
2.1.1.2. İyonik Zincir Polimerizasyonu	13
2.1.2. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu	15
2.2. POLİMERİZASYON PROSESLERİ	17
2.2.1. Kütle Polimerizasyonu	17
2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu	20
2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	21
2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	23
2.3. POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIKLARI VE TAYİN YÖNTEMLERİ	26
BÖLÜM 3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	31
3.1. GENEL BİLGİ	31
3.2. TÜRLERİ	32
3.2.1. Klasik Emülsiyon Polimerizasyonu	32
3.2.2. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu	40
3.2.3. Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu	41



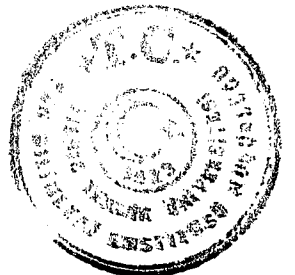
	<u>Sayfa No</u>
3.3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYON TEORİLERİ	41
3.3.1. Harkins Teorisi	41
3.3.2. Montroll Teorisi	43
3.3.3. Smith-Ewart Teorisi	45
3.3.4. Gardon Teorisi	47
3.4. BAŞLATICILAR VE BAŞLATICI SİSTEMLER	49
3.4.1. Ayrışan (Dissociative) Başlatıcılar	50
3.4.2. Redoks Başlatıcılar	52
3.5. EMÜLGATÖRLER (YÜZEY AKTİF MADDELER)	53
3.5.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Emülgatörün Rolü	55
3.5.2. Non-İyonik Emülgatörler	60
3.5.3. Anyonik Emülgatörler	63
3.5.4. Katyonik Emülgatörler	64
3.5.5. Amfoterik Emülgatörler	65
3.6. KORUYUCU KOLLOİDLER	65
BÖLÜM 4.VİNİL ASETAT'IN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	70
4.1. VİNİL ASETAT MONOMER	70
4.1.1. Vinil Asetat'ın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	71
4.1.1.1. Vinil Asetatın Fiziksel Özellikleri	71
4.1.1.2. Vinil Asetatın Kimyasal Özellikleri	72
4.1.1.3. Vinil Asetat'ın Endüstriyel Üretimi ve Ekonomisi	73
4.2. VİNİL ASETAT'IN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	74
4.2.1. Persülfat Başlatıcı ile Vinil Asetat'ın Emülsiyon Polimerizasyonu	74
4.2.2. Emülsiyon Polimerizasyon Kinetiği ve Reaksiyon Mekanizması	80
4.2.2.1. Polimerizasyon Hızına Başlatıcı Konsantrasyonunun Etkisi	89



4.2.2.2. Polimerizasyon Hızına Emülgatör Konsantrasyonunun Etkisi	92
4.2.2.3. Polimerizasyon Hızına Partikül Sayısı ve Partikül Konsantrasyonunun Etkisi	95
4.2.2.4. Polimerizasyon Hızına Poli(vinil alkol)ün Etkisi	96
4.2.2.5. Polimerizasyon Hızına Monomer Konsantrasyonunun Etkisi	97
4.2.3. Non-İyonik Emülgatör Kullanılarak Emülsiyon Polimerizasyonu	97
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA	109
5.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	109
5.2. KULLANILAN CİHAZLAR	112
5.3. DENEY DÜZENİ	113
5.4. DENEYSEL YÖNTEM	115
5.4.1. Latekslerin Sentezi	115
5.4.2. Latekslerin Karakterizasyonu	118
5.4.2.1. Latekslerin Viskozitelerinin Belirlenmesi	118
5.4.2.2. Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi	118
5.4.2.3. Dönüşümün Belirlenmesi	119
5.4.2.4. Partikül Boyutlarının Belirlenmesi	119
5.4.2.4.1. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ile	119
5.4.2.4.2. Zeta-Sizer ile	120
5.4.2.5. Lineer, Dallanmış ve Çapraz Bağlı Molekül Yüzdesinin Belirlenmesi	120
5.4.2.6. Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi	121
5.4.2.6.1. İntrinsik Viskozite ile ($\bar{M}$)	121
5.4.2.6.2. GPC ile ($\bar{M}$, $\bar{M}$)	121
5.4.2.7. Lateks Filmlerin Yüzey Karakterizasyonunun Belirlenmesi	122



	<u>Sayfa No</u>
5.4.2.7.1. Yüzey Gerilim ile	122
5.4.2.7.2. Değme Açıları (Contact Angle) Ölçülerek Serbest Yüzey Enerjilerinin Hesaplanması ile	122
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	124
6.1. ETOKSİLASYON SAYISININ VİSKOZİTEYE ETKİSİ	124
6.2. ETOKSİLASYON SAYISININ KATI MADDE MİKTARINA VE DÖNÜŞÜME ETKİSİ	128
6.3. ETOKSİLASYON SAYISININ PARTİKÜL BOYUTUNA ETKİSİ	129
6.4. ETOKSİLASYON SAYISININ LİNEER, DALLANMIŞ VE AĞ YAPILI MOLEKÜL YÜZDESİNE ETKİSİ	137
6.5. ETOKSİLASYON SAYISININ MOLEKÜL AĞIRLIĞINA ETKİSİ	140
6.6. ETOKSİLASYON SAYISININ LATEKSLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ	146
BÖLÜM 7. SONUÇLAR	149
KAYNAKLAR	150
EK 1	163
EK 2	175
ÖZGEÇMİŞ	



SEMBOL LİSTESİ

a : sabit bir sayı (sıcaklık ve çözücüye bağlı)

c : konsantrasyon

c_i : ağırlık konsantrasyonu

$[E]$: emülgatör konsantrasyonu

$[E]_0$: emülgatörün başlangıç konsantrasyonu

f : başlatıcının monomerle reaksiyona giren kesri veya fonksiyonel grup sayısı, fonksiyonalite

I : başlatıcı

$[I]$: başlatıcı konsantrasyonu

$\bar{i}$: her partiküldeki radikallerin ortalama sayısı

K : sabit bir sayı (sıcaklık ve çözücüye bağlı)

k : orantı sabiti

k_i : başlama hız sabiti

k_p : çoğalma hız sabiti

k_t : sonlanma hız sabiti

M : monomer

$[M]$: monomer konsantrasyonu

$[M]_0$: monomerin başlangıç konsantrasyonu

$[M]_p$: monomerin polimer fazındaki konsantrasyonu

$\bar{M}_n$: molekül ağırlığı sayı ortalaması

$\bar{M}_w$: molekül ağırlığı ağırlık ortalaması

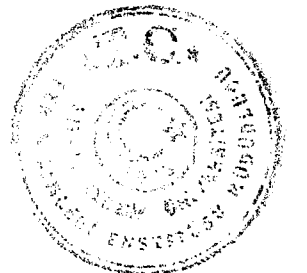
$\bar{M}_v$: molekül ağırlığı viskozite ortalaması

N : toplam partikül sayısı

n : her partiküldeki ortalama radikal sayısı

$\bar{P}_n$: ortalama polimerizasyon derecesi

p : polimerleşme oranı



ρ_w : sulu fazda radikal üreme hızı

$R\bullet$: radikal

R_p : polimerizasyon hızı

r : küre yarıçapı

t : zaman

w : ağırlık kesri

$\bar{v}_n$: kinetik zincir uzunluğu

$\bar{x}_n$: sayı ortalama polimerizasyon derecesi

η_0 : saf çözücünün viskozitesi

η : çözeltilinin viskozitesi

$[\eta]$: indirgenmiş (intrinsik) viskozite

μ : hacimsel büyüme hızı

γ_L^+ , γ_L^- : likidin donör ve akseptör değerleri

γ_S^+ , γ_S^- : polimerin (katı) donör ve akseptör değerleri

γ_L^{AB} : likidin asit-baz etkileşimi

γ_S^{AB} : polimerin asit-baz etkileşimi

γ_L^{LW} : likidin Liftshitz-Van der Waals etkileşimi

γ_S^{LW} : polimerin Liftshitz-Van der Waals etkileşimi

γ_L^{TOT} : likidin toplam yüzey enerjisi

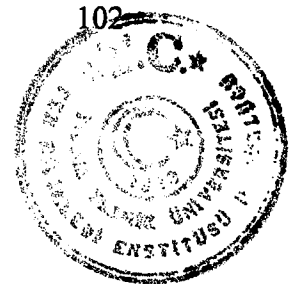
γ_S^{TOT} : polimerin toplam yüzey enerjisi



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Misellerin Farklı Şekilleri Ve Emülsiyon Polimerizasyonundaki Yapılar	25
Şekil 2.2. Polidispers Bir Polimer için Molekül Ağırlığı Dağılımları	30
Şekil 3.1. Emülsiyon Polimerizasyonunun Aşamaları	34
Şekil 3.2. Emülsiyon Polimerizasyonunda Olası Radikal Reaksiyonlar	35
Şekil 3.3. Partikül, Damla ve Misellerin İlişkileri	39
Şekil 3.4. Suda Başlatılmış Serbest Radikallerin İzleyebilecekleri Yollar	51
Şekil 3.5. Emülgatörün Genel Şekli	54
Şekil 3.6. Etil Akrilatın Polimerizasyonunda Alkil Sülfatın Zincir Uzunluğu ile Partikül Boyutunun Değişimi	58
Şekil 3.7. Emülsiyon Polimerlerinin Partikül Boyutu Üzerine Non-İyonik Emülgatörlerin Etilen Oksit İçeriğinin Etkisi	59
Şekil 3.8. Dağılmış Bir Partikülün Yüzeyinde Kısmi Hidrolizlenmiş PVOH ün Adsorpsiyonunun Şematik Gösterilişi	66
Şekil 3.9. PVAc ın Emülsiyon Viskozitesinin PVOH Konsantrasyonu ile İlişkisi	69
Şekil 4.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Dönüşüm- R_p Ve Dönüşüm-Yüzey Gerilim İlişkisi	76
Şekil 4.2. Emülsiyon Polimerizasyonunda ;	
a) % Dönüşümün Fonksiyonu Olarak Partikül Çapı	78
b) % Dönüşümün Fonksiyonu Olarak Partikül Sayısı	78
Şekil 4.3. VAc ve Stirenin Emülsiyon Polimerizasyonunda R_p -[E] İlişkisi	81
Şekil 4.4. VAc ve Stirenin Emülsiyon Polimerizasyonunda N_p - R_p İlişkisi	82
Şekil 4.5. VAc İçin 60 °C'de R_p -[E] İlişkisi	94
Şekil 4.6. PVOH ün Hidroliz Derecesiyle Viskozite Değişimi	99
Şekil 4.7. Bir Amfipatik Blok Kopolimerle Kolloidal Bir Partikülün Sterik Stabilizasyonu	102



Şekil 4.8. Kolloidal Bir Partikülün Yüzeyinde Bir Makromolekülün Adsorpsiyonu	103
Şekil 5.1. NP 40 için FTIR Spektrumu	110
Şekil 5.2. Reaktör Sistemi	114
Şekil 6.1. Latekste Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda (% 0.8) Etoksilasyon Sayısı-Brookfield Viskozitesi Değişimi	125
Şekil 6.2. Latekste Emülgatör Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda (0.52×10^{-3} M) Etoksilasyon Sayısı-Brookfield Viskozitesi Değişimi	126
Şekil 6.3. Latekste Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda Etoksilasyon Sayısı-Brookfield Viskozitesi Değişimi	127
Şekil 6.4. Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda Etoksilasyon Sayısı-Tane Boyutu Değişimi	129
Şekil 6.5. Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda (0.52×10^{-3} M) Etoksilasyon Sayısı-Tane Boyutu Değişimi	130
Şekil 6.6. Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda Etoksilasyon Sayısı-Tane Boyutu Değişimi	131
Şekil 6.7. 4 no'lu PVAc İçin TEM'dan Bulunan Partikül Boyutu Mikrogramları	
a) 20.000 Büyütme	133
b) 50.000 Büyütme	133
Şekil 6.8. Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda Absorbans, Viskozite ve Tane Boyutu Eğrileri	134
Şekil 6.9. Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda Absorbans, Viskozite ve Tane Boyutu Eğrileri	135
Şekil 6.10. Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda Absorbans, Viskozite ve Tane Boyutu Eğrileri	136
Şekil 6.11. Latekste Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda Etoksilasyon Sayısı- $\overline{M}_v$ Değişimi	140



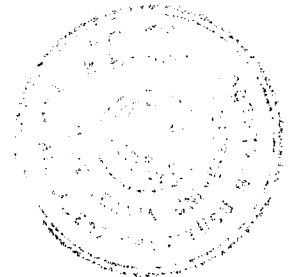
Sayfa No

Şekil 6.12. Latekte Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda Etoksilasyon Sayısı- $\overline{M}_v$ Değişimi	141
Şekil 6.13. Elde Edilen PVAc Latekslerine Ait GPC Kromatogramları	142
Şekil 6.14. Latekte Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda Etoksilasyon Sayısı- $\overline{M}_w$ Değişimi	143
Şekil 6.15. Latekte Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda Etoksilasyon Sayısı- $\overline{M}_w$ Değişimi	144
Şekil 6.16. Latekte Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda Etoksilasyon Sayısı- $\overline{M}_w$ Değişimi	145



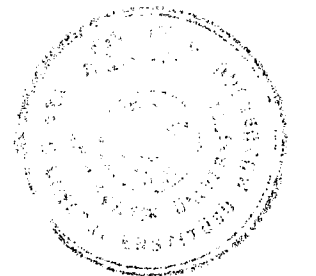
TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Polimerizasyon Yöntemlerinin Karakteristikleri	32
Tablo 3.2. Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları	49
Tablo 3.3. Emülgatörlerin Sudaki Çözünürlükleri ve HLB Skalası	57
Tablo 3.4. Etoksilatlanmış Alkil Fenollerin Kullanım Alanları	62
Tablo 4.1. VAc'ın Fiziksel Özellikleri	71
Tablo 4.2. VAc (M_1) Kopolimerlerinin Reaktivite Oranları (r_1, r_2)	73
Tablo 4.3. Hidrofobik ve Hidrofilik Monomerlerin Emülgatör Varlığında Emülsiyon Polimerizasyonu Açısından Karşılaştırılması	83
Tablo 4.4. R_p -[I] İlişkisi	90
Tablo 4.5. R_p -[E] İlişkisi	92
Tablo 5.1. Vinil Asetat'ın Emülsiyon Polimerizasyonu İçin Örnek Reçete	115
Tablo 6.1. PVAc Latekslerinin Katı Madde Miktarları ve Dönüşüm	
a) Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda	128
b) Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda	128
c) Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda	129
Tablo 6.2. Lineer, Graft ve Yarı İç-İçe Geçmiş Polimer Miktarları	
a) Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda	137
b) Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda	138
c) Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda	138
Tablo 6.3. Etoksilasyon Sayısı ile Yüzey Gerilimlerin Değişimi	147
Tablo 6.4. Etoksilasyon Sayısı ile Yüzey Enerjilerin Değişimi	
a) Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda	147
b) Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda	147



KISALTMALAR

APS : Amonyum Persülfat
CMC : Kritik Misel Konsantrasyonu
CSTR : Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör
EVA : Etilen-Vinil Asetat Kopolimeri
GPC : Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HEC : Hidroksi Etil Selüloz
H.I. : Heterojenlik İndisi veya Polidispersite
HLB : Hidrofil-Liyofil Dengesi
MMA : Metil Metakrilat
NP : Nonil Fenol
NP-n : n Etoksilatlı Nonil Fenol
PPS : Potasyum Persülfat
PVAc : Poli(vinil asetat)
PVOH : Poli(vinil alkol)
S-E : Smith-Ewart
SLS : Sodyum Lauril Sülfat
TEM : Transmisyon (Geçirim) Elektron Mikroskobu
VAc : Vinil Asetat



TEŞEKKÜR

Tez konumun seçiminde beni kısıtlamayan ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Doç.Dr.Hüseyin YILDIRIM'a,

Çalışmalarım sırasında, emülsiyon polimerizasyonu konusundaki bilgi ve birikimiyle bana yardımcı ve destek olan 2.Danışmanım Sayın Doç.Dr.Yıldırım ERBİL'e,

Latekslerimin sentez ve karakterizasyonunda gerekli kimyasallarımın karşılanmasındaki yardımlarından dolayı; Organik Kimya Kimyevi Maddeler A.Ş., Henkel Kimyevi Maddeler A.Ş., Boysan A.Ş., Alemdar Kimyevi Maddeler A.Ş.'ne,

Çalışmalarımın bir bölümünü yaptığım TÜBİTAK MAM'nin; Kimya, Kimya Mühendisliği ve Malzeme Bölümleri'ne,

Yaşamım boyunca her zaman olduğu gibi beni yalnız bırakmayan, manevi desteklerini esirgemeyen aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayfer SARAÇ



ÖZET

Vinil asetat monomeri k t le, süspansiyon ve emülsiyon sistemleri ile polimerleştirilebilir. Ancak vinil asetat endüstride yaygın olarak emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilir. Emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilirken, kullanım alanına göre çeşitli katkılar ilave edilerek latekslere en uygun özellikler kazandırılır. Poli(vinil asetat) lateksleri; direkt olarak yapıştırıcı, i  ve dış cephe boyalarında, tekstil ve kağıt sanayiinde binder olarak kullanılır.

Bu çalışmada amonyum persülfat başlatıcısı, non-iyonik emülgatör ve poli(vinil alkol) kullanılarak poli(vinil asetat) lateksleri sentezlendi. Vinil asetat monomeri saflaştırılmadan kullanıldı. Non-iyonik emülgatör olan nonil fenol etoksilatın değişik etoksilasyon sayısına sahip bir serisinin, poli(vinil asetat) latekslerinin fizikokimyasal ve kolloidal özellikleri üzerine etkileri incelendi. Dönüşümler gravimetrik metodla belirlendi. Lateks viskoziteleri Brookfield viskozimetresi ile ölçüldü. Latekslerin partikül boyutları ve boyut dağılımları TEM ve Zeta-Sizer kullanılarak saptandı. Latekslerin sentezi sırasında poli(vinil alkol)-vinil asetat graftlaşması olması nedeniyle, poli(vinil asetat) latekslerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi için lateksler fraksiyonlandırıldı. Latekslerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları viskozite ve GPC yöntemi ile belirlendi. Latekslerin yüzey karakterizasyonunun yapılabilmesi için yüzey gerilim  l  mleri halka metodu ile yapıldı ve değme a ıları  l  l rek latekslerin serbest yüzey enerjileri hesaplandı.



ABSTRACT

Vinyl acetate monomer can be polymerized by block, suspension and emulsion processes. However vinyl acetate is polymerized, generally by emulsion polymerization in industry, while various additives are added to latexes to obtain optimum properties. Poly(vinyl acetate) latexes are used directly adhesive, as binder in interior and exterior paints, textile and paper industry.

In this study, poly(vinyl acetate) latexes were synthesised in the presence of amonyum persulfat initiator, non-ionic emulgator and poly(vinyl alcohol). The vinyl acetate monomers were used without purifying. The effects of nonylphenoethoxylats which are non-ionic emulgators and have different ethoxylation numbers on the physicochemical and colloidal properties of latexes were investigated. Conversions were pointed out by gravimetric methods and the viscosities of latexes were measured with Brookfield viscometer. The particle size and particle size distribution of latexes were defined by using TEM and Zeta-Sizer. Latexes were fractioned during their synthesis to determine their molecular weights, because of the grafting of poly(vinyl alcohol)-vinyl acetate. The molecular weights and molecular weight distributions of latexes were measured by viscosimeter and GPC methods. In order to determination surface characterization, the surface tension measurements were carried out by using ring method and the surface free energies of the latexes were calculated by measuring the contact angles.



ABSTRACT

Die Vinylacetatsmonomere können durch Massen-, Suspensions- und Emulsionssysteme polymerisiert werden. Die Polymerisation des Vinylacetats erfolgt industriell meistens durch Emulsionspolymerisation. Damit die Latexe ihre optimalen Eigenschaften erhalten, werden je nach Anwendungsgebiet Zusatzstoffe während des Polymerisationsvorgangs zugegeben. Die Latexe des Polyvinylacetats finden direkt als Kleber oder als innen und außen Anstrich sowie in der Textil- und Papierindustrie Anwendung.

Bei dieser Arbeit wurden die Latexe des Polyvinylacetats mit Hilfe des non-ionischen Emulgators und Polyvinylalkohols synthetisiert, wobei als Starter das Ammoniumpersulfat angewandt wurde. Der Einsatz des Vinylacetatmonomers erfolgte ohne Vorreinigung. Der Einfluß einer Serie des Nonilphenoethoxylats (ein non-ionischer Emulgator) mit unterschiedlicher Ethoxylationszahl auf die physikalisch-chemische und kolloidale Eigenschaften von Polyvinylacetat wurde untersucht. Zur Feststellung der Umwandlungen wurde das gravimetrische Verfahren angewandt. Die Messung der Viskositäten von Latexen erfolgte mit Hilfe des Brookfield-Viskosimeters. Zur Ermittlung der Teilchengröße und -verteilung von Latexen kamen TEM und Zeta-Sizer in Anwendung. Die Latexe wurden zur Bestimmung ihrer Molekulargewichte fraktioniert, weil während der Synthese eine Anpolymerisation zwischen Polyvinylalkohol und Vinylacetat entsteht. Die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilungen wurden mit Viskosität und GPC Verfahren ermittelt. Zur Charakterisation von Oberflächen der Latexe wurden die Oberflächenspannungsmessungen mit Hilfe des Ringverfahrens durchgeführt und durch die Messung von Berührungswinkeln konnten die freien Oberflächenenergien berechnet werden.



BÖLÜM 1. GİRİŞ

Endüstriyel olarak polimerlerin üretiminde kullanılan başlıca polimerizasyon prosesleri kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu'dur. Bu polimerizasyon prosesleri içinde emülsiyon polimerizasyonu; prosesin kolay denetlenmesi, reaksiyon sırasında açığa çıkan ısıнын ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi, ortam viskozitesinin diğer proseslere göre düşük olması ve en önemlisi elde edilen lateksin birçok sanayii kolunda direkt olarak kullanılmasının mümkün oluşu nedeniyle diğer polimerizasyon proseslerine göre bazı üstünlükler taşır. Ayrıca emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyon hızını azaltmadan da yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek mümkündür. Oysa diğer yöntemlerde polimerizasyon hızının artması ile oluşan polimerin molekül ağırlığı azalmaktadır. Bazı durumlarda ortama ilave edilen emülgatörün yarattığı sakınca dışında, emülsiyon polimerizasyonu diğer polimerizasyon yöntemlerinden oldukça avantajlıdır.

Emülsiyon polimerizasyonunun temelleri 1910 yıllarında atılmış, endüstriyel ölçülerde kullanılması ise 1940'lı yıllarda SBR olarak bilinen stiren-butadien kauçuğunun sentetik olarak üretimi ile başlamıştır. Ticari olarak emülsiyon polimerizasyonu, sentetik kauçukların ve binder olarak kullanılan yapıştırıcıların üretiminde kullanılır. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunun ürünü lateks, kaplama ve yapıştırıcı endüstrilerinde geniş uygulama alanı bulmuştur. Pekçok araştırmacının araştırma sonuçlarına göre, emülsiyon polimerizasyon sistemleri; sulu bir ortamda monomer damlaları, polimer partikülleri ve sabun misellerinin bir dağılımıdır. Harkins (1945, 1946, 1947) monomerle şişmiş misellerin büyüme ve partikül çekirdeklenmesi için bir yer olarak hizmet ettiğini önerdi. Miselin, büyümesinin daha sonraki adımlarında büyüyen polimerin stabilizasyonuna yardım etmek için sabun ilave edilir.



Daha sonraları Smith-Ewart (1948) emülsiyon polimerizasyonunun kinetik çalışmalarını yaptılar ve birçok polimer için günümüzde de kabul edilen teorilerinin geliştirdiler. Gardon (1968) kesikli emülsiyon polimerizasyon prosesini üç temel aralığa böldü. 1.Aralıkta; sulu ortamda monomer damlaları, sabun miselleri ve büyüyen polimer partikülleri bulunur. 2.Aralık; bütün sabun miselleri ya büyüyen partikül haline geldiğinde yada büyüyen partiküller tarafından adsorplandığında başlar. Gardon 3. ve son aralığı; bütün monomer damlalarının tükenmesinden sonraki aşama olarak belirlemiştir.

Emülsiyon polimerizasyonu ile butadien ve izopren gibi konjuge dienler, vinil asetat, vinil klorür, akrilatlar, metakrilatların polimerizasyonu ve bu monomerlerin çeşitli kopolimerleri yapılmaktadır. Emülsiyon polimerizasyon yöntemi sentetik polimerlerin üretiminde uzun yıllardan beri kullanılmakta ise de reaksiyon mekanizmasının tüm ayrıntıları tam olarak açıklanamamıştır. Bunun nedeni, emülsiyon sistemine katılan maddelerin fazlalığı, çeşitli fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistem içinde yer almasıdır.

İlk ticari sentetik polimer latekslerden biri olan poli(vinil asetat) üretimi, poli(vinil alkol) kullanılarak 1930'ların ortalarında Almanya'da başlamış ve her geçen yıl artarak devam etmiş ve etmektedir. Poli(vinil alkol) ile poli(vinil asetat) latekslerin hazırlanması özellikle yapıştırıcı sanayiinde günümüzde de kullanılan tekniktir. Bu latekslerin endüstriyel önemi, hiçbir ek işlem gerektirmeksizin özellikle yapıştırıcı, boya, tekstil, kağıt ve yüzey kaplama sanayiinde kullanıldığı gözönünde bulundurulduğunda daha iyi anlaşılır. Kinetik açıdan; vinil asetat suyla sınırlı miktarda çözelti oluşturmaya rağmen klasik emülsiyon polimerizasyon reaksiyonlarını değiştirecek kadar da çözünürlüğe sahiptir. Bu nedenle klasik Smith-Ewart teorisi vinil asetat'ın emülsiyon polimerizasyonu için geçerli değildir (Kirk-Othmer Enc. Chem. Tech. 1969; Min, K.W. et. al. 1974; Litt,M. et.al. 1970; Bataille,P. et. al. 1978; Pendilis,A. et. al. 1988). Ayrıca polimerizasyonun başlaması hem misellerde hemde su fazında çözülmüş monomerde gerçekleşir. Vinil asetat polimerizasyonunda; polimerizasyon hızı başlatıcı konsantrasyonunun 0.7-1.0 ci kuvveti ile orantılı olarak



değişirken bu değer Smith-Ewart teorisinde 0.4 tür. Reaksiyon hızı vinil asetat polimerizasyonunda emülgatör konsantrasyonundan bağımsızken klasik teoride emülgatör konsantrasyonunun 0.6 cı kuvvetiyle değişir. Smith-Ewart teorisi, vinil asetat emülsiyon polimerizasyonu ancak; emülgatörsüz olarak (Nomura et al, 1981) ve poli(vinil alkol) (Vinol 205, 11.000 ve 31.000 molekül ağırlıklı) varlığında (Pendilis et al, 1988 ; Wang et al, 1994) geçerlidir. Son yıllarda vinil asetatın uygulamadaki üstün özelliklerini daha da geliştirmek için vinil asetat kopolimerleri de -özellikle vinil asetat-etilen (EVA), vinil asetat-butil akrilat, vinil asetat-metil metakrilat vb.- yapılmıştır. Vinil asetat ile ilgili yapılan çalışmalar literatürde mevcut olmakla birlikte bununla ilgili pek çok çalışma da patent (US 3,278,505 1966; US 3,296,168 1967; US 3,632,535 1972; US 4,812,510 1989 vb.) altında yer almaktadır.

Vinil asetat'ın emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili yapılmış pek çok çalışmada monomerin saflaştırılarak kullanıldığı ve daha çok anyonik emülgatörlerle çalışıldığı saptandı.

Bu çalışmada, bu nedenlerle vinil asetat destillenmeden ticari olarak (hiçbir yıkama ve saflaştırma işlemi yapılmadan), persülfat başlatıcı ve non-iyonik emülgatörler (nonil fenol etoksilat serisi) kullanılarak polimerleştirildi. Yapılan çalışmanın endüstriyel çalışmalara uygulanabilirliğini ortaya koymak amacıyla böyle bir yöntem izlendi. Vinil asetat emülsiyon polimerizasyonu üzerine non-iyonik emülgatör olan nonil fenol etoksilatın bir serisinin (etoksilasyon sayısı 10-50) etkileri araştırıldı. Elde edilen poli(vinil asetat) latekslerin karakterizasyonları; jel geçirgenlik kromatografisi (M_w , M_n) ve viskozimetre yöntemi (M_v) ile molekül ağırlıkları, Zeta-sizer ve geçirim elektron mikroskobu (TEM) ile tane boyutu, değme açısı ve yüzey gerilim ile yüzey karakterizasyonları gibi fizikokimyasal karakterizasyonları yapıldı. Ayrıca poli(vinil asetat) lateksler fraksiyonlanarak lineer, graft ve iç-içe geçmiş ağ yapı yüzdeleri saptandı.



BÖLÜM 2. POLİMERİZASYON

Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk basamak doğal polimerik maddelerin (doğal kauçuk, selüloz, nişasta gibi) kullanılmasıdır. İlk olarak 1770'de kullanılmaya başlayan doğal kauçuk sonraki yıllarda kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilmiştir. Bunu 1868'de üretilen selüloid ve 1907'de tamamen sentetik olarak üretilen ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinesi (Bakalit) izlemiştir. 1924'de ise Hermaku Staudinger'in "Makromolekül Hipotezini" ileri sürmesi ile, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Bu hipoteze göre, doğal kauçuk ve polistirenin, küçük birimleri birarada bulunduran uzun zincirli moleküller olduğu ileri sürülerek, polimer üretiminin deneme-yanılma aşamasından kurtulmasına neden olmuştur. Makromolekül hipotezi sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur. 1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetil metakrilat, 1929'da üre-formaldehit reçineler üretilmiştir. 1930'da polistiren, özellikle II. Dünya savaşında önem kazanan stiren-butadien kopolimeri, 1931'de sentetik bir kauçuk olan neopren, 1935'de Nylon 6, 1936'da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinil asetat, 1937'de poliüretan, 1938'de politetrafloroetilen (Teflon), 1939'da melamin-formaldehit (Formika) reçineleri, 1940'da silikonların hammaddesi olan silanlar ve butil kauçuğu, 1941'de polietilen ve polietilentereftalat, 1942'de poliesterler ve poliakrilonitril (Orlon) fiber üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bunları 1947'de epoksi reçineleri, 1948'de akrilonitril-butadien-stiren terpolimeri (ABS), 1952'de çok yüksek molekül ağırlıklı polietilen, 1953'te stereodüzenli polipropilen, 1954'te polikarbonat, 1956'da polifeniloksit, 1958'de poliasetal sentezleri izlemiştir. Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibutiltereftalat, polietereterketon, polifenil gibi önemli plastikler geliştirilmiştir.



Polimerler ; en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Doğal ve sentetik polimerler genellikle, çok sayıda tekrarlanan “mer” veya “monomer” adı verilen basit birimlerden oluşur.

Polimerleri ayrıntılı olarak inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Bunun için amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- a) Molekül ağırlığına göre (oligomer, polimer)
- b) Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, sentetik)
- c) Kimyasal bileşimlerine göre (organik, inorganik)
- d) Monomer yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- e) Oluşan polimerin zincir yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı)
- f) Sentez yöntemine göre (kondenzasyon, katılma)
- g) İşleme şekillerine veya ısı ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre (termoset, termoplastik)
- h) Fiziksel durumlarına göre (amorfor, kristalin, yarı kristalin)
- i) Kullanım yerine göre (plastik, kauçuk, fiber, kaplama, yapıştırıcı vb.)

Molekül ağırlığı 500-600 dolayında olan polimerlere “oligomer” denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için molekül ağırlığının 10^4 'ün üzerinde olması gerekir.

Doğal polimerik maddeler yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel öğeleridir. İnsanın günlük gereksinimleri yada uygarlık düzeni içinde yararlandığı hemen bütün maddelerin temeli olan doğal polimerlerden bazıları selüloz, reçine, nişasta ve proteinlerdir. Gelişen teknoloji ile doğal polimerlerden hareket edilerek, kullanım alanına ve amacına en uygun olabilecek pekçok polimer sentezlenmiştir ve yeni polimer sentezleri geliştirilerek devam etmektedir.



Organik polimerler, yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomlarını içerirler. Ana zincirde karbon atomu yerine, periyodik cetveldeki IV-VI grup elementlerinin bulunduğu polimerler ise inorganik polimerlerdir.

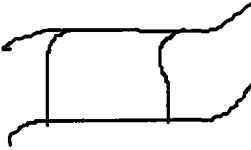
Aynı monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerler homopolimeri, iki yada daha fazla monomeri içeren polimerler ise kopolimerleri oluştururlar. Kopolimerler ayrıca kendisini oluşturan monomer birimlerinin dizilişine göre ; seçenekli (alternatif), blok, rastgele (random), graft (aşı) kopolimer de olabilirler.

-A-A-A-A-A-A-	Homopolimer
-A-B-A-B-A-B-A-	Seçenekli Kopolimer
-A-A-A-A-B-B-B-	Blok Kopolimer
-A-B-B-A-B-A-A-	Rastgele Kopolimer
-A-A-A-A-A- B B B B	Graft Kopolimer

Polimerler doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı (ağ yapılı) da olabilirler.

-A-A-A-A-A- Doğrusal Polimer 

-A-A-A-A-A-
| |
A A
Dallanmış Polimer 

-A-A-A-A-A-
| |
B B
| |
-A-A-A-A-
Çapraz Bağlı Polimer 



Polimerlerin sentezi kondenzasyon (basamaklı) reaksiyonu ile oluyorsa “kondenzasyon polimerleri”, sentez reaksiyonu bir çifte bağın açılarak monomerlerin birbirine eklenmesiyle oluyorsa “zincir (katılma) polimerleri” elde edilir.

Doğrusal yapılı, ısı ve basınç altında yumuşayıp akan ve çeşitli şekiller verilebilen, birçok kez yeniden şekillendirilebilen, uygun bir çözücünde çözünebilen polimerler termoplastiklerdir. Çapraz bağlı oluşu nedeniyle herhangi bir çözücünde çözünmeyip şişen, erimeyen ve bir kez şekillendirilebilenler ise termoset polimerleri oluştururlar.

Polimerler ayrıca amorf, kristalin ve yarı kristalin olabilirler. Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel (yün yumağı gibi), kristalin yapılarda belli bir düzene göre, yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bir bölümü amorf diğer bölümü ise kristalin yapıdadır.

Bunlar dışında polimerler son kullanım yerine göre ; plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar ve yapıştırıcılar olmak üzere de sınıflandırılabilirler.

2.1. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

Polimer sentezi Carothers'in sınıflandırmasına göre ; zincir (katılma) polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir.

2.1.1. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve *serbest radikal* denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör yada *başlatıcı* adı verilen ve



bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Zincir polimerizasyonunda, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Oluşan serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır ve bu süre sonunda yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 g mol⁻¹) ulaşılır. Sonuçta iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, reaksiyon ortamında çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Reaksiyon süresinin ilerlemesiyle monomer → polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez .

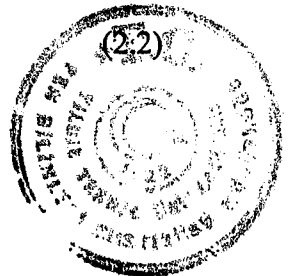
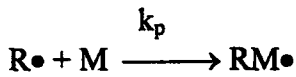
2.1.1.1. Radikal Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüten türüdür. Polimerizasyon başlıca üç basamakta gerçekleşir.

Başlama Basamağı

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktiveleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu ile sağlanabilir.

Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir :



Burada, I ve R• : sırasıyla başlatıcı ve radikal; M ve RM• : sırasıyla monomer ve zincir başlatıcı monomer radikali ; k_i ve k_p : sırasıyla başlama ve çoğalma hız sabitleri'dir.

Çoğalma Basamağı

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri hızla büyür.

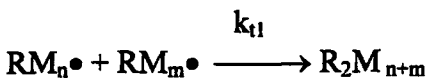


Verilen seri reaksiyonlarda, kararlı hal koşulu yaklaşımına göre her basamakta “ k_p ” eşit kabul edilebilir. Birçok radikal polimerizasyonunda k_p 'nin değeri 10^2 - 10^4 l mol⁻¹ s⁻¹ civarındadır.

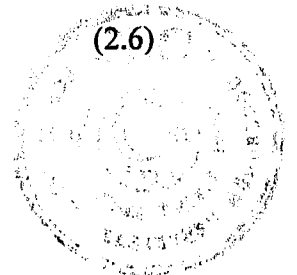
Sonlanma Basamağı

Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma “birleşmeyle” veya “orantısız” olabilir.

Birleşmeyle sonlanma :



Orantısız sonlanma :





Bir radikal polimerizasyonunda, her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir. Örneğin polistiren hemen hemen tamamen birleşme ile sonlanırken, polimetilmetakrilat % 58 orantısız, % 42 birleşme ile sağlanır. Bu iki sonlanmanın beraberce gözleendiği örneklerde sonlanma reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.



Sonlanma hızı sabitleri k_{t1} ve k_{t2} 'nin değerleri genellikle 10^6 - 10^8 l mol⁻¹ s⁻¹ aralığındadır. Çoğalma reaksiyonlarına göre bu çok hızlı reaksiyonların polimer zincirinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal konsantrasyonu düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz.

Bunların dışında sonlanma basamağı; ortamın durumuna göre monomere, çözücüye ve başlatıcıya zincir transferleri ile sonlanma basamaklarını da içerir.

Radikal polimerizasyonunda zincir reaksiyonunun temel mekanizmasının aydınlatılması için birçok çalışma yapılmıştır. Çeşitli katalizörlerle başlatılan homojen polimerizasyonlarda reaksiyon kinetiğinin ifadesi için genellikle aşağıdaki bağıntı kullanılmaktadır.

$$R_p = -d[M]/dt = k_p (f.k_i/k_t)^{0.5} [M] [I] \quad (2.9)$$

Burada, R_p : polimer oluşum hızını ; $[M]$ ve $[I]$: sırasıyla monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarını ; f : başlatıcının etkinlik kesrini ; k_i , k_p ve k_t : Sırasıyla başlama, çoğalma ve sonlanma hız sabitlerini ; t : zaman'ı göstermektedir.



Denklem 2.9'daki hız sabitleri daha basit bir gösteriş için tek bir hız terimi, k , içinde toplanırsa ifade şu şekli alır :

$$-d[M]/dt = k.[M].[I]^{0.5} \quad (2.10)$$

Burada başlatıcı konsantrasyonunun zamanla çok fazla değişmediği varsayılırsa ($[I]$ sabit alınıp) ifadenin integrasyonu ile aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\ln ([M]_0/[M]) = k.[I]^{0.5}.t \quad (2.11)$$

Bu ifadede, $[M]_0$: Monomerin başlangıçtaki konsantrasyonudur. Dikkat edileceği gibi bu 1. dereceden bir kinetik ifadedir. Ancak, radikal polimerizasyonunda, difüzyon etkileri ve ısı transferi gibi birçok faktörün polimerizasyon kinetiğini etkilediği ve sıfırıncı dereceden ikinci dereceye kadar değişik kinetik mekanizmaların gözlenebildiğine dikkat edilmelidir.

Radikal polimerizasyonunda oluşan polimerin molekül ağırlığını belirlemek için genellikle iki tanım kullanılır.

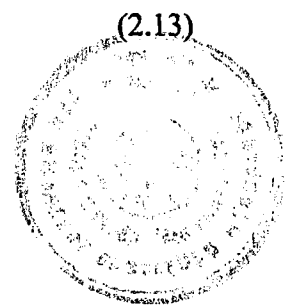
1) Kinetik Zincir Uzunluğu ($\bar{v}_n$) :

Kinetik zincir uzunluğu şu şekilde tanımlanır :

$$\bar{v}_n = \frac{\text{Monomer Harcanma Hızı}}{\text{Radikal Oluşma Hızı}} \quad (2.12)$$

Yukarıdaki kinetik ifadeler kullanılarak kinetik zincir uzunluğu şu şekilde ifade edilebilir :

$$\bar{v}_n = - (d[M]/dt) / 2k_i.[I] = k_p/2 (f.k_i.k_t)^{0.5} [M] [I]^{-0.5} \quad (2.13)$$



2) Sayıca Ortalama Polimerizasyon Derecesi ($\bar{P}_n$) :

Sayıca ortalama polimerizasyon derecesi aşağıdaki gibi tanımlanır :

$$\bar{P}_n = \frac{\text{Sistemde Reaksiyona Girmiş Monomerlerin Toplam Sayısı}}{\text{Sistemdeki Moleküllerin toplam Sayısı}} \quad (2.14)$$

Eğer sonlanma orantısız sonlanma ise,

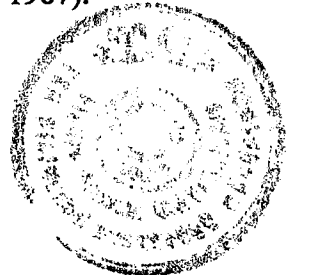
$$\bar{P}_n = \bar{v}_n \quad (2.15)$$

Birleşme şeklindeki sonlanma ise,

$$\bar{P}_n = 2 \bar{v}_n \text{ 'dir.} \quad (2.16)$$

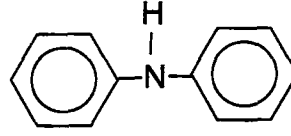
Radikal polimerizasyonunda polimerizasyon derecesini kontrol etmek amacıyla reaksiyon ortamına “zincir transfer ajanı” denilen maddeler ilave edilir. Bu maddeler aktif moleküllerle aynı hızla reaksiyona girdiklerinden polimerizasyon hızını etkilemezler. Ancak bu ajanların varlığında, en basit ifadeyle bir radikale karşılık birden fazla ölü polimer olduğu için polimerin ortalama molekül ağırlığı düşer. Başka bir ifadeyle $\bar{v}_n$ değeri sabit kalırken, $\bar{P}_n$ değeri azalır. Zincir transfer ajanı olarak, dodesilmerkaptan ($C_{12}H_{25}SH$), karbontetraklorür (CCl_4) vb. gibi birçok ajan kullanılabilir. Polimerizasyon sırasında aktif moleküllerin, başlatıcı, çözücü ve ölü polimerle de reaksiyona girip aktifliklerini yitirebilecekleri, başka bir ifadeyle bu tür zincir transfer reaksiyonlarının da gözlenebileceği unutulmamalıdır.

Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla polimerleşme yavaşlatılabilir, hatta durdurulabilir. Polimerleşmeyi tamamen önleyen maddelere “inhibitör” denir. Özellikle monomerlerin taşınması ve depolanması sırasında polimerleşmeyi önleyen önemli inhibitörler aşağıda verilmiştir (Pişkin, E. 1987).





Hidrokinon



Difenil Amin

Polimer üretimine başlanmadan önce inhibitörlerin, distilasyon, ekstraksiyon, vb. gibi yöntemlerle ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Örneğin hidrokinon gibi inhibitörler, suda çözünmeyen monomerler için NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilebilir. Başka bir pratik yöntem de, polimerizasyonda başlatıcı konsantrasyonunu gerektiğinden fazla tutmaktır.

Oksijen birçok serbest radikal polimerizasyonunda radikal söndürücü (inhibitör) olarak rol alır. Bu nedenle, bu tür polimerizasyonlarda ortamdan O_2 'nin tamamen uzaklaştırılması ya da tiyosülfat, persülfat gibi indirgenme ajanlarının kullanılması veya polimerizasyonun inert bir gaz (N_2 gibi) atmosferinde yürütülmesi gerekir.

Oksijenin radikal polimerizasyonunda etkisi ilginçtir. Çoğu kez inhibitör olarak davranan O_2 bazı polimerizasyonlarda başlatıcı olarak da kullanılmaktadır. Örneğin, kloropren gibi bazı dien monomerler oksijen ile kendi peroksitlerini oluştururlar. Bu peroksitlerin parçalanmasıyla oluşan radikallerle dien polimerizasyonu gerçekleşir.

Oksijen gibi kükürt, karbon, demir (III) ve bazı maddeler de polimerizasyon reaksiyonunu önleme etkisi gösterirler.

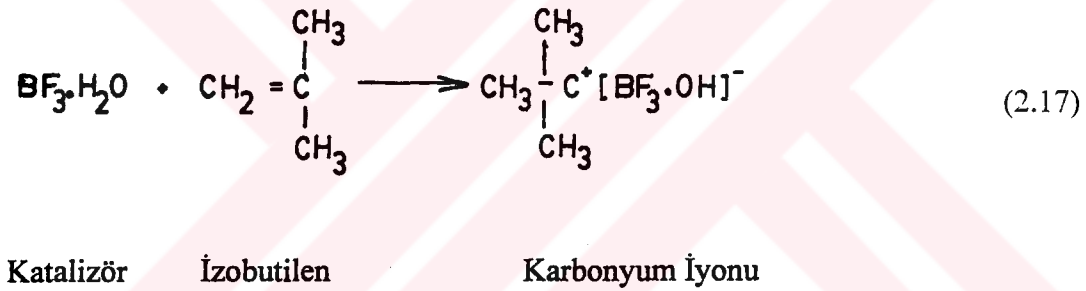
2.1.1.2. İyonik Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyonuna göre son derece hızlı

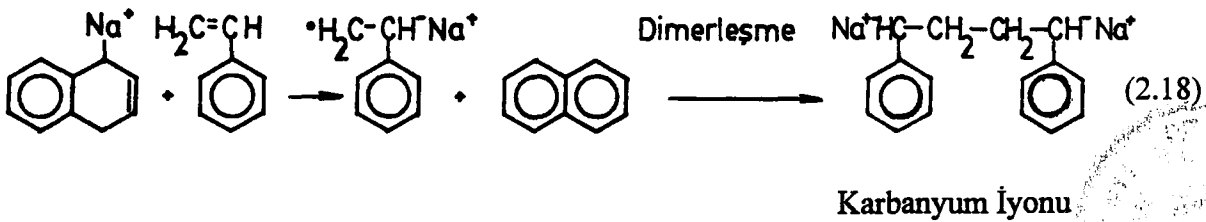


ve spesifiktir. Reaksiyon hızlarının kontrol edilebilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için 0°C in altındaki çok düşük sıcaklıklarda çalışılır. Örneğin, vinilasetatin serbest radikal polimerizasyonunda zincir büyüme yarı ömrü birkaç saniye iken, izobutilenin AlCl_3 veya BF_3 katalizörlerin kullanıldığı, -100°C 'de yürütülen katyonik polimerizasyonunda aynı süre 10^{-6} saniye civarındadır.

İyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler kullanılır. Katyonik polimerizasyonda halojenli asitler (perklorik asit, vb.), Lewis asitleri ve diğer geliştirilmiş özel katyonik başlatıcılar kullanılır. Katyonik polimerizasyonda, katalizör monomere katılarak karbonyum iyonuna dönüşür ve bu da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar.



Anyonik polimerizasyonu başlatmak üzere bazik katalizörler kullanılır. Bunlar genellikle kuvvetli bazik metaller (Na, K, vb.), metal alkiler (butil lityum, vb.), metal amidler, metal alkoksitleri, hidroksitleri, siyanürleri, vb. dir. Denklem 2.18'de verildiği gibi, anyonik polimerizasyon da katalizörle monomerin reaksiyonu sonucu oluşan karbanyum iyonuyla başlatılır.



İyonik polimerizasyonda katalizörler polar çözücüler varlığında aktivite gösteremezler. Su, alkol, ketonlar, vb. gibi polar çözücüler ya katalizörü bozarlar ya da kuvvetli kompleksler yaparak aktivite göstermesini önlerler. Bu nedenle iyonik polimerizasyon ürünleri, sulu ortamda yürütülen süspansiyon ve emülsiyon prosesleri ile üretilemezler. Metil klorür, etilen diklorür, pentan, nitrobenzen gibi apolar çözücülerin kullanıldığı çözücü polimerizasyon prosesleri uygulanır.

İyonik polimerizasyon da serbest radikal polimerizasyonu gibi başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları üzerinden yürür. Elektron transferi ile gerçekleşen anyonik polimerizasyonlarda sonlanma gözlenmez. Bu tür polimerizasyonlarda canlı polimerler elde edilir.

İyonik polimerizasyonun serbest radikal polimerizasyonundan farkı, polimerizasyon reaksiyonlarının serbest radikaller yerine karbonyum veya karbanyum iyonları üzerinden yürütmesidir. Ancak, katalizörün ayrı fazda olması (heterojenite) ve çok hızlı reaksiyonlar nedeniyle, iyonik polimerizasyon mekanizmasının incelenmesi çok daha zordur ve tam olarak açıklanamamıştır.

2.1.2. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. “OH”, “COOH”, “NH₂”, vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂, vb. gibi küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve Naylon 6’nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

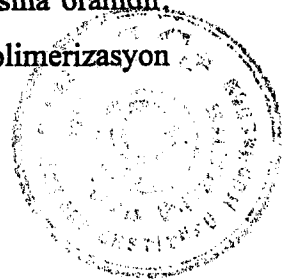


Polikondenzasyon reaksiyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da anılır. Çünkü, bu tür polimerizasyonda, önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir, trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Bu türde, her uzunluktaki polimer zinciri, reaksiyon süresince, aynı olasılıkta boyunu uzatarak büyür. Polimerizasyonun başlatılmasından bir süre sonra, örneğin ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 1000’e ulaştığında, ortamdaki monomerlerin tamamına yakın bir bölümü reaksiyona girmiştir. Ancak, polimerizasyonun sonuna doğru polimer zincirleri son boylarına ulaşabilir.

Polikondenzasyon reaksiyonlarının başka bir özelliği de reaksiyonların reversibl olmasıdır. Reaksiyon ürünlerinin ortamdaki uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer önüne kayar ve böylece ürünün molekül ağırlığı artırılır. Bu türde reaksiyona girecek fonksiyonel gruplar eşdeğer miktarda kullanılmazsa, yüksek molekül ağırlıklarına çıkılamayacağı da bilinmelidir. Polikondenzasyon ürünlerinin ortalama molekül ağırlığı 20000-50000 arasındadır. Ancak, özel önlemler alınarak daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılabilir.

Arayüzey polikondenzasyonu, yüksek molekül ağırlıklı polimerler (500000 vb. gibi) hazırlamak için uygulanan yaklaşımlardan birisidir. Burada birbirleriyle karışmayan çözücülerde (örneğin biri su diğeri organik bir çözücü) çözölmüş monomerler ara yüzeyde polimerleştirilir. Oluşan polimer arayüzeyden, sürekli olarak çekilerek uzaklaştırılır ve böylece yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilir. Buna tipik bir örnek Naylon 6,10’un elde edildiği, sebakoil klorür ve hegzametilendiamin’in arayüzey polikondenzasyonudur.

Polikondenzasyon reaksiyonlarında reaksiyonun ilerlemesi “polimerleşme oranı (p)” ile ifade edilir. Polimerleşme oranı, herhangi bir anda polimerleşmiş fonksiyonel grupların mol sayısının, ortamda bulunan fonksiyonel grupların mol sayısına oranıdır. Saf monomerde $p=0$, tüm fonksiyonel gruplar reaksiyona girmiş, polimerizasyon



tamamlanmış ise $p=1$ 'dir. Doğrusal polikondenzasyonda, sayıca ortalama polimerizasyon derecesiyle, $\bar{P}_n$ polimerleşme oranı arasındaki ilişki şöyledir :

$$\bar{P}_n = 1 / (1 - p) \quad (2.19)$$

İkiden fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin polikondenzasyonu ise çok daha karmaşıktır. Reaksiyonun ilerlemesiyle, önce basit dallanmalar sonra çapraz bağların oluşumu ve polimer zincirlerinin birbiri içine girmesiyle jel oluşumu başlar. Jel noktasına yaklaşıldıkça viskozite hızla artar ve bu noktada viskoz sıvıdan viskozitesi sonsuz olan esnek bir yapıya geçilir. Bu noktada sayıca ortalama polimerizasyon derecesi düşük olmasına karşın ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı sonsuzdur. Bu tür sistemlerde sayıca ortalama polimerizasyon derecesi ile polimerleşme oranı arasındaki ilişki Eşitlik 2.20'de verilmiştir.

$$\bar{P}_n = 1 / (1 - f.p / 2) \quad (2.20)$$

Burada f , fonksiyonalite'yi ifade etmektedir.

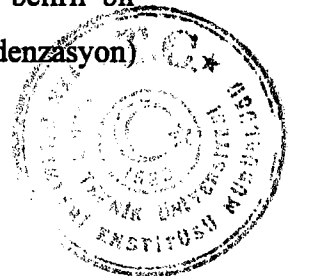
2.2. POLİMERİZASYON PROSESLERİ

Monomerlerden polimerlerin elde edilmesi için kullanılan polimerizasyon tekniklerine "Polimerizasyon Prosesleri" denir ve başlıca 4 grupta toplanır :

- 1) Kütle Polimerizasyonu
- 2) Çözelti Polimerizasyonu
- 3) Süspansiyon Polimerizasyonu
- 4) Emülsiyon Polimerizasyonu

2.2.1. Kütle Polimerizasyonu

Kütle (blok) polimerizasyonunda monomer, uygun bir başlatıcı ile belirli bir sıcaklık ve basınçta doğrudan doğruya polimerleştirilir. Basamaklı (kondenzasyon)



polimerizasyona uğratılan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleştirilir. Prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin elde edilebilmesidir. Oluşan ürün ; kendi monomerinde çözünebilir, üretim sonrası ayırma ve saflaştırma gibi ek işlem gerektirmeden doğrudan kullanılabilir. Diğer polimerizasyon yöntemlerine göre daha az makina ve teçhizat gerektiğinden basit ve ekonomik bir prosestir. Kütle polimerizasyonu özellikle basamaklı polimerizasyon için elverişlidir. Çünkü basamaklı polimerizasyonda yüksek molekül ağırlıklı polimer reaksiyonun son aşamalarına kadar oluşamaz. Bu nedenle, polimerizasyon süresince ortamın viskozitesi, oldukça düşük kalır ve reaksiyona giren maddelerin karıştırılması kolayca yapılabilir. Ayrıca, basamaklı polimerizasyonlarda aktifleşme enerjisi oldukça yüksekse de, reaksiyonlar biraz ekzotermik olduğundan ısı transferi kolay yapılabilir. Büyük miktarlardaki polimerleşmelerde bile, 200 °C'nin üstünde aşırı ısınma olmadığından, reaksiyonlar karıştırılmadan sürdürülebilir. Basamaklı polimerizasyonlarda reaksiyon karışımına bir çözücü katmak, monomerleri çözünür kılmak veya polimerizasyonu daha yüksek sıcaklıklarda yapmak için gerekebilir. Heterojen sistemler oldukça az kullanılır.

Kütle polimerizasyonunda katalizör seçimi, polimerizasyonun yapılması istenilen sıcaklık bölgesine uygun olmalıdır. Potasyum persülfat 40-80 °C ; benzoil peroksit 60-90 °C ; asetil peroksit 40-50 °C ; kümin hidroperoksit 50-100 °C ; di-t-butil peroksit 80-150 °C ; 2,2-azobisisobutironitril 30-100 °C ; t-butil perbenzoat 90-100 °C aralıkları için uygundur.

Kütle polimerizasyonu yöntemi ; etilen, stiren ve metil metakrilat gibi en önemli monomerlerin endüstriyel ölçülerde polimerizasyonunda reaksiyon koşullarının denetlenmesi ile uygulanmaktadır.

Endüstriyel bakımdan kütle polimerizasyonu kesikli (kalıp içinde, batch) ve sürekli polimerizasyon olmak üzere iki şekilde yürütülebilir :

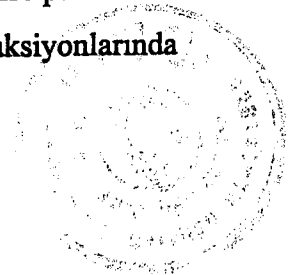
- a) Monomer dökümü olarak da bilinen, KESİKLİ POLİMERİZASYON'la çubuklar, borular ve kusursuz levhalar vb. özel şekillerde polimerik malzemeler monomer yada monomer-polimerizasyon karışımlarından doğrudan doğruya ve yaygın olarak



üretilmektedir. Yöntemin en basit uygulaması şırınga-kalıp (injection-molding) işlemidir. Fenol-formaldehit, pleksiglas ticari adı ile anılan polimetilmetakrilattan (PMMA) plastik, saydam cam levhaların hazırlanmasında tabaka-kalıp (layer-casting) döküm işlemi geniş ölçüde kullanılır. Kesikli polimerizasyonda kirlenme azdır. Kullanılan cihaz ve kalıplar, basit ve ucuzdur. Ancak ortaya çıkan ısı transferi, hacim küçülmesi gibi sakıncalar, monomer-polimer çözeltileri ve karışımları kullanıldığında önemli ölçüde azalır. Kesikli polimerizasyondan metil metakrilat polimerlerinin tıp alanında ve dişçilikte kullanılması için de yararlanılır.

b) SÜREKLİ KÜTLE POLİMERİZASYONU : Endüstriyel ölçülerde sürekli polimerizasyon için en iyi bilinen örnek polistiren üretimidir. Başlatıcı olarak azo bileşikler veya peroksitler kullanılır. Stirenin bu yöntemle üretimi iki aşamada yapılır. İlk aşama (ön polimerizasyon), her biri 2 m³'lük bir alüminyum reaktörde gerçekleştirilir. Monomer şurubu, alüminyum reaktörlerde azot atmosferinde, yaklaşık 80 °C'de 50 saat tutulur. Böylelikle monomerin yaklaşık % 30'u polimere dönüşür. Buradan çıkan karışım, sıcaklığı 100-200 °C aralığında değişen (sıcaklığı yukarıdan aşağı doğru artan) bir kolon reaktöre gönderilir. Kolonun alıkonma süresi yaklaşık 30 saattir. Alttan çıkan ürün bir ekstruderde granüle edilir. Bu prosesle granüle, saydam ve fiziksel özellikleri düzgün polistiren üretilabilmektedir. Sürekli kütle polimerizasyonunda, kesikli yöntemle göre sıcaklık kontrolü çok daha kolaydır ve molekül ağırlığı dağılımı dar ürünler elde edilir. Ancak kullanılan cihazlar daha karmaşık ve pahalıdır.

Radikal polimerizasyonlarında kütle polimerizasyonunu denetlemek güçtür. Çünkü bu tür polimerizasyonlar oldukça ekzotermik olduğu gibi, aktifleşme enerjileri de büyüktür. Ayrıca, birçok sistemde kendini gösteren jel olayı ısı değişimini güçleştirir. Öte yandan kütle polimerizasyonları sıcaklığın dikkatle denetlenmesini gerektirir. Düşük dönüşümlerde bile viskozitenin artması, karıştırmayı güçleştireceği için sıcaklık denetimi kolay değildir. Kütle (blok) içinde oluşan yerel sıcak noktalarda, polimerik ürünün rengi koyulaşır ve degradasyon belirir. Polimere zincir transferi nedeniyle molekül ağırlığı dağılımı genişler. Polimerizasyonda özivme denetlenemezse patlamalar olabilir. Bu nedenle, kütle polimerizasyonu yöntemini radikal zincir reaksiyonlarında



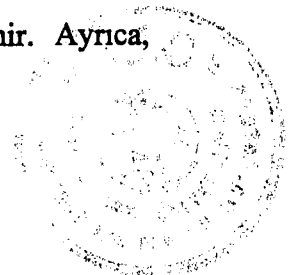
kullanmak için çok dikkatli olmak gerekir. Radikal kütle polimerizasyonlarında aktifleşme enerjisi yüksek olduğu için (belirtilen başlatıcılar için yaklaşık 30 kcal/mol) polimerizasyon sıcaklığına bağlıdır.

İyonik kütle polimerizasyonlarında başlama reaksiyonunun aktifleşme enerjisi küçüktür (4-10 kcal/mol). Polimerizasyon hızı sıcaklığa fazla bağlı değildir. Birçok durumda, iyonik polimerizasyonlar -50°C 'nin altında bile patlamaya yol açacak biçimde hızlı ilerler. Vinil bileşiklerinin iyonik kütle polimerizasyonunda, radikal polimerizasyonun tersine başlama reaksiyonunun aktivasyon enerjisi düşüktür. Bu nedenle polimerizasyon hızı sıcaklığa çok az bağlıdır. Zincir sonlanması reaksiyonlarına, ortamdaki safsızlık yada sonlandırıcı olarak katılan maddeler yol açar. Bu nedenle, iyonik kütle polimerizasyonlarının denetlenmesi radikal polimerizasyonlarından da güçtür. Anyonik ve katyonik polimerizasyonlarda düşük sıcaklıklarda çalışılır. Endüstride ise iyonik kütle polimerizasyonları, genellikle 1,3-butadien'in veya α -metilstiren'in anyonik polimerizasyonunda olduğu gibi, yavaş reaksiyonlar için yapılır.

2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyon, yığın proseste ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorunluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Polimerizasyon gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir.

Bu tür prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca, bu yöntemde ölü polimere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak, çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir. Ayrıca,



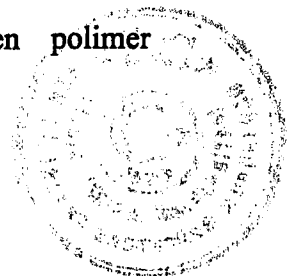
çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır. Alçak yoğunluk polietilen (LDPE) üretimi homojen fazlı çözelti polimerizasyonuna örnek olarak verilebilir. Başlatıcı olarak oksijen ilave edilmiş etilen, yüksek basınç (2000-3000 atm) ve sıcaklıkta (200 °C) bir boru reaktörde (yaklaşık 5 mm çapında 20-25 m boyunda) polimerleştirilmektedir. Burada, etilen dönüşüm oranı % 10-20 civarında tutulur, dolayısıyla dönüşmeyen etilen seyreltici görevi görür. Böylece, hem ısı transferi kolaylaşır hem de molekül ağırlığı kontrol edilebilir. Yüksek yoğunluk polietilen (HDPE) üretimi heterojen fazlı çözelti polimerizasyonuna örnektir. Burada HDPE üretimi sabit yataklı bir kolonda yürütülmektedir. Kolon katalizör (başlatıcı) ile doldurulmuştur. Etilen kolondan bir inert seyreltici (izooktan) ile birlikte geçirilir. Dönüşüm yüksektir. Seyrelticinin büyük bir kısmı geri döndürülerek, tekrar tekrar kullanılır. Günümüzde, sabit yatak yerine akışkan yatak kullanan bu tür prosesler doğrusal polietilen üretiminde yaygın olarak uygulanmaktadır.

Poliakrilonitril (PAN), Polivinilasetat (PVAc), Poliakrilikasit (PAA) ve Polivinilpirolidon (PVP) üretimleri, sulu çözeltilerde yürütülen çözelti polimerizasyonuna tipik örneklerdir. Örneğin PAN eldesi için akrilonitril suda çözülür, persülfat gibi suda çözünen başlatıcılar ilave edilir, karışım yaklaşık 80 °C'ye ısıtılır, oluşan polimer çöker ve işlem sonunda kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılır.

2.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Polar olmayan birçok monomerin polimerizasyonunda, sulu bir dispersiyonda yapılan polimerizasyon, blok ve çözelti polimerizasyonlarının önemli sakıncalarını önler.

Süspansiyon polimerizasyonu ("boncuk" veya "tane" polimerizasyonu da denir), günümüzde birçok önemli polimerin, yüksek kapasitelerle üretiminde kullanılmaktadır. Endüstriyel boyutlarda süspansiyon polimerizasyonu ile ilk üretilen polimer



polivinilkloroasetattır. Günümüzde akrilik ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, vinilidin klorür, tetrafloroetilen, klorotrifloroetilen ve daha birçok doymamış monomer bu prosesle polimerleştirilmektedir.

Bu proseste monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon stabilizatörleri ve emülgatörlerle süspansiyonun kararlılığı desteklenir. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Bu proseste, sistem parametrelerinin ayarlanmasıyla 10 μ 'dan 10 mm'ye kadar istenilen boyda polimer taneciklerinin eldesi gerçekleştirilebilmektedir.

Başka bir deyişle, süspansiyon prosesi uygun bir ortam içinde yürütülen kütle polimerizasyonudur.

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon başlatıcısı monomer damlalarında çözünür ve ısıtılınca diğerlerinden bağımsız olarak polimerleşir. Her monomer damlası küçük bir blok polimerizasyon sistemini andırır. Bu damlalarda blok polimerizasyon kinetiği geçerlidir ve reaksiyon hızı kütle polimerizasyonuna göre daha hızlıdır. Sonlanma ve zincir transferi yavaş olduğundan, daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşılır. Blok prosese göre bu prosesin en önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün mükemmel olmasıdır. Ayrıca, dağıtma ortamı olarak kullanılan su ucuzdur ve suyun yanma, patlama ve toksisite gibi yan etkileri yoktur.

Kütle polimerizasyonuna göre dezavantajları ise, sürekli karıştırma gerektirmesi ve süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren



yardımcı işlemler içermesidir. Ayrıca, yüzeyine adsorbe olan stabilizatörler ve diğer katkı maddeleri nedeniyle ürün kirlenmektedir.

Süspansiyon proseslerinin, emülsiyon proseslerine göre önemli avantajlarından biri, bu yöntemde ürün tanecik boyunun çok daha kolay ayarlanabilmesi ve istenilen boyda ve dar tane boyutu dağılımında ürün elde edilebilmesidir. Ayrıca, bu yöntemde katkı maddelerinin neden olduğu kirlenme emülsiyon polimerizasyonuna göre daha azdır ve ürün bağıl olarak daha ucuz ve basit ayırma ve saflaştırma işlemlerinden sonra piyasaya sunulabilmektedir.

2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu gibi bu polimerizasyon da genellikle sulu ortamda yürütülen bir prosestir. Emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili ilk patent 1909 yılında Bayer firması tarafından Almanya'da alınmıştır. Endüstriyel boyuttaki üretim 1940'lı yıllarda stiren-butadien kauçuğu (SBR) üretimi ile önem kazanmıştır. Günümüzde, SBR kauçuğu yanı sıra, poliakrilat ve metakrilatlar, polivinil asetat, polivinilklorür gibi çeşitli radikal polimerizasyon ürünleri bu prosesle üretilen polimerlere örnektir.

Emülsiyon polimerizasyonu uzun yıllar süspansiyon polimerizasyonu ile karıştırılmıştır. Ancak, emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması çok daha karışık ve farklıdır. Polimer oluşum mekanizmaları arasındaki bu önemli farkın yanı sıra emülsiyon ve süspansiyon prosesleri ürün özellikleri yönünden de birbirinden ayrılabilir. Süspansiyon prosesinde elde edilen ürün partikül boyutu 10 μ ile 10 mm aralığında olmasına karşın, emülsiyon polimerizasyonunda 0.05-5 μ boyutlarında, çok daha küçük polimer partikülleri elde edilir. Ayrıca, emülsiyon polimerizasyonunda sonuç ürün bir sentetik lateks, başka bir ifadeyle, polimer partiküllerinin sulu ortamdaki kararlı bir emülsiyonu şeklindedir.



Emülsiyon polimerizasyonunun yığın, çözelti ve süspansiyon proseslerine göre önemli avantajları şunlardır :

- Diğer proseslerin hemen hepsinde, genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin (ortalama molekül ağırlığının) azaldığı bilinmektedir. Oysa emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkabilmektedir.
- Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük ($0-80^{\circ}\text{C}$) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Diğer yöntemlere göre ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi ve ürün transferi (pompalanması) oldukça kolaydır.
- Sürekli üretim kolaydır.
- Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkanı sağlar.
- Birçok uygulamada ürün, sentetik lateks doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk, vb. bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.

Bu polimerizasyon prosesinin dezavantajları da vardır. Bu proseste, diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla kirlenme fazladır. Ayrıca, katı ürün isteniyorsa, emülsiyondan ürünün eldesi için uygulanacak ilave ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri prosesin maliyetini arttırır.

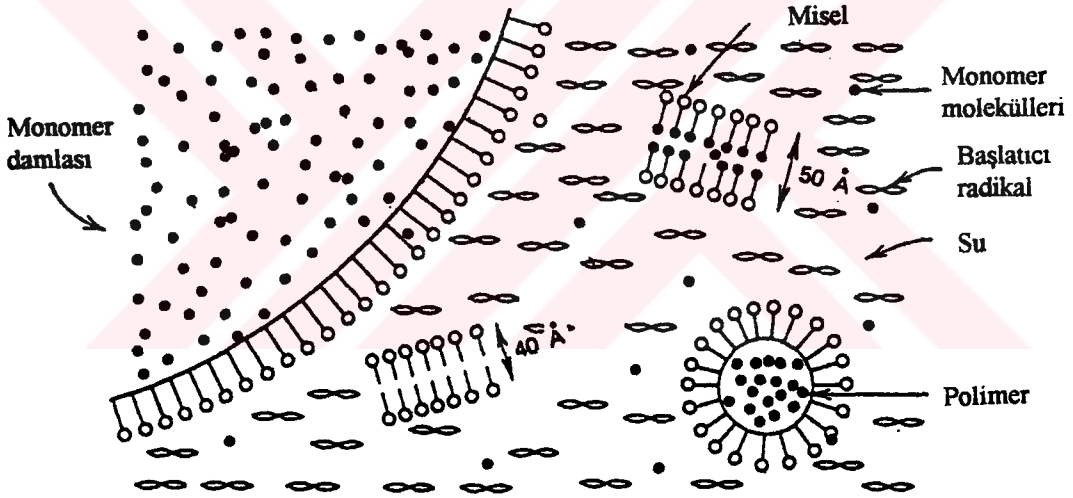
Emülsiyon polimerizasyon prosesinin mekanizmasını aydınlatmak üzere birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar arasında en çok ilgi gören Harkins modelidir. Bu teorik model, suda çözünürlüğü çok az olan ve polimeri monomerinde çözünen sistemler için deneysel bulgularla uyumlu sonuçlar vermektedir.

Bir emülsiyon polimerizasyonundaki en önemli husus emülsiyon yapıcı maddenin (emülgatör) seçimidir. Monomer ve daha sonra oluşacak polimer partiküllerin



kararlı emülsiyonunu sağlamak üzere kullanılan emülgatörler yüzey aktif maddelerdir ve moleküllerinin bir tarafı hidrofilik diğer tarafı hidrofobiktir. Bu moleküller sulu ortamda, hidrofobik monomer damlacıkların çevresine toplanarak, hidrofobik uçları monomer tarafına, hidrofilik uçları dış tarafa (su tarafına) olmak üzere yönelirler. Böylece, monomer-su arasındaki ara yüzeylere yerleşen bu ajanlar damlacıkların birbiriyle birleşmesini engeller ve kararlı emülsiyon oluştururlar.

Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonunda ikinci önemli görevleri, polimerizasyonun yürüyeceği miselleri oluşturmalarıdır. Emülgatörler sulu ortamda, ancak belli bir konsantrasyonun üzerinde bulundukları zaman misel oluştururlar. Bu konsantrasyona “kritik misel konsantrasyonu” (CMC) denir. Birçok emülsiyon polimerizasyonunda bu değerin altında polimerizasyonun oluşmadığı gözlenmiştir. Miseller küresel veya çubuk şeklinde yapılardır (Şekil 2.1) (Harkins, W.D. 1947).



Şekil 2.1. Misellerin Farklı Şekilleri ve Emülsiyon Polimerizasyonundaki Yapılar

Sulu ortamda emülgatör moleküllerinin hidrofobik uçları dış tarafa doğru yönelmiştir. Bir miselde yaklaşık 100 molekül bulunur. Misel çapı 50 Å civarında olup, kritik misel konsantrasyonunda 1 ml ortamda 10^{18} misel bulunur.

Monomerin varlığında bazı miseller hacimlerini iki kat kadar artırarak monomerle şişerler ve böylece polimerizasyonun yürümesi için gerçek ortamları oluştururlar. Bu durumda bulunan emülsiyon ortamı, sürekli karıştırılarak gerekli ısı ve



kütle transferi sağlanır. Ortamın ısıtılmasıyla sulu fazda oluşan radikaller monomer taşıyan miseller içine difüze olur ve polimerleşmeyi başlatırlar. Bu miseller içinde, polimerleşmeyle eksilen monomer molekülleri yerine, monomer depoları olarak adlandırılabilen monomer damlacıklarından yeni monomer molekülleri gelir. Böylece aktif misel büyür, yüzeyi artar. Büyüyen aktif miseller, kararlılıklarını devam ettirebilmek için ortamdaki serbest veya aktif olmayan misellerden emülgatör molekülleri yakalarlar. Bu nedenle, % 10-20 polimerizasyonda kritik misel konsantrasyonunun altına inilir. Bundan sonra artık yalnızca büyüyen misellere monomer transferi ve bunun polimerizasyonu söz konusudur. Polimerizasyon, ortamdaki sayıları yaklaşık 10^{15} partikül/ml olan aktif miseller içinde, dönüşüm % 100 olana kadar devam eder.

2.3. POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIKLARI VE TAYİN YÖNTEMLERİ

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı 5.000-10.000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu değerlerin üstünde, polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar. Çok yüksek molekül ağırlığında ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme görülmez. Polimerin belirli bir amaçla uygulanmasında, optimum yararlı koşulların sağlandığı bir molekül ağırlığı bölgesi bulunabilir. Bu nedenle, pratik uygulamalarda polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının denetlenmesi gereklidir.

Basamaklı polimerizasyonlarda olsun, zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında olsun, polimer zincirinin uzunluğu tamamen rastgele olaylarla belirlenir. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarında zincir uzunluğu, büyümekte olan zincirlerin ucundaki reaktif gruplarla reaksiyon verecek öbür fonksiyonlu grupların yerel olarak sağlanması ile sınırlanır. Zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında ise zincir uzunluğu, zincirin



büyüme süreci içinde ikinci bir serbest radikalın yakınlarna difüzlenmesi ve onunla reaksiyon vermesine bağlıdır.

Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen ya da polidispersdir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimeri tam anlamı ile karakterize edebilmek için, ortalama molekül ağırlığı ile molekül ağırlığı dağılımını belirtmek gerekir.

Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. Polimerlerin molekül ağırlık ortalamaları molekül ağırlığının bulunmasına göre üç şekilde belirlenir.

Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ($\bar{M}_n$) : Donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. $\bar{M}_n$, bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam w ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur. Bu tanımlamaya göre, molekül ağırlığı sayı-ortalaması,

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum w_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \quad (2.21)$$

bağıntısı ile verilebilir. Burada ;

w : Ağırlık kesri

N_i : M_i molekül ağırlığındaki moleküllerin sayısı

X_i : M_i ağırlığındaki moleküllerin kesri'dir.



Molekül Ağırlığı Ağırlık-Ortalaması ($\bar{M}_w$) : Işık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{\sum c_i M_i}{c} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \quad (2.22)$$

bağıntıları ile verilir. Burada c_i ve w_i sırası ile M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonunu ve ağırlık kesrini, c ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonunu (birim hacimde gram olarak) gösterir.

Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması ($\bar{M}_v$) : Polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinin viskozitesi ölçülerek elde edilir. Bunun için polimerin değişik konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. Herbir çözeltide çözünen moleküllerin viskoziteye etkileri,

$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \text{ ya da } \frac{\eta}{\eta_o} - 1 \quad (2.23)$$

eşitliği ile belirlenir. Burada η_o ve η sırasıyla saf çözücü ve çözeltinin viskoziteleridir. Polimer çözeltisinin özellikleri çözünen polimer moleküllerinin etkileşmesi nedeniyle değişir. Fakat sonsuz seyreltik çözelti durumunda elde edilen sonuçlar onların birbiriyle etkileşmelerinden ziyade polimer moleküllerinin kendi özelliklerini yansıtır. Çözünün birim konsantrasyonu başına viskoziteye etkisi,

$$\left[(\eta / \eta_o) - 1 \right] / c \quad (2.24)$$

eşitliği ile gösterilebilir. Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin viskoziteye etkisi,



$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta / \eta_0 - 1}{c} \right] \quad (2.25)$$

şeklindedir. Burada, $[\eta]$ indirgenmiş (intrinsik) viskoziteyi gösterir. Herhangi bir çözücünde sentetik bir polimerin gerçek viskozitesi ile molekül ağırlığı arasındaki ilişki,

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (2.26)$$

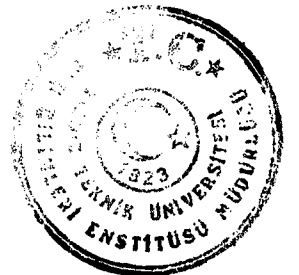
Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada eşitliğinden (Eşitlik 2.26) yararlanarak bulunur. Burada, M polimerin molekül ağırlığı ; K ve a çözücü ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Bu bağıntı kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı için,

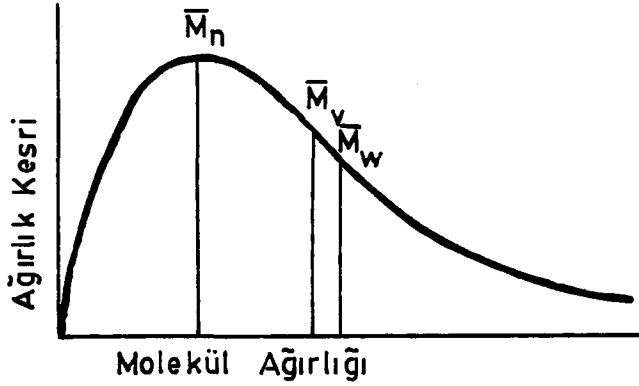
$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} \right] = \left[\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right]^{1/a} \quad (2.27)$$

eşitliği yazılır. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı ile viskozite ortalaması molekül ağırlığı $a = 1$ için birbirine eşittir. Molekül ağırlığı sayı-, viskozite-, ağırlık- ortalaması için yazılan bağıntılar dikkate alındığında, yüksek molekül ağırlıklı moleküller bu sıraya göre giderek önem kazanır. Heterojen (polidispers) bir polimer için,

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n \quad (2.28)$$

yazılabilir. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, çeşitli molekül ağırlığı ortalamaları arasındaki farklar büyür. Şekil 2.2'de tipik bir polimer örneği için molekül ağırlığı dağılımı eğrisi verilmiş ve ortalama molekül ağırlıklarının yaklaşık değerleri gösterilmiştir.





Şekil 2.2. Polidispers Bir Polimer İçin Molekül Ağırlığı Dağılımları

Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımını ifade etmek için *heterojenlik indisi* (H.I.) kullanılır.

$$H.I. = \bar{M}_w / \bar{M}_n \quad (2.29)$$

H.I. dağılım eğrisinin genişliğini belirler. Monodispers polimerler için H.I. 1'e eşittir. Ancak bu tür monodispers polimerik yapılara sentetik olarak ulaşılamaz. Hemen bütün yapay polimerik maddelerde H.I. değeri, birden büyük olup heterojenliğin büyümesi ile gittikçe artan değerler alır. Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde H.I. 2-5, geniş dağılımlarda 5-100 arasında değişir.

Molekül ağırlığı dağılımının bulunması için çöktürme, santrifüjleme, ultrafiltrasyon, ekstraksiyon, çözücü buharlaştırma, büyüklükçe ayırma kromatografisi (GPC) gibi yöntemler kullanılır. Polimerik maddeyi karakterize etmek için çoğu kez ortalama molekül ağırlıkları ve H.I. yetmez. Molekül ağırlığı dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir. Bu amaçla çeşitli fraksiyonlandırma yöntemleri kullanılabilir.



BÖLÜM 3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

3.1. GENEL BİLGİ

Emülsiyon polimerizasyonu, suda çözünmeyen bir monomerin su içinde emülsiyon halinde dağıtılarak polimerleştirilmesidir. Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin özsu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemidir.

Emülsiyon prosesinin, emülsiyon yapıcı (emülgatör) olarak reaksiyon ortamına katılan maddenin yarattığı sakınca dışında, diğer polimerizasyon proseslerine göre belirgin bazı üstünlükleri vardır. Öncelikle emülsiyon prosesi kolay denetlenir, polimerizasyon ısısı ortamdan rahatlıkla alınabilir. Blok (kütle) ve çözelti polimerizasyonlarına göre ortamın viskozitesi oldukça düşüktür. Emülsiyon polimerizasyonundan elde edilen ürünler (lateks), bir başka ayırma işlemi yapılmaksızın ya doğrudan doğruya ya da karıştırma (blend) yapıldıktan sonra kullanılabilir. Örneğin kaplama, boya, cila uygulamalarında kullanılan polimer dispersiyonları, poli(vinilasetat), poli(vinilpropionat), poli(akrilik esterler) vb. ek bir işleme gerek olmaksızın direkt olarak uygulanabilir.

Reaksiyon kinetiği açısından; diğer polimerizasyon yöntemlerinde, polimerizasyon hızının artması ile elde edilen polimerin molekül ağırlığı azalır. Emülsiyon polimerizasyonunda ise, polimerizasyon hızı azalmadan da yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek mümkündür.

Emülsiyon polimerizasyonu ile diğer polimerizasyon yöntemlerinin ayrıntılı bir özeti ve karşılaştırması Tablo 3.1’de verilmiştir.



Tablo 3.1. Polimerizasyon Yöntemlerinin Karakteristikleri

Metod	Ortam	Başlatıcı yada Katalizör	Monomer Konsantras yonu	Polimerizas- yon Sıcaklık Kontrolü	Polimerizas- yon Hızı	Polimerizas- yon Derecesi	Çözelti Viskozitesi	Özellikler
Kütle	-	Yağ-çözünür	-	Zor	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Alevlenmeme
Çözelti	Organik çözücü	Yağ-çözünür	Düşük	Kolay	Düşük	Düşük	Biraz yüksek	Alevlenmeme
	Su	Su-çözünür	Düşük	Kolay	Düşük	Yüksek	Yüksek	
Emülsiyon	Organik çözücü	Yağ-çözünür	Yüksek	Çok kolay	Yüksek	Yüksek	Düşük	Polimerizasyonun yeri küçük; partikül boyutu < 1 μ
	Su	Su-çözünür	Yüksek	Çok kolay	Yüksek	Yüksek	Düşük	
Süspansiyon	Su	Yağ-çözünür	Yüksek	Çok kolay	Yüksek	Yüksek	Düşük	Gerçekten küçük yer; partikül boyutu > 1 μ



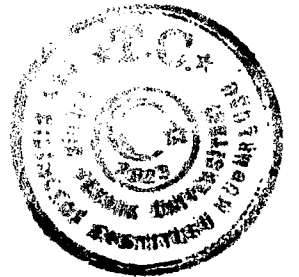
3.2. EMÜLSİYON POLİMERİZASYON TÜRLERİ

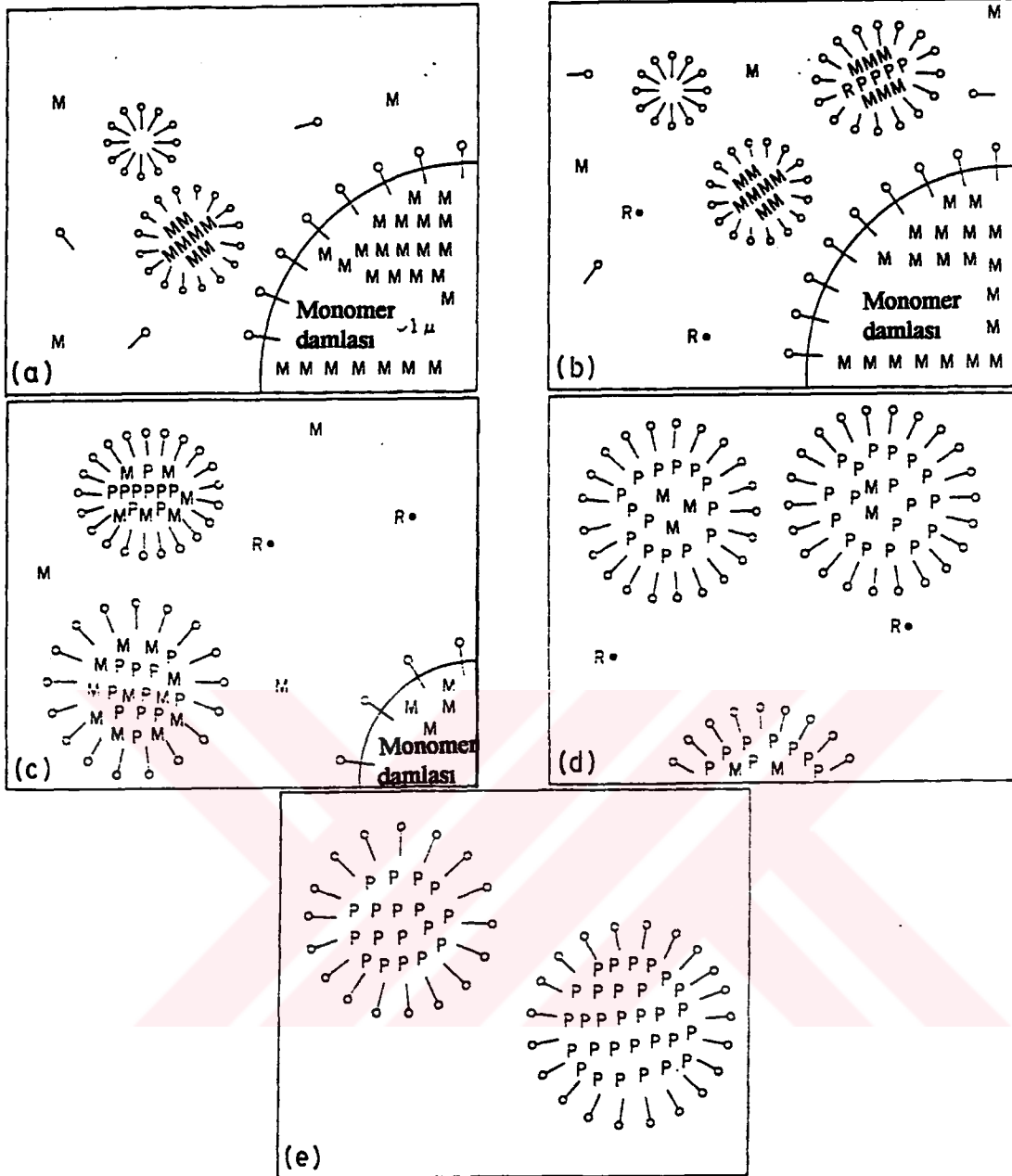
Emülsiyon polimerizasyonu gerek reaksiyon ortamı ve gerekse reaksiyon kinetiği açısından başlıca 3 şekilde olabilir; klasik emülsiyon polimerizasyonu, ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu ve emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu.

3.2.1. Klasik Emülsiyon Polimerizasyonu

Hem klasik hemde ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu ; polimer partiküllerinin kolloidal bir solünü verecek bir serbest radikal başlatıcıyla polimerizasyon tarafından izlenen sürekli bir ortam içindeki dağılabilir bir monomerin emülsiyonlaşmasından meydana gelir (VanderHoff,J.W. 1985). Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dağılma fazı) olarak genellikle su (inverse emülsiyon polimerizasyonda organik bir çözücü) kullanılır. Monomer veya monomer karışımı emülgatör yardımı ile bu ortamda dağılmıştır. Yüzey aktif madde olan emülgatör, hidrofil ve hidrofob gruplar içerir.

Klasik emülsiyon polimerizasyonu sisteminde ; sürekli faz olarak su, suyun içinde monomer yada monomer karışımı, emülgatör ve stabilizatör, başlatıcı ve daha az önemli olarak da zincir transfer ajanı, tampon ve bazen de çekirdek bir lateks bulunur. Tamponlar emülsiyon polimerizasyonunda pH düzeyini kontrol etmek için kullanılır. Karışımın pH'ı, su ve partikül fazı arasındaki hidrokinon gibi çeşitli safsızlıkların bir kısmını etkileyebilir. Sonuçta partikül boyutunu, molekül ağırlığını ve polimerizasyon hızını etkiler. Emülsiyon polimerizasyonunda daha çok karbonatlar, fosfatlar ve asetatlar tampon olarak kullanılır. pH'ı düşük tutabilmek için NaHCO_3 tamponu da kullanılabilir. Emülsiyon polimerizasyonu reaksiyonunun ürünü, polimer partiküllerinin yada polimer-çözücü damlalarının kolloidal bir dağılımı (dispersiyon) dır. Bu polimer partiküllerinin yada damlalarının boyutu, 10 nm'den küçük veya birkaç μm den biraz büyük olabilir. İdeal bir emülsiyon polimerizasyonu için reaksiyon aşamaları Şekil 3.1'de gösterilmiştir. 50-100 μm 'den büyük partiküller özel tekniklerle üretilir (Enc. Poly.Sci .Eng. 1986)





Şekil 3.1. Emülsiyon Polimerizasyonunun Aşamaları

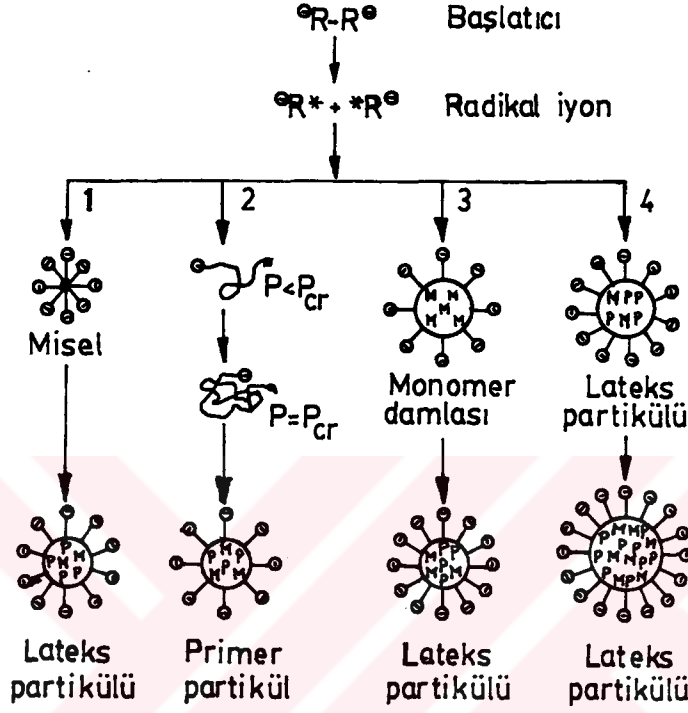
- Başlamadan önce
- Başlamadan kısa bir süre sonra -Polimerizasyonun 1. aşaması-
- Bütün misellerin tükenişi -Polimerizasyonun 2. aşaması-
- Monomer damlalarının ortadan kalkması -Polimerizasyonun 3. aşaması-
- Polimerizasyonun sonu

—O : emülgatör molekülü ; M : monomer molekülü ; P : polimer ;

R : serbest radikal



Emülsiyon polimerizasyonu boyunca partikül oluşumu için mümkün olan radikal reaksiyonlar Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Emülsiyon Polimerizasyonunda Olası Radikal Reaksiyonlar

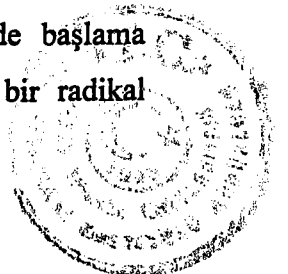
Polimer partikül oluşması için önerilmiş olan mekanizmalar partikül çekirdeklerinin oluştuğu yere göre dört kısma ayrılabilir (VanderHoff, J.W. 1985) :

- 1) Monomer-şişmiş (swollen) miseller
- 2) Adsorplanmış emülgatör tabakası
- 3) Sulu faz
- 4) Monomer damlaları

Misellerin içinde başlama mekanizmasına göre, sulu fazda oluşan radikaller monomer-şişmiş radikallere girerler ve bir monomer şişmiş polimer partikülü oluşturarak polimerizasyonu başlatırlar, yani polimerizasyon misellerin içinde ilerler. Her 100-1000 miselden sadece biri bir radikal yakalar ve bir polimer partikülü olur.

Diğerleri, sahip oldukları monomer ve emülgatörlerini bir radikal yakalamış olan komşu misellere bırakırlar. Misel içinde başlama için, emülgatör konsantrasyonu CMC'nu aşmalıdır. CMC'nda miseller oluştuğuna göre, bu konsantrasyondan daha yüksek konsantrasyonlarda, daha fazla misel oluşur ve CMC'dan daha düşük konsantrasyonlarda misel bulunmaz. Partikül çekirdeklenme aşaması, misellerin kaybolmasıyla biter. İlk polimer partikülünün oluşumuyla partikül büyüme aşaması başlar ve misellerin kaybolmasından sonra tek aşama haline gelir. Partikül çekirdeklenmesi polimerizasyon yolu boyunca devam eder. Ancak çöken oligomerik radikaller yakalanarak, primer ve misel oluşumunu tamamlamış partiküller toplanarak partikül çekirdeklenmesi azaltılır. Partikül çekirdeklenme aşamasının sürekliliği miseller içinde ve sulu faz içinde başlama mekanizmalarını ayırt etmede en önemli noktadır. Miseller için de başlama mekanizması sadece suda sınırlı miktarda çözünür monomerlere ve sulu faz içinde başlama mekanizması ise suda çözünürlüğü yüksek olan monomerlere uygulanır (VanderHoff, J.W. 1985). Monomer damlaları, monomerleri sulu faz vasıtasıyla difüzyon ile misellere ve polimer partiküllerine veren bir depo gibi davranır. Monomer damlaları içine doğru radikal girişi, nispeten küçük yüzey alanlarından dolayı, önemli ölçüde gerçekleşmez.

Adsorplanmış emülgatör tabakası içinde başlama mekanizmasına göre ; partikül çekirdeklenmesi ister misellerin ister polimer partiküllerinin veya emülsiyon damlalarının içinde olsun adsorplanmış monomer tabakası içinde gerçekleşir. Kavram olarak bu mekanizma “misel içinde başlama” mekanizmasıyla, eşitlikler bir dereceye kadar farklı olmasına rağmen, benzerdir. Sulu faz içinde meydana gelen ve bir adsorbe olmuş emülgatör tabakasına difüzlenen bir radikalın polimerizasyonunun bir misel, polimer partikülü veya bir monomer damlası içinde olması aynı derecede olasıdır. Bununla birlikte, bunlardan birine bir radikal girme olasılığı, relatif yüzey alanlarına bağlıdır. Reaksiyonun başlangıcında, misellerin yüzey alanı emülsiyon damlalarınınkinden daha büyüktür ve dolayısıyla radikallerin monomer damlalarını dışarıda bırakarak misellere girmeleri olasıdır. Yüzey alanlarına göre öncelikle oluşan polimer partikülleri, radikaller için misellerle yarışır. Misel içinde başlama durumunda, eğer monomer şişmiş miseller monomer ve emülgatörünü bir radikal



yakalamış olan komşu misellere bırakmak üzere hızlı bir şekilde dağılmışlarsa, partikül çekirdeklenme aşaması partikül büyüme aşamasına az bağlı olacaktır. Bu şekilde ; emülgatörün ilk denge bozulduktan sonra yeni bir adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaştığı hız, lateksin monodispers olup olmayacağını belirler. Yüksek radikal oluşum hızları monodispers latekslerin hazırlanmasını kolaylaştırır gibi görünür; bununla birlikte monodispers lateksler oda sıcaklığından 90°C'nin üzerine kadar değişen sıcaklıklarda persülfat başlatıcı kullanılarak hazırlanabilir. Burada önemli olan emülgatör seçimidir. Bazı emülgatörler sadece CMC'nun altındaki konsantrasyonlarda, bazen yüksek radikal oluşum hızlarıyla kombine olarak, monodispers lateksler verirler. Diğer emülgatörler CMC'nun hem altında hem üstünde monodispers lateksler verirler. Aradaki fark büyük olasılıkla adsorpsiyon dinamiğinde, yani adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşma hızı'ndadır.

Sulu faz içinde başlama mekanizmasına göre, sulu faz içinde meydana gelen oligomerik radikallere çözünürlükleri aşıncaya kadar monomer birimleri katılır ve çöker. Çökmüş oligomerik radikaller primer partiküller için monomer ve emülgatör adsorplayan küresel partiküller oluştururlar. Bu primer partiküller ortamda var olan partiküllerle veya diğer primer partiküllerle kalırlar veya kümeleşirler. Bu sistemde emülgatörün ana fonksiyonu sulu fazda çökelen partikülleri stabilize etmektir. Bu mekanizma genellikle su içinde, kayda değer bir çözünürlüğü olan monomerlere (VAc, MMA gibi) uygulanır. VAc monomerinde partikül çekirdeklenmesinin sulu faz içinde başlamasıyla ilerlediği düşünülür. Aslında, sulu faz içinde başlama stiren gibi suda sınırlı çözünen monomerler için önerilmiştir. Ancak birçok monomer için en uygun mekanizma budur. VAc ve MMA için, sulu faz içinde polimerizasyonun ilk polimer partikülü sonlanmadan çökme ile sonlanacağı tartışılabilir ; polimerik radikalın küresel bir yapıda olduğu varsayılır ve sulu fazdan monomer adsorblar. Böylece oluşan polimer molekülünün boyutu, yüksek monomer konsantrasyonu ve düşük sonlanma olasılığı yüzünden sonlanma olmasından önce artar. Monomer absorpsiyonu partikül boyutunu artırır ve yüzey yükünü azaltır. Primer polimer partikülünün sulu fazdan çökmesi, olgun partiküllerle olduğu gibi diğer polimer partikülleri ile topaklanmaya daha meyilli hale getirerek stabilitesini düşürür ve daha yüksek monomer içerdiğinden dolayı

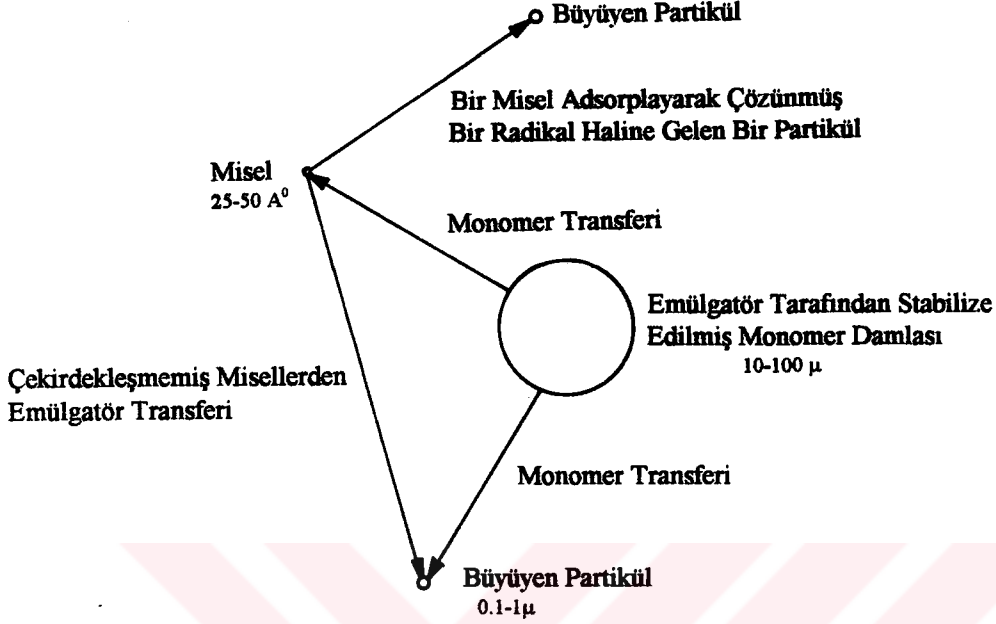


polimerizasyon hızını artırır. Bu çökmenin olup olmayacağı büyüyen polimer radikalini çözecek emülgatörün yeterliliğine bağlıdır. PVAc'ın emülgatör çözeltileri tarafından çözüldüğü iyi bilinmektedir ve polimerizasyonun başlangıcında mevcut olan yüksek emülgatör-polimer oranı polimerin çözülmesini kolaylaştırır. Sulu faz içinde başlama ile bir monodispers lateks üretmek için, reaksiyonda erken oluşmuş primer partiküller sonradan oluşan tüm primer radikalleri yakalayacak çekirdek gibi davranmalıdırlar ve bu çekirdekler polimerizasyonun sonuna kadar topaklanmadan büyümeli, dolayısıyla emülgatör bu başlangıç çekirdeklerini stabilize etmek için yeterince hızlı adsorbe olmalı, ancak reaksiyonda daha sonra oluşan primer partikülleri stabilize edecek kadar hızlı olmamalıdır. Bu durum emülgatör konsantrasyonu nispeten düşük olduğunda geçerlidir ve lateks partiküllerini nispeten düşük monomer-su oranlarında stabilize etmek için persülfat başlatıcılar tarafından oluşturulan sülfat son grupları genellikle yeterlidir. Primer partiküllerin artan sayıdaki topaklanması (flocculation), genellikle sadece birkaç primer partikülle stabilize için gereken kritik değere ulaşılan kadar, devamlı olarak yüzey yükünü arttıracaktır. Böylece polimerizasyonun ilk aşamalarında oluşan bu partikül çekirdekleri sonradan oluşan kritik altı yüzey yükü ile bütün primer partikülleri yakalamak için çekirdek gibi kalır, böylelikle sonuçta da son partikül boyut dağılımı monodispers olur(VanderHoff, J.W. 1985).

Monomer damlaları içinde polimerizasyon, emülsiyon damlalarının boyutu azaldığında çok daha önemli hale gelir. Nispeten büyük monomer damlaları (genellikle 2-5 μm çapında) ; sulu fazdan radikal yakalamak ve dolayısıyla monomerin sulu faz vasıtasıyla polimerize olan oligomerik radikallere, misellere yada polimer partiküllerine difüzyonu için bir hazne gibi hizmet etmek için, çok küçük bir yüzey alanına sahiptirler. İyonik emülgatör-yağ alkol karışımlarının daha sonra da iyonik emülgatör-alkan karışımlarının kullanımı, partikül çekirdeklenme mekanizması gibi sulu fazda ve misellerde başlama ile 0.1-0.2 μm boyutunda stiren monomer damlalarının hazırlanmasına olanak verir. Bu “miniemülsiyonlar” ın oluşum mekanizması su içindeki yağlı alkollerin yada alkanların çok düşük çözünürlüğüne veya iyonik emülgatörler ve



yağlı alkoller arasındaki kristalin komplekslerin oluşumuna bağlanmaktadır. Bu mekanizma sadece özel sistemlere özgüdür (VanderHoff , J.W.).



Şekil 3.3. Partikül, Damla Ve Misellerin İlişkileri

Emülgatör moleküllerinin büyük bir kısmı misel (küçük kolloidal tanecikler) oluşturmak üzere toplanır. Daha az bir miktarı ise suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülgatör molekülleri ile miseller arasında dinamik bir denge vardır (Şekil 3.3). Işık saçılması ile yapılan çalışmalar kolloidal misellerin çubuk şeklinde olduğunu göstermiştir. Her misel 50-100 emülgatör molekülünden oluşur. Bu miseller, 1000-3000 Å⁰ uzunluğunda yaklaşık iki emülgatör molekülü çapındadır. Miseli oluşturan bu moleküller ; hidrofilik kısımları (iyonik uçları) suya, hidrofobik (hidrokarbon kuyrukları) kısımları ise miselin içine doğru yönelmiş şekilde yerleşmişlerdir. Misellerin sayısı ve büyüklüğü, kullanılan monomer ile emülgatör miktarına bağlıdır. Monomere göre emülgatör miktarı arttırılırsa, daha küçük boyutlu ancak daha fazla sayıda misel oluşur. Başka bir ifadeyle misellerin yüzey alanı artar (Baysal , B. 1994).

Emülsiyon polimerizasyonunda üç tip proses uygulanabilir :

- 1) Bütün maddelerin polimerizasyonun yapıldığı reaktöre eklendiği ve karışımın karıştırılarak polimerizasyon sıcaklığına ısıtıldığı *kesikli proses*
- 2) İçinde düzenli olarak yada önceden emülsiyonlaştırılmış monomerlerin (bazen başlatıcı ve emülgatörün) sürekli olarak yada artarak polimerizasyon sıcaklığında reaksiyon karışımına eklendiği *yarı-kesikli yada yarı-sürekli proses*
- 3) Bütün maddelerin polimerizasyon sisteminin bir kısmına sürekli olarak eklendiği ve kısmen yada tamamen dönüşümü lateksin başka bir kısımdan sürekli olarak alındığı *sürekli proses*

Polimerizasyon sistemi ; sürekli karıştırılmalı tank reaktör (CSTR), bir seri CSTR, loop yada boru reaktör sistemlerinden herhangi biri yada kombinasyonundan oluşabilir (VanderHoff, J.W. 1985). Ancak loop reaktörler son yıllarda geliştirilmiş ve bu reaktör için ayrıntılı çalışmalar devam etmektedir (Warson, H. 1983 ; Geddes, K. 1983 ; Enc. Poly. Sci. Eng. 1986 ; Bataille, P. et al. 1989 ; Geddes, K. R. 1989 ; Poehlein, G. W. 1993 ; Abad, C. et al. 1994).

3.2.2. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu ; bir emülgatör (yağda-su ya da suda yağ) kullanılarak sürekli bir su ortamı içinde suyla karışabilen bir monomerin emülsiyonlaşması ile suda mikroskobik polimer partiküllerinin kolloidal dağılımının elde edilmesi için suda yada yağda çözünen bir başlatıcı kullanılarak polimerizasyonundan oluşur. Ters emülsiyon polimerizasyonunda ise genellikle, sulu çözelti içinde hidrofilik (suyu seven) bir monomer yağ-su emülgatörü ile emülsiyonlaştırılır ve yağ içinde submikroskobik su-şişmiş (water-swollen) polimer partikülleri, kolloidal bir dağılımı elde etmek için suda yada yağda çözünen başlatıcı ile reaksiyona girerek polimerleşir. Ters emülsiyon polimerizasyonunun bir amacı suda çözünür polimerler üzerine emülsiyon polimerizasyon kinetiğini uygulamak (yüksek molekül ağırlığıyla birlikte yüksek polimerizasyon hızını sağlamak), diğeri ise lateksin tersine çevrilmesi (inversion) ile su-şişmiş polimer partiküllerini sulu faza hızlı transfer

etmektedir (VanderHoff, J.W. 1985). Elde edilen ürün ; çok küçük polimer partiküllerinden oluşan, suyla şişen ve sürekli yağ fazında asılı kalan bir “lateks” tir. Emülsiyeye olmuş monomer damlaları da çok küçüktür ve bazı lateks partikülleri için kaynak olarak kullanılırlar (bir tür miniemülsiyon polimerizasyonu). Ters emülsiyon polimerizasyonunda genel polimerizasyon hızı benzer çözelti polimerizasyonundan belirgin biçimde büyüktür. Bu gözlem, oluşan reaksiyonun sanıldığı gibi ters süspansiyon polimerizasyonu değil gerçek bir ters emülsiyon polimerizasyonu olduğunu kanıtlar. Yağda çözünen başlatıcılar aromatik sürekli fazlarla kullanıldığında kinetiği emülsiyon polimerizasyonuna benzer özellikler gösterir ; partiküllerin çekirdekleşme yeri ters misellerdir (Ullmann Enc.Ind.Chem., 1992). Ters emülsiyon polimerizasyonu özellikle akrilamid kümelerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu teknik poli(akrilamid) den başka suda çözünen diğer polimerlere ve kopolimerlere uygulanabilir (VanderHoff, J.W. 1985).

3.2.3. Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu

Bu yöntem uygun bazı monomerler için kullanılır. Emülsiyonun kararlılığı klasik emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı ve emülgatörün yüzey yükleri ile sağlanırken, bu tip polimerizasyonda sadece başlatıcının yüzey yükü ile sağlanır. Bu nedenle oluşan taneler klasik emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilenlerden daha büyüktür.

3.3.1. EMÜLSİYON POLİMERİZASYON TEORİLERİ

3.3.1. Harkins Teorisi (Modeli)

Emülsiyon polimerizasyonu kinetik çalışmalarında 1943’e kadar reaksiyonun olduğu yere yeterli önem verilmemiştir. 1945’de Harkins, polimer partikül çekirdeğinin oluşması için başlıca yerin sabun (emülgatör) miselleri olduğunu ve reaksiyonun oluşması için ;

- A) Polimer partiküllerinin başlatıldığı yer
- B) Polimerlerin oluşturulduğu yer



olmak üzere başlıca iki yer bulunduğunu belirtmiş (Harkins, W.D. 1945) ve bu fikrini sonraki yıllarda geliştirmiştir (Harkins, W.D. 1946, 1947).

Reaksiyonun oluştuğu iki tip yer vardır :

A) 1) İçerisinde çok küçük polimer partiküllerin başlatıldığı yer ; reaksiyonun başlangıcında polimer partikül çekirdeklerinin hepsi sabun miselinde yağ içinde çözünmüş monomerlerde oluşur. Böylece oluşan polimer molekülleri sabun miselinden sulu faza doğru büyürler, miseldeki sabun adsorplanır. Bu yer, başlangıç olarak monomerin % 5'i kadar sabun bulunduğunda yaklaşık olarak % 13-20 kadar ürün aktif hale gelecek şekilde durur.

2) Başlangıç için ikincil yer ; sabunun başlangıç miktarındaki azalmayla sulu fazda bu ikincil yer önemli hale gelir.

B) Hemen hemen tüm polimerin içinde oluşturulduğu yer ; Polimer partiküller : Bunlar monomer moleküllerini sulu fazdan çekerler ve böylece oluşan polimer-monomer partikülleri içindeki monomerler, partiküller daha fazla monomer çekerken, polimerizasyona uğrarlar. Yaklaşık olarak % 60 dönüşümde, tüm monomer polimer partikülleri tarafından absorplanır, polimerleşmeyen sadece polimer içinde çözünmüş olan monomerdir.

Teoriye göre başlangıç sabununun monomere oranı (S/M) ndaki bir artış misellerin relatif miktarını artırır ve dolayısıyla birim zamanda reaksiyonun başlangıcında oluşan polimer partikül çekirdeği sayısı artar. Bu durum üründe var olan polimer partikül sayısını ve dolayısıyla reaksiyon hızını arttırmalı ve partikül boyutlarını azaltmalıdır. Buna göre ; miselin kaynağı hidrokarbon zincirinin sudan uzaklaştırılması ile aynı anda ortaya çıkan serbest enerji azalmasıdır, misel oluşumu için kritik konsantrasyonun sabun molekülleri içindeki karbon sayısında her bir birimlik azalma için 2 kat arttığı bulunmuştur. Monomer emülsiyon damlacığının esas fonksiyonu polimer oluşumu için bir primer yer gibi hareket etmek değil, monomer partiküllerinin içinden sulu faza yayılacağı bir depo gibi çalışmaktır. Monomer sulu fazda sabun miselleri ve polimer partikülleri tarafından yakalanır ve bunların içinde polimerleşir.



Harkins polimerizasyonun oluştuğu başlıca b6lgenin mon6mer damlacıkları değil, dengelenmiş polimer partik6lleri olduğunu ileri s6rd6 ve deneysel verileri doğrulayan bir mekanizma oluşturdu. Harkins'e g6re ;

- 1) Sulu fazda başlatıcı serbest radikallere ayrılır ve bu radikaller misellere girerek polimer partik6llerine d6n6ř6r.
- 2) Bu polimer partik6lleri gelişir, sulu fazdan em6lgat6r ve monomer emer ve b6ylelikle polimer partik6llerinin sağlanması i6in monomer damlacıkları ve sabun miselleri ortadan kalkarlar.
- 3) Partik6l oluşumu, reaksiyona girmemiş b6t6n miseller kaybolunca biter, oluşan partik6ller de sadece monomerin hepsi ortadan kayboluncaya kadar b6y6rl6r.
- 4) Başlangı6 aşamasından sonra, polimer partik6llerinin başka bir serbest radikalın geliş reaksiyonu sonlandırmasına kadar geliştiği varsayılır. Partik6l daha sonra tekrar 3. radikal girinceye kadar b6y6r ve bu şekilde polimerizasyon devam eder.

Harkins teorisinin basit bir g6sterimi şekil 2.1 de g6sterilmiştir ve bu teori kantitatif teorilerin 6oğunda temel oluşturur (Mın , K.W. et.al. 1974).

3.3.2. Montroll Teorisi

1940'lı yıllarda ortaya 6ıkan bu teori g6n6m6zde sadece akademik olarak ilgi 6ekmektedir. 66nk6 temelini oluşturan mekanik model d6zg6n 6alışmamaktadır. Bununla beraber em6lsiyon polimerizasyonu olayına kantitatif hesaplama olanağı getiren ilk 6alışmalardan biri olması nedeniyle ilgi 6ekicidir. Bu teori stiren polimerizasyonu d6ř6n6lerek yapılmıştır.

Teoride reaksiyonun ana b6lgesi, monomer damlaları ve sulu faz arasındaki aray6zey olarak ele alınır. Bunun nedeni ; stiren polimerizasyonunda kullanılan kataliz6rlerin genelde stiren i6inde 66z6nmeyen inorganik tuzlar oluşu ve dolayısıyla reaksiyonun stiren k6recikler i6inde olmasının pek m6mk6n olmamasıdır. Eğer



reaksiyon bölgesi sulu fazda olsaydı, reaksiyon hızı toplam (yüzeyler arası) yüzeyden bağımsız olurdu.

Reaksiyon bölgesi su-stiren arayüzeyinde olduğu zaman stiren küreciğindeki hacim değişikliği küreciğin yüzey alanıyla doğru orantılıdır (Eşitlik 3.1).

$$\frac{dV}{dt} = -4\pi kr^2 \quad (3.1)$$

Burada k orantı sabitidir. Küre hacmi ;

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilir.

$$\frac{dr}{dt} = -k \quad (3.3)$$

eşitliği ile sonlanır ve yarıçap sabit hızla azalır.

Harkins, Vinograd ve arkadaşları (Blackley,D.C. 1975) tarafından bulunan sonuçlara dikkati çeker ve onların metodlarını kullanarak küreciğin yarıçapının azalma hızının zamana göre sabit olmadığını, ancak sürekli arttığını söyler.

Damla boyutunun başlangıç dağılımında monomer emülsiyonun yarıçap dağılımı bir tek maksimuma sahiptir. Sistem içindeki hareketliliğin sabit olduğu düşünülür ve bunun damla yarıçapının “unimodal” dağılımını korumak için yeterli olduğu varsayılır.

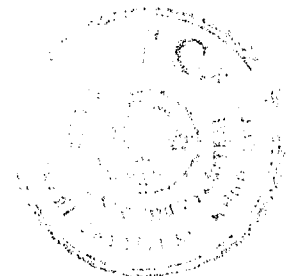
Montroll açısından başlıca sorun, stiren emülsiyon polimerizasyonunda görülen gecikme yada engellenme süreciydi. Aynı aşamada başlangıç monomer emülsiyonu,



damla boyutuyla doğru orantılıdır. Başlangıçtaki bu gecikmenin sulu faz ve monomer arasında dağılmış olan inhibitörün varlığından dolayı olduğu varsayılır. Sulu fazda çözünmüş olan inhibitör, başlatıcı veya kendisinin parçalanmış ürünlerinin etkisiyle aşamalı olarak yok edilir. monomer damlalarında kritik bir inhibitör konsantrasyonu olduğu ve bu değerin altında monomerin normal bir hızla polimerleştiği varsayılır. Montroll teorik olarak büyük bir damlanın yaptığı difüzyonun küçük bir damladan daha yavaş olduğunu gösterir. Bu durumda, emülsiyon sırasında küçük damlalar büyüklerden daha önce polimerize olurlar. Ayrıca her ikisi de aynı inhibitör konsantrasyonuna sahip olduklarında küçük ortalama çaplı damlalar büyük çaplı olanlara göre daha hızlı polimerizasyon sağlarlar. Bu nedenle polimerizasyon başlangıcında az sayıda küçük damla olması sebebiyle polimerizasyon derecesi başlangıçta çok az değişir. Polimerizasyon ilerledikçe daha büyük olan damlalar polimerizasyona uygun bir hale gelir. Böylelikle sadece daha çok sayıda monomer oluşmakla kalmaz, aynı zamanda bu monomerler artan bir hızla oluşur. Ayrıca, küçük damlalar polimerize oldukça emülgatör konsantrasyonunun arttığı ve büyük damlaların boyutlarının azaldığı varsayılır ; bu koşullar da polimerizasyonun normalde olması gerektiğinden daha erken oluşmasına neden olur. Tüm bu etkiler sonucu, damlaların reaktif hale gelinceye kadar kademeli olarak artan bir reaksiyon hızı vardır. Damlaların hepsi reaktif hale geldikten sonra hız artışı görülmez. Montroll'ün incelediği diğer bir konu ise damla boyut dağılımına emülgatör konsantrasyonunun etkisidir. Deneysel sonuçlar ışığında ortalama çapın emülgatör konsantrasyonu ile lineer olarak değiştiği görülür (Blackley,D.C. 1975).

3.3.3. Smith-Ewart Teorisi

1940'ların sonlarında Smith ve Ewart, Harkins'in fiziksel olarak ele aldığı bulguları kantitatif bir şekilde incelediler (Smith,W.V. et. al. 1948) ve o zamandan beri geliştirilen modeller Smith-Ewart'ın bulduğu -emülsiyon polimerizasyon kinetiği hakkındaki en çok kabul gören- temel teoremin değiştirilmiş hali ya da bu teoremin uzantıları oldu. Smith-Ewart'ın yaptığı orjinal çalışma sadece ; misellerin



kaybolmasından önceki başlangıcı açıklayan 1.Aralık ve 1.Aralık ve monomer damlacıklarının kaybolduğu aşama olan 2.Aralık'ları içermektedir.

Smith-Ewart teorisi şu şekilde özetlenebilir :

1.Aralık'ta bütün serbest radikallerin sulu fazda olduğu varsayılır. Smith-Ewart burada iki olasılığı göz önünde bulundurmuştur :

a) Bütün radikaller misellere girer ve yeni polimer partikülleri oluşturur. Bu durumda polimer partiküllerinin sayısı (birim hacim başına düşen) 1. aralığın sonunda Eşitlik 3.4 ile hesaplanır.

$$N = 0.53 \left(\frac{\rho_w}{\mu} \right)^{0.4} (E_0)^{0.6} \quad (3.4)$$

Burada,

N : Toplam partikül sayısı (mol cm^{-3} emülsiyon $^{-1}$)

ρ_w : Sulu fazda radikal üreme hızı ($2fk_d [I]_w V_w$) ($\text{mol saat}^{-1}\text{-cm}^{-3}\text{-emülsiyon}^{-1}$)

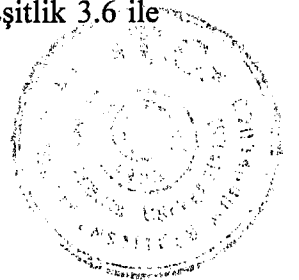
$\mu = (k_p/N_a)$: Hacimsel büyüme hızı ($\text{cm}^3 \text{ saat}^{-1}\text{-partikül}^{-1}$)

E_0 : Başlangıç emülgatör konsantrasyonu ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ emülsiyon $^{-1}$)

b) Radikallerin, her bir partikül çeşidinin dış yüzeyine bağlı olarak yarış halinde hem misellere hem de polimer partiküllerine girdikleri zaman sayıları Eşitlik 3.5 ile hesaplanır.

$$N = 0.37 \left(\frac{\rho_w}{\mu} \right)^{0.4} (E_0)^{0.6} \quad (3.5)$$

2.Aralık'ta Smith-Ewart polimer partiküllerinin sayısında, belli bir sayıda radikale sahip polimer partikül sayısında bir denge olduğunu gözlediler. Buna göre ; radikal giriş etkisi ile radikal desorpsiyon etkisi toplamı büyüyen zincirlerin karşılıklı olarak tamamlanmasına karşılıktı. Bu varsayımlarda polimerizasyon hızı Eşitlik 3.6 ile verilmiştir.



$$R_p = k_p [M]_p i N \quad (3.6)$$

Burada;

k_p = Polimer çoğalma hız sabiti ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{saat}^{-1}$)

$[M]_p$ = Polimer fazındaki monomer konsantrasyonu (mol cm^{-3} partikül $^{-1}$)

i = Her partiküldeki radikallerin ortalama sayısı (boyutsuz)

N = Partiküllerin toplam sayısı (mol cm^{-3} emülsiyon $^{-1}$)'dir.

Eşitlik 3.6 bazı limit durumlar için çözülerek basitleştirildi ki bunlardan en çok kullanılanı $i \cong \frac{1}{2}$ için stirenin emülsiyon polimerlerine uygulanan durumdur. Buna göre polimerizasyon hızı Eşitlik 3.7 deki şeklini almıştır.

$$R_p = k_p [M]_p N/2 \quad (3.7)$$

Burada ;

k_p = Polimer çoğalma hız sabiti ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{saat}^{-1}$)

$[M]_p$ = Polimer fazındaki monomer konsantrasyonu (mol cm^{-3} partikül $^{-1}$)

N = Partiküllerin toplam sayısı (mol cm^{-3} emülsiyon $^{-1}$) dir.

Smith-Ewart modelinde önemli olan bir kabul de bütün partiküllerin aynı boyuta sahip olduğu ve sabit bir hızla büyüdüklerinin düşünülmesidir.

Persülfatla başlatılmış polimerizasyonlar 40^0C ve 50^0C de Smith-Ewart 2.durum kinetiğini ($n = 0.5$) izlerler, ancak partikül içine tek radikal girişi ile uyumlu olarak yüksek sıcaklıklarda sapma gösterirler (VanderHoff,J.W. 1985).

3.3.4. Gardon Teorisi

Gardon şişmiş polimer partikülünde monomer konsantrasyonunun belirlenmesinin termodinamik teoriden yola çıkılarak yapılmasının statik bir metod



(equilibrium swelling-şişme eşitliği) yada kinetik bir metod (monomer damlasının ortadan kaybolması) gibi deneysel yöntemlerle aynı sonuçları verdiğini ve polimer partiküllerinin denge şişmesi durumunun monomer damlalarının ortadan kalktığı dönüşüme kadar devam ettiğini göstermiştir. Bu yaklaşım ;

- 1) Partikülün homojen bir karışım olduğu
- 2) Partikül içindeki monomer konsantrasyonu, 1. ve 2. aralıklardan dolayı şişme eşitliğinde olduğu fikrini güçlendirir. Bu tabii ki monomer konsantrasyonunun sabit olduğunu göstermez; çünkü partikül yüzeyindeki emülgatör konsantrasyonu, partikül çapı ve yüzey gerilim dönüşümle değişir (Gardon,J.L. 1968c).

Gardon ayrıca partikül-radikal dengesini sayısal olarak, kararlı-hal yaklaşımını kullanmadan ve radikal desorpsiyonunu dikkate almadan çözmüştür (Gardon,J.L. 1968b). Bununla birlikte bulduğu sonuçlar kararlı-hal yaklaşımının da doğruluğunu kanıtlar. Çünkü sonuçları Stockmayer'in sonuçlarıyla aynıdır. Bu sonuçların her ikisinde polimer partikül boyutlarındaki artış sonucu, i (her partiküldeki radikallerin ortalama sayısı) değerinin de dönüşümle artacağını, böylelikle polimerizasyon hızı ve ortalama molekül ağırlığının da 2. Aralıkta dönüşümle artacağını göstermiştir. Monomer damlacıklarının ortadan kalkmasıyla başlayan 3. Aralığı genelde % 50'den daha az miktarda monomer dönüşümünde başladığını da belirtmiştir (Gardon,J.L. 1968a).

Bu bölümde emülsiyon polimerizasyon mekanizması için bahsedilen modeller Harkins ve diğer araştırmacılar tarafından oluşturulan modellerden çok daha karışıktır. Emülsiyon polimerizasyonu için genel teori şu özellikleri taşımalıdır :

- a) Polimer partiküllerinin sulu fazdan miseller başlama ve çökelmeyle oluşması,
- b) Radikaller polimer partiküllerinden desorbe olma ihtimaline sahiptir,
- c) Polimer partikülleri hem emülgatör hem de polimer zincir sonları yardımıyla stabilize olabilirler,
- d) Partikül-partikül birleşmesi için bir mekanizma ve olası bir partikül kırılması,
- e) Polimer partikülündeki jel etkisi,
- f) Düzgün olmayan bir polimer partikül yapısı olabilir,



- g) Toplam polimerizasyon hızına bir katkı olarak sulu faz polimerizasyonunun modellenmesi,
- h) Partikül-boyut dağılımının modellenmesi ve polimerizasyon davranışı üzerine etkisi (Min , K.W. et.al. 1974).

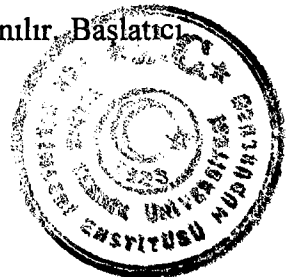
3.4. BAŞLATICILAR

Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözünen serbest radikal üretici başlatıcılar kullanılır (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları (Lissant,K.J. 1974)

Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Reaksiyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
Hidrojen peroksit	H_2O_2	40-60
Amonyum persülfat	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	40-70
Potasyum persülfat	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	40-70
Azoizobutironitril	$(\text{CH}_3)_2\text{CNN}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	50-70
Kumen hidroperoksit	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	50-120
t-Butil hidroperoksit	$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	60-80

Başlatıcılar, monomer yada çözücüdeki çözünürlüğüne ve polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna yada maddenin yarı ömrüne (dekompozisyonu) bağlı olarak seçilir. Dolayısıyla başlatıcı türü ve konsantrasyonu polimerizasyon hızını, başka bir ifadeyle polimerleşme derecesini etkiler. Genellikle, başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla polimerleşme hızı artar, ortalama molekül ağırlığı düşer. Polimerizasyonda çoğunlukla monomerin % 0.1-1'i kadar başlatıcı kullanılır. Başlatıcı



ya bir kerede polimerizasyon başlangıcında yada reaksiyon boyunca kademeli olarak eklenir (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993).

Emülsiyon polimerizasyonunda çok çeşitli başlatıcı sistemler kullanılmakla birlikte, ticari amaçla kullanılan bütün sistemler aktif bir serbest radikalın serbest bırakılmasına dayanır. Aktif serbest radikaller iki yolla üretilir.

1) Başlatıcının Termal Olarak Parçalanması (Homolitik Parçalanma)-Ayrıcı Başlatıcılar

Birçok organik ve inorganik bileşik ısıtıldığında homolitik parçalanma geçirerek serbest radikaller üretir. Bu bileşiklerden en çok kullanılanı peroksit bağı (-O-O-) sahip olanlardır (Enc.Polym.Sci.Tech. 1966). Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri termal olarak parçalanarak serbest radikal verirler.

Emülsiyon polimerizasyonunda en yaygın olarak kullanılan başlatıcı ; genellikle potasyum, sodyum yada amonyum persülfat yapısında olmak üzere, persülfat iyonudur.

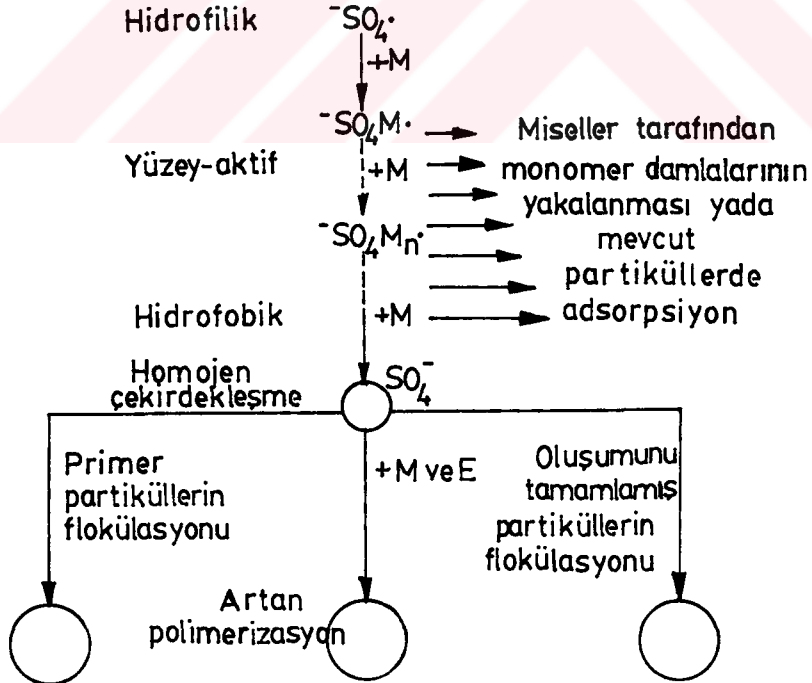
Bu başlatıcı suda çözünmesine rağmen su-karışabilir monomerlerde çözünmez. Persülfat iyonu sulu fazda sülfat radikal iyonları vermek üzere ayrışır.



Serbest radikallerin oluşma hızı, kullanılan peroksidin belli sıcaklıktaki yarı ömrüne bağlıdır. pH değeri sistem üzerinde etkilidir ve asidik ortamlarda peroksitler daha kolay parçalanır (Eşitlik 3.9 ve 3.10)

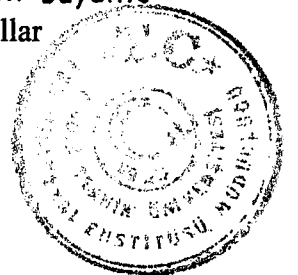


Sülfat radikal iyonları bu fazda veya arafaz üstünden yayılmasından sonra monomer-polimer fazında polimerizasyonu başlatırlar. Emülgatör anyonlarının monomer-şişmiş polimer partikülleri ve monomer emülsiyon damlaları üzerinde adsorpsiyonu, monomer-şişmiş misellerde olduğu gibi, sülfat radikallerinin bu arafaz yardımıyla difüzyonuna bir itme engeli (repulsion barrier) oluşturur. Dolayısıyla, su fazı içinde polimerizasyonun başlatılması, yüzey aktif olana ve monomer-polimer ve su fazları arasındaki arayüzeyde adsorbe olana kadar monomer birimleri ekleyerek oligomerik sülfat radikal iyonları ile monomer-polimer fazına doğru yönelmiş radikal uç ile daha olası bir reaksiyondur. Sulu faz içinde daha oligomerik radikal büyümesi önce, bir suda-yağ (oil-in-water) emülgatörü sonra eğer adsorbe olmamışsa bir yağda-su (water-in-oil) emülgatörü ve sonunda çözeltiden çökmek için yeterince uzun bir polimer zinciri üretir. Suda sınırlı çözünür monomerler için, oligomerik zincir büyümesi emülgatör aşamasında durur, diğer yandan suda çözünürlüğü fazla olan monomerler için polimer zinciri sulu fazdan çökene kadar devam eder. Bu nedenle oluşan yapı -emülgatör yada çökmüş polimer- monomerin suda çözünürlüğüne ve daha az olarak da radikal oluşum hızına bağlıdır (VanderHoff,J.W. 1985). Suda başlatılmış serbest radikaller için izleyebilecekleri yol Şekil 3.4 de gösterilmiştir.



Polimerizasyon, flokülasyon yada herikisi ile devam eden büyüme

Şekil 3.4. Suda Başlatılmış Serbest Radikallerin İzleyebilecekleri Yollar



Peroksi gruplarından başka grupları olan organik maddeler de ayırıcı başlatıcı olabilirler. Bunlardan bazıları perboratlar, perkarbonatlar, perasitler ve 2,2'-azobisisobutironitril'dir. Ancak serbest radikallere ayrılan her madde sulu fazdaki emülsiyon polimerizasyonuna uygun değildir. Örneğin, metal alkileri serbest radikal kaynağı olarak düşünülmesine rağmen hidroliz olma eğilimleri yüzünden emülsiyon polimerizasyonunda kullanılamazlar (Enc.Polym.Sci.Tech. 1966).

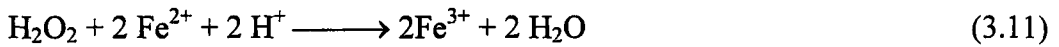
2) Kimyasal Etkileşme-Redoks Başlatıcılar

Redoks başlatıcılar ; ortak reaksiyonları polimerizasyonu başlatan serbest radikaller üretmek olan 2 veya daha fazla maddenin oluşturduğu indirgeyici ve yükseltgeyici içeren sistemlerdir.

Peroksi bileşenleri kuvvetli oksitleyici maddeler olduklarından ve redükleyici bir madde varlığında yapılan polimerizasyonda bu tür redoks başlatıcılar kullanıldığında polimerizasyon hızı artırılabilir. Düşük redoks başlatıcı konsantrasyonlarında ve düşük sıcaklıklarda polimerizasyon çok hızlı gerçekleşir (Blackley,D.C. 1975).

Polimerizasyonu başlatmak üzere redoks sistemlerin kullanılması yaygındır. Bunlardan bazıları ; H_2O_2 -Fe sistemi, klor-bisülfid sistemi, hidroperoksit-Fe sistemi ve hidroperoksit-poliamin sistemidir.

H_2O_2 -Fe(II) tuzları en yaygın kullanılan redoks başlatıcılardan biridir. H_2O_2 -Fe(II) reaksiyonun en önemli prensipleri Medalia ve Kolthoff tarafından Eşitlik 3.11 reaksiyonuyla özetlenmiştir (Blackley , D.C. 1975).



Bu reaksiyon ilk kez 1932 yılında Haber ve Weiss tarafından H_2O_2 in sulu çözeltisinde demir iyonu ile olan reaksiyonda elektron transferi yoluyla serbest radikalın oluşumu için önerilmiştir (Enc.Polym.Sci.Tech. 1966).



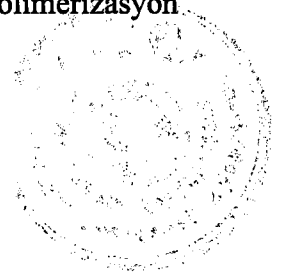
Bir metal iyonunun birden fazla değerlikli olması redoks sistemin esasını oluşturur. Bazı durumlarda bir redoks çift kullanılır. Metal iyonunun esas görevi redoks çiftlerinin bileşenleri arasında bir reaksiyonu katalizlemektir. Bu durum çoğunlukla iki yeni redoks çiftinin oluşumu yoluyla olur. Sistemin karışıklığı bileşen sayısının artmasıyla artar (Blackley,D.C. 1975).

Uygun bir redoks sistem seçimi, hem polimerizasyon süresince yüksek bir polimerizasyon hızı hem de oluşan üründe istenmedik maddeler bulunmaması açısından önemlidir. Bu seçimde şu unsurlar gözönünde bulundurulmalıdır (Enc.Poly:Sci.Tech. 1966) :

- 1) Kullanılan peroksitin çözünürlüğü sulu ve organik fazlar arasındaki dağılımı en uygun seviyede tutacak şekilde olmalıdır. Eğer su çözünürlüğü fazlaysa serbest radikaller polimerizasyon merkezine yani şişmiş misele ulaşmakta güçlük çekerler. Eğer organik fazda çözünürlüğü fazla olursa şişmiş misele giren radikal sayısı artar ve hızlı sonlanma sonucu yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşumu önlenir.
- 2) Oluşan serbest radikal monomer veya monomerlere karşı başlatıcı reaktiviteye sahip olmalıdır.
- 3) Peroksit madde/redüktan/metal iyonu/kompleks oranları polimerizasyon süresince serbest radikal oluşumunu kararlı bir düzeyde tutacak şekilde olmalıdır.
- 4) Yan reaksiyonlar sonucu oluşan maddeler (hava ile kirlenme, emülgatörlerde aktif gruplanma, modifiye ediciler ve artıklar) ortamdan temizlenmeli yada sadece kontrollü bir düzeyde oluşmalarına izin verilmelidir (Enc.Polym.Sci.Tech. 1966).

3.5. EMÜLGATÖRLER (YÜZEY AKTİF MADDELER)

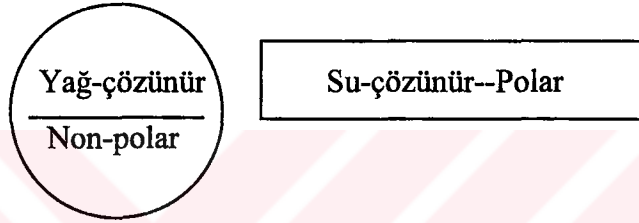
Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün seçimi, polimerizasyonu etkilediği için büyük önem taşır. Emülgatör, öncelikle monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyonun oluşmasını sağlamalıdır. Daha sonra, oluşan polimer taneleriyle (monomer-polimer karışımı) kararlı bir emülsiyonu oluşturmalıdır. Bunun dışında, başlatıcının bozunma (parçalanma) reaksiyonunu dolayısıyla polimerizasyonun başlama ve ilerleme reaksiyonunu ters yönde etkilememelidir. Emülgatör, polimerizasyon



sonunda diğer katkı maddeleriyle birlikte lateks içinde kalacağından, ürünün özelliklerini bozmamalıdır.

Emülgatör, emülsiyonun yüzey gerilimini ve/veya yüzeylerarası gerilimini düşüren bir bileşiktir. Bu azaltılmış yüzeylerarası gerilim iç fazdaki kohezyonu azaltır.

Bir emülgatörün adsorpsiyonu ; sistemdeki arayüzeylerin bir veya birçoğunun stabilizasyonu ve/veya sistemin ikili gerilimlerinin bir veya birçoğunun azalması için yol gösterir. Emülgatör molekülü uzun zincirli bir bileşiğin ; küçük, yağ-çözünür bir “baş” ve büyük su-çözünür bir “kuyruk” kısmını içerir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Emülgatörün Genel Şekli

Bir emülgatör molekülü üzerindeki hidrofilik veya su-seven gruplar genellikle polarite tarafından karakterize edilir. Glikoller, düşük molekül ağırlıklı alkoller ve poliesterler bir emülgatörün hidrofilik kısmını karakterize eder.

Schwartz ve Perry, molekülün lipofilik veya non-polar kısmını karakterize eden yedi hidrofobik grup saymışlardır.

- 1) Doğal yağ asitlerinden türetilmiş 8-18 C’lu düz-zincirli alkil grupları,
- 2) Bir aromatik çekirdeğe bağlı 3-8 C atomlu düşük alkil grupları,
- 3) Benzenle yoğunlaştırılabilen 8-20 C atomlu dallanmış monoolefinler,
- 4) Kerosen, gaz yağı (light oil) veya parafin wax fraksiyonundan türetilmiş 8-20’den fazla C atomlu modifiye edilmiş petrol hidrokarbonları,
- 5) Petrolün bazı tiplerinden naftenik asit,



- 6) Fischer-Tropsch ve benzeri sentezlerden türetilmiş daha yüksek alkoller ve hidrokarbonlar,
- 7) Terpenler veya terpen-alkoller tarafından modifiye edilmiş aromatikler.

Emülgatörlerin altı temel karakteristiğe sahip olması gerekir :

- 1) Çözünürlük : Emülgatör, sistemin en azından bir fazında çözünmelidir.
- 2) Amphipathic (amfipatik) yapı : Emülgatör molekülleri birbirine zıt çözünme eğilimli gruplardan oluşur.
- 3) Arayüzeyde yerleşme : Emülgatör molekülleri yada iyonları arayüzeyde yönelmiş tabakalar oluştururlar.
- 4) Arayüzeyde adsorpsiyon : Arayüzeydeki bir emülgatörün denge konsantrasyonu, ana çözeltideki konsantrasyondan daha büyüktür. Dolayısıyla artan konsantrasyonlarında yüzey gerilimi beklenenden daha fazla düşürürler.
- 5) Misel oluşumu : Emülgatörlerin ana çözeltideki konsantrasyonunu herbir çözünen-çözücü sisteminin temel karakteristiği olan limit değeri aştığında, misel olarak adlandırılan molekül yada iyon kümelerini oluşturur.
- 6) Islatma, emülsiyonlaştırma, çözünürleştirme, dağıtma gibi fonksiyonel özellikleri göstermelidir (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969).

Polimerizasyon reaksiyonlarında büyük önemi olan emülgatörlerin, emülsiyon polimerizasyonu açısından sahip olduğu etkiyi incelemek gerekir.

3.5.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Emülgatörün Rolü

Emülgatörler, emülsiyon polimerizasyon reçetelerine emülsiyon oluşturmak üzere ilave edilirler. Harkins emülsiyon polimerizasyonunda miseli, gerçek su veya emülsiyeye olmuş yağ damlasından çok (başlangıç adımı boyunca) polimerizasyonun olduğu yer olarak tanımlar (Harkins, W.D. 1945, 1947).



Emülsiyon polimerizasyonu genellikle su veya çözücü, emülgatör, ortamdaki diğer çözünenler (ve tanımlanmış fiziksel çevre) içeren bir sistemdeki misel oluşumunun başlangıcı olan konsantrasyon olarak tanımlanan CMC na sahip olan ortamlarda gerçekleşebilir. Birçok emülsiyon sisteminde CMC nun altında önemli bir polimerleşme görülmez. CMC nda, örneğin anyonik emülgatör miselinin dış tabakasında kuvvetli negatif yük vardır, ancak hemen yakın çevresi ise katyon tabakası ile çevrilidir. Kümelenmiş miseller iyonik aktivite göstermezler ve oluştukları çözeltinin yüzey gerilimine etki etmezler. Emülsiyon polimerizasyonunda miselin rolü ; monomerin çözünmesini ve polimerizasyonun ilk kademesinde misel kümelerinin oluşmasını sağlamaktır. Dolayısıyla monomeri çözmek üzere, monomer veya monomer karışımını emülsiye eden reaktifin seçimi en önemli noktadır. CMC'na ulaşılr, ulaşılmaz misel oluşumu başlar ve monomerin çözünürlüğü artar. Çözünürlük hidrofobik kısmın relatif çözünme parametresine bağlıdır. Emülgatörün hidrofobik kısmının zincir uzunluğu arttıkça çözebilme kuvveti de artar. Emülgatör konsantrasyonundaki artma, onun çözme kuvvetine etki etmez. Çözmenin, non-polar maddelerde hidrokarbon zinciri arasında, polar maddelerde emülgatör molekülü sonundaki polar gruba yönelmeyle olabileceği önerilmiştir (Enc.Polym.Sci.Tech. 1970).

Sıcaklık, çözücüler, elektrolitler ve çözünürleştiriciler miselin özelliklerine etki eder. Bunlardan bazıları faz değişimleri, viskozite etkileri ve jel oluşumudur. Emülgatörlerin veya sabunların misel oluşumu meydana getirdiği konsantrasyon, bu maddelerin polaritesine ve molekülün polar ve nonpolar kısımları arasındaki dengeye (hidrofil-liyofil dengesi) bağlıdır. Hidrofil-liyofil dengesi (HLB), özellikle non-iyonik emülgatör kullanıldığında belirlenen dağıtıcı faz için uygun bir emülgatör sistemi seçiminde yararlıdır (Tablo 3.3). HLB skalası emülgatörlerin sudaki çözünürlüklerini karakterize eden parametredir.

VAc emülsiyon polimerizasyonu için en iyi sonuçların elde edilebileceği HLB aralığı 14.5-17.5'dir (Piirma,I. 1982). Emülsiyon polimerizasyonunda CMC'ndaki azalma polimer partikül büyüklüğünde de azalmaya neden olur, çünkü belirli bir hacim içinde fazla sayıda misel oluşur. Bu durum, su fazında bulunan başlatıcı radikallerinden



daha fazla sayıda miselin oluşma ihtimalini gösterir. Dolayısıyla oluşan emülsiyon partiküllerinin toplam sayısı, birim hacimde mevcut olan misel sayısı ile orantılı olacaktır.

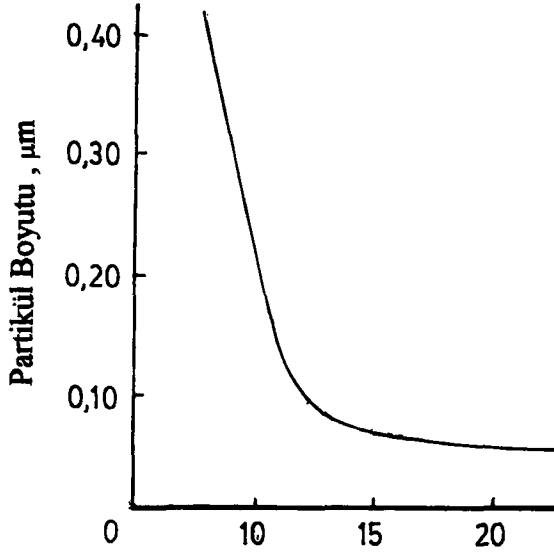
Tablo 3.3 Emülgatörlerin Sudaki Çözünürlükleri ve HLB Skalası

Sudaki çözünürlük	HLB değeri	Uygulama
Dağılmaz	0	Yağda-su (Water in Oil) emülsiyonları için emülgatör
	2	
	4	
Zayıf dağılır	6	Islatıcılar
Kararsız sütsü dağıtım	8	
Kararlı sütsü dağıtım	10	
	12	Deterjanlar
	14	Suda yağ (Oil in Water) emülsiyonları için emülgatör
	16	
Berrak çözelti	18	
		Çözünürlleştiriciler Emülsiyonlar

Ayrıca bir seri emülsiyonda katı madde içeriğı sabit tutulursa, aynı miktar monomer daha fazla sayıda polimer partikülüne dağılacğından, bu durum partikül sayısında bir azalma ile sonuçlanır. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün zincir uzunluğı ile partikül büyüklüğü arasında da bir ilişki vardır (Şekil 3.6).

Herhangi bir polimer emülsiyonunun fiziksel özellikleri, partikül boyutuna fazlasıyla bağılıdır. Belirli bir katı içeriğinde emülsiyonun viskozitesi, mekanik stabilite ve film-oluşum özellikleri partikül boyutundan etkilenen özelliklerden sadece bir kaçıdır. Belirli bir emülgatör ile üretilmiş bir emülsiyonun partikül boyutu üzerine, monomerlerin bileşimi ve doğasının bir etkisi vardır.





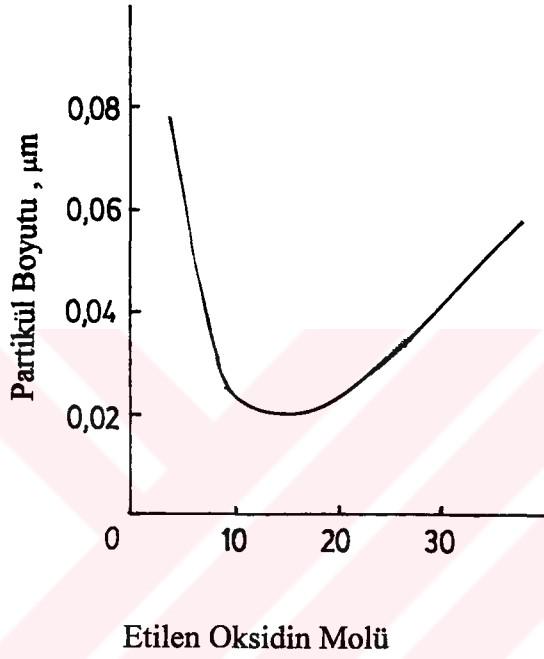
Alkil Zincir Uzunluğu, Karbon Atomu Sayısı

Şekil 3.6. Etil Akrilatın Polimerizasyonunda Alkil Sülfatın Zincir Uzunluğu İle Partikül Boyutunun Değişimi

Emülgatörün polaritesi ile monomerin çözünmesi ve partikül büyüklüğü arasında da bir ilişki vardır. Birçok monomer oldukça yüksek polariteye sahiptir ve monomerin polaritesi azalırken, çözünürlük artar. Kullanılan monomer nonpolar olsa bile partikül büyüklüğünde azalma gözlenir. Bu durumda polarite artarken çözünürlük artar. Bu sonuçlar emülsiyon polimerizasyonunda istenen özellikleri elde etmek için yapılması gereken deney sayısını en aza indirmeye yarar. Polimerizasyonda, optimum özellikleri elde etmek için bazen emülgatör karışımları kullanılır. Endüstriyel uygulamalarda emülgatör karışımlar, özellikle en uygun özellikleri elde etmek için anyonik-nonyonik emülgatör karışımları olarak tercih edilir. Örneğin, etilakrilat polimerizasyonunda sodyum lauril sülfat (anyonik) ve etilenoksit içerikli noniyonik emülgatör karışımları kullanılarak yapılan emülsiyon polimerizasyonunda maksimum çözünme NP10 (10 mol etilenoksit içeren noniyonik emülgatör) içeren polimerde elde edilmiştir. Bu noktada polimer emülsiyonun partikül boyutu minimumdur, bu değerin



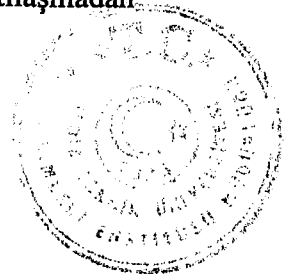
solunda ve sağında çözünme azalır ve partikül boyutu artar (Şekil 3.7) (Enc.Polym.Sci. Tech. 1970) .



Şekil 3.7. Emülsiyon Polimerlerinin Partikül Boyutu Üzerine Non-iyonik Emülgatörlerin Etilen Oksit İçeriğinin Etkisi

Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün etkisi üç başlık altında özetlenebilir :

- 1) Miseller içindeki çözünürlük nedeni ile su fazına daha çok monomerin çekilmesi sağlanır.
- 2) Çözünmeyen monomerin kararlı küçük damlacıklar içinde emülsiyon halinde kalması sağlanır.
- 3) Reaksiyon süresince meydana gelen polimer taneleri (lateks) emülgatör ile kaplanarak, polimerizasyon boyunca ve polimerizasyondan sonra pıhtılaşmadan



kalır. Yani lateks partikülleri emülgatör ile polimerizasyon sonrası çökmeye karşı korunmuş olur (Enc.Polym.Sci.Tech. 1966)

Emülgatörler kimyasal olarak, hidrofilik grupların etkilerine göre ;

Non-İyonik (iyonik olmayan) Emülgatörler

Anyonik Emülgatörler

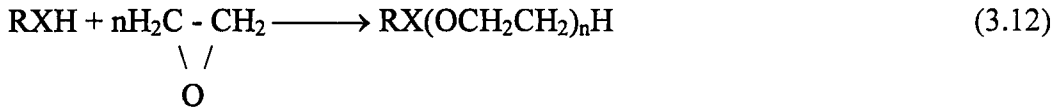
Katyonik Emülgatörler

Amfoterik Emülgatörler

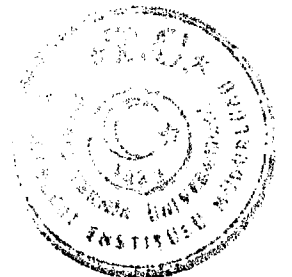
olarak sınıflandırılır. Bu sınıflar çözeltideki molekülün iyonik karakterini gösterir.

3.5.2. Non-İyonik Emülgatörler

Bir non-iyonik emülgatör, sulu ortamda çözündüğünde veya dağıldığında yüksüz bir tanecik oluşturur yani iyonlaşmaz. Hidrofilik eğilimleri, su molekülleri ile hidrojen bağı yapıp yapmamasına bağlıdır (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969). Uzun bir hidrofobik alkil grupla yüksek polariteli nötral grup veya grupların birleşmesiyle oluşurlar. Polar grup sulu çözeltide hidrofobik grup tutmaya yetecek kadar olmalıdır. Non-iyonik emülgatörlerdeki en kuvvetli parçacıklar hidroksil grupları ve eter bağlarıdır. Birçok non-iyonik emülgatörde hidrofilik ester ve amid bağları da bulunur. En önemli grup polioksi etilen yani eter bağları ; R uzun bir hidrokarbon zincirini, X ise -O- veya -COO- gibi bağlanan bir grubu göstermek üzere, etilen oksit ile RXH grubunun reaksiyonu sonucu üretilirler (Eşitlik 3.12).

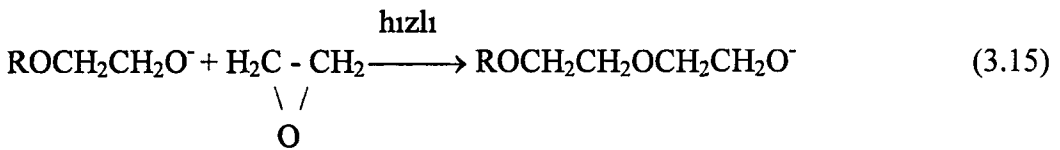
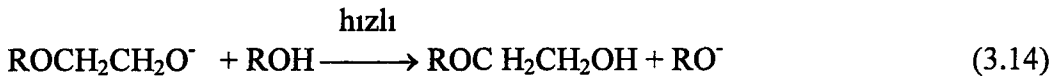
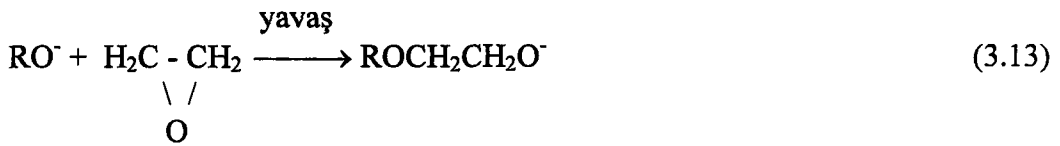


Bu reaksiyona *etoksilasyon reaksiyonları* denir. Etilen oksitin zincir uzunluğu ; hem RXH'nin özellikleri hem de etoksilasyon reaksiyonunun şartları ile belirlenir. Non-iyonik emülgatörler sıvı veya katı vakslardır.



Yüklü emülgatörler ile aynı konsantrasyonda olduklarında yüzey gerilimini daha da düşürürler ve daha düşük CMC değeri verirler. Bunun nedeni ya arayüzeyde yada miselde yerleşmiş yüklü emülgatörlerin polar grupları arasında oluşan elektriksel itmenin, arayüzeyde daha kolay adsoplanan ve miselde daha kolay kümelenen non-iyonik emülgatör nedeniyle oluşmamasıdır. Bu emülgatörlerdeki polioksietilen grupları herhangi bir reaktif hidrojene sahip organik bileşiğe aktırılsa organik madde çözünür hale getirilebilir. Polioksi etilenle çözündürülmüş ürünlerin çözünmesi $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ gibi polioksietilen zincirindeki eter bağlarına bağlıdır. Polioksietilen bileşiklerinin suda çözünürlüğü sıcaklığın artmasıyla azalır. Bu durum, misellerin boyutundaki bir artma yada hidratasyon derecesindeki bir azalmaya bağlanır. Polioksi etilen bileşikleri orta derecede köpük verirler ve fazla köpük oluşmasına engel olurlar. Köpüğü polioksietilen içeriklerine göre oluştururlar. Sınırlı çözünmenin avantajı hidrofilik/hidrofobik oranını ayarlayabilmesidir.

Etoksilasyon reaksiyonları : Bir alifatik alkol, alkilfenol yada yağ asidinin polioksietilene dönüşümü 2 adımda gerçekleşebilir. 1) Etilen oksidin monom katılım yapısında hidrofoba katılması ve bunu izleyen 2) Polimerizasyon reaksiyonuyla etilen oksidin katılması (Eşitlik 3.13- 3.15). Bu hidrofobların etoksilatlanması NaOH, KOH gibi bazik katalizörlerle yapılır.



Eşitlik 3.13 hız kontrol adımını gösterir ; hidrofobun reaksiyon hızı, primer alkoller > fenoller > karboksilik asitler sırasıyla azalır. Polimerizasyon etilenoksidin



tamamı reaksiyona girene kadar devam eder. ilk adımdan sonra, reaktivite zincir uzunluğundan bağımsızdır. Etoksilasyon katalizörlerinin etkisi onların bazikliğiyle artar.

Noniyonik emülgatörler, başlıca dört ana gruba ayrılır :

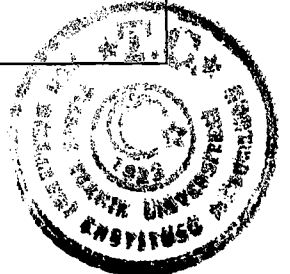
- a) Etoksilatlanmış alkilfenoller (üretimi % 34)
- b) Etoksilatlanmış alifatik alkoller (üretimi % 31)
- c) Karboksilik esterler (üretimi % 21)
- d) Karboksilik amidler (üretimi % 14)

Bunun dışında çok az üretilen polioksialkilenoksit blok kopolimerleri bulunur.

Etoksilatlanmış alkil fenoller'den en çok kullanılanları (1966 yılına kadar ve günümüzde) nonil-fenol poli(oksietilen) ve dodesil-fenol poli(oksietilen) etanollerdir. Dallanmış alkil grupları son yıllarda yerini lineer alkil gruplarına bırakmıştır. Etoksillenmiş C₈₋₁₂ alkil fenollerin aromatik karakteri daha zayıftır. Donuk sarı renkli yada hemen hemen renksiz sıvılardır. Polioksietilen içerikleri arttıkça viskoziteleri ve sudaki çözünürlükleri artar. Polioksietilen içeriklerine bağlı olarak kullanım alanları Tablo 3.4 de verilmiştir.

Tablo 3.4. Etoksilatlanmış Alkil Fenollerin Kullanım Alanları

Polioksietilen içeriği (%)	Kullanım Alanları
20-40	Köpük alıcı
40-60	Yağda çözünen deterjan, dağıtıcı ve emülgatör
60-70	Tekstilde yardımcı madde olarak, kağıt hamuru üretiminde ve kağıdın kurutulmasında nem çekici olarak, insektisidlerde emülgatör olarak
70-80	Yüksek sıcaklığa dayanıklı ıslatma ve temizleme maddesi, yağ ve vakslar için emülgatör, sentetik lateks için emülgatör (stabilizatör) olarak
80-95	Sentetik kauçukta stabilizatör, VAc ve akrilat polimerizasyonunda emülgatör, boyama yardımcı maddesi, dağıtıcı olarak



Etoksilatlanmış alifatik alkoller'in hidroforları C_{12-18} aralığında düz zincirli alkollerdir ve 1-50 mol etilenoksit içerirler. Seyreltilmiş ürünler, etilen içeriğine göre sıvıdan vaksa değişir. Donuk (mat) sarı renklidirler. Poli (oksietilen) içeriği arttıkça hafif renklenirler ve suda çözünme artar. Kullanım alanları alkil fenollere benzer. Suda çözünmeyen sıvılarda geniş ölçüde çözünme sağladığı için özel amaçlı emülgatör olarak kullanılır. Tekstil elyafı için yağlayıcı olarak da alkil fenollere tercih edilir.

Karboksilik esterler ; hidrofor grubunda poliol, poli(oksietilen) veya her iki grubu da içeren bileşiklerdir. Doymuş veya doymamış yağ asitlerinin mono yada digliseridi olan gliserin yağ asidi esterleri, diğer çözünen emülgatörlerin kümelenmelerini artırır. Etoksilatlanmış tabir yağlar ve vakslar, yağ asidi esterlerinin polietilen türevleri, anhidrosorbitol yağ esterleri de karboksilik esterlerdir. Bu gruptaki maddeler, genel olarak gıda ve farmasotik sanayiinde emülsiyeye edici, dağıtıcı ve çözündürücü olarak kullanılırlar.

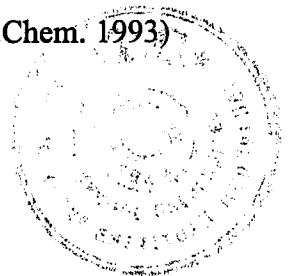
Karboksilik amidler ; yoğunlaşmış mono ve di-etanol amin olarak üretilirler. Karboksilik amidler köpük düzenleyici ve yumuşatıcı, sıvı ürünler için kalınlaştırıcı ve kir alıcı özellikleri sağlamak için kullanılırlar.(Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969)

Noniyonikler reaksiyon hızını düşürmelerine karşın, sonuç ürünün kararlılığını artırır. Noniyonik emülgatörler hidroksil grupları ve poli(oksietilen) zincirleri ile çözünebilirler. Elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla CMC değeri azalır. Noniyonikler için CMC'ü sıcaklığın artması ile azalır.

Noniyonik ve anyonik emülgatörler ve bunların karışımları teknik olarak önemlidir. Bunlar özellikle poli(vinilester) emülsiyonlarının üretilmesinde kullanılırlar (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993).

3.5.3. Anyonik Emülgatörler

Anyonik emülgatörlerdeki hidrofilik parçacık $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-(OCH_2-CH_2)_n-$ SO_3^- , $-OPO_3^{2-}$ gibi negatif yüklenmiş polar bir gruptur (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993).



Molekölün hidrofobik kısmı, C_{12} - C_{24} den oluşan alkil yada aril grupları olabilir (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993). Anyonik emülgatörler trietanol gibi amonyum ve amin tuzları, su ve hidrokarbonlarla uygun bir şekilde assosiye olurlar. Bu yüzden emülsiyonlaştırma ve deterjan uygulamalarında geniş bir şekilde kullanılırlar. Miselar çözünme (emülgatör yardımı ile çözünme) assosiye katyonların benzerliği ve iyonik kuvvetlerle sağlanır. Üretilen anyonik emülgatörlerin % 96'sını karboksilat ve sülfonatlar oluşturur. *Karboksilatlar* ; sabunlar ve aminokarboksilatlar olmak üzere ticari olarak kullanılan iki önemli alt gruptan oluşur. pH=9 aralığında etkindirler. *Sülfonatlar* ; biyolojik olarak bozunabilen veya bozunmayan hidrokarbon (R) içeren, RSO_3Na genel formülüne sahip emülgatör maddelerdir. SO_3^- grubunun yüzey aktivitesi pH değişimlerinden yada ağır metal iyonlarından etkilenmez. Ekonomik olduğu için en çok üretilen, üzerinde en çok araştırma yapılan emülgatör grubudur. Üretilen sülfonatlar, başta alkil benzen ve petrol sülfonatları olmak üzere 7 alt gruptan oluşur (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969).

3.5.4. Katyonik Emülgatörler

Kasyonik emülgatörler bir hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Bu grubun endüstriyel önemi olan bileşikler primer amin, sekonder amin ve kuaterner amonyum tuzlarıdır (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969). Genellikle asidik pH'larda aktivite gösterirler. Katyonik emülgatörlerin birçok başlatıcı sistemlerini ters yönde etkilediği görülmüştür (Baysal,B.1994). Kuaterner amonyum bileşikler HCl ve H_2SO_4 ile nötral tuz oluşturan kuvvetli bazlardır. Polioksi etoksilatlanmış katyonikler, asidik çözeltide katyonik gibi ve bazik çözeltide noniyonik gibi davranırlar. Katyonik emülgatörler, asidik çözeltide ve noniyonik sistemlerde dağıtıcı, emülsiyon yapıcı, ıslatıcı, tekstil için kaydırıcı ve yumuşatıcı, köpük kararlılığını sağlayıcı ve korozyon inhibitörü olarak oldukça geniş bir şekilde kullanılırlar. Ayrıca birçok kuaterner katyonik emülgatör mikrop ve küf öldürücü etki yapar. Noniyonik emülgatörlerle birlikte kalıcı deterjan özelliği vermek üzere kullanılır (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969). Emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyon hızı düşük olup, ürün latekste



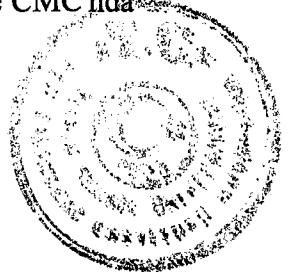
çok kararlı değildir. Katyonik emülgatörler ; oksijen içermeyen aminler, oksijen içeren aminler, amid içeren aminler ve kuarternar amonyum tuzları olmak üzere 4 ana grupta toplanabilir.

3.5.5. Amfoterik Emülgatörler

Asidik ortamda katyonik, bazik ortamda anyonik gibi davranan, dolayısıyla yapılarında hem asidik hem de bazik hidrofilik parçacıkları içerirler. Hidrofilik eğilimlerini arttıran eter oksijenleri yada hidroksilleri de bulundurabilirler. Özelliklerine ve molekül yapılarına göre kullanımlarını belirlemek zordur. Temel olarak ; temizleme, emülsiyeye etme, ıslatma, yumuşatma, antistatik etki kazandırma ve köpük yapıcı olarak kullanılırlar. Emülsiyon polimerizasyonunda pek tercih edilmezler. Sadece yüzey aktif özellikleri nedeniyle değil, özellikle sülfat yada sülfonatlarla beraber kullanıldığında göz tahrişini azaltmaları nedeniyle şampuanlarda kullanılırlar.

3.6. KORUYUCU KOLLOİDLER

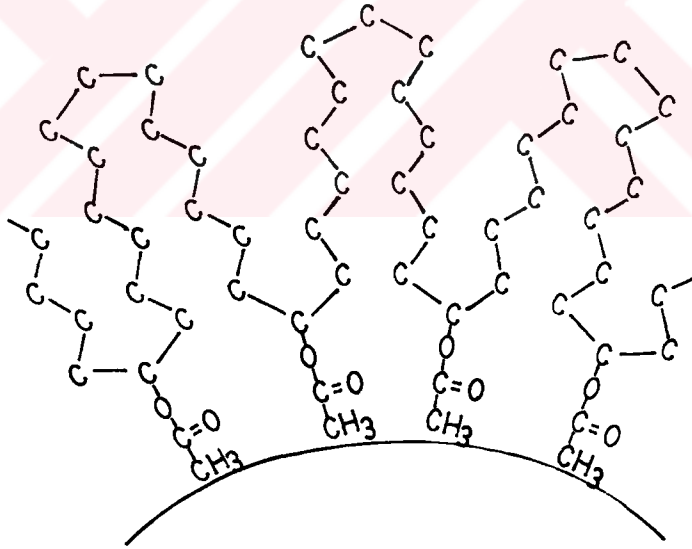
Emülsiyon polimerizasyonunda koruyucu kolloidler genelde emülsiyon partiküllerinin stabilizasyonu için kullanılır. Son zamanlara kadar ; organik kökenli koruyucu kolloidlerden gum arabik, jelatin, sodyum aljinat ve kazein gibi doğal yüksek-molekül ağırlıklı bileşikler kullanılıyordu. Fakat günümüzde ; Poli(vinil alkol) (PVOH) ve türevleri, poliakrilik asit, stiren maleik anhidrit kopolimerleri, metil selüloz, hidroksimetilselüloz ve karboksimetil selüloz gibi sentetik yada yarı-sentetik polimerler koruyucu kolloid olarak kullanılmaktadır (Lissant,K.J. 1974; Enc.Polym.Sci.Tech. 1966). Bu maddeler organik koruyucu kolloidlerdir. Sentetik polimerler içinde etkili; stiren-maleik anhidrit kopolimer, poli(metakrilik asit), poli(vinil pirolidon), PVOH ve kısmi hidrolizlenmiş poli(vinil asetat)dır. Bütün bu maddelerin önemli özelliği; monomer-su arayüzeyinde konsantrasyonu ve yüzeylerarası gerilimi daha da düşürebilmelerini açıklayan amfipatik karakterleridir (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1992). Organik koruyucu kolloidler diğer emülgatörlerle birlikte sıklıkla kullanılır ve CMC'nda



bir etki gösterirler. PVOH gibi bazıları, belirli monomerler için çözünürleştirici bir etki gösterirler. Bu koruyucu kolloidlerin varlığında genellikle lateksin viskozitesi artar (Enc.Polym.Sci.Tech. 1966).

Bunların dışında, emülsiyon polimerizasyonundan çok süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan, inorganik esaslı ince toz haldeki katılar koruyucu kolloid olarak kullanılabilirler. Tozlaşmış (inorganik) koruyucu kolloidler arasında kullanımda en çok tercih edilenler ; baryum sülfat, talk, alüminyum hidroksit, hidroksi apatit (hydroxyapatite), trikalsiyum fosfat, kalsiyum oksalat, magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat'tır. İyi bir tozlaşmış koruyucu kolloid amfipatik karakteristiklere sahip olmalıdır (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1992).

Koruyucu kolloidler, partikül yüzeyine yakın gözenekleri oluşturan olası bir yolla adsorplanır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Dağılmış Bir Partikülün Yüzeyinde Kısmi Hidrolizlenmiş PVOH'ün Adsorpsiyonunun Şematik Gösterilişi.

Bütün -OH grupları sulu faza doğru ve artık asetat grupları dağıtıcı faza doğru yönelir.



Koruyucu kolloidler genellikle 1-10 μm ortalama partikül çaplı emülsiyonları oluştururlar (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993).

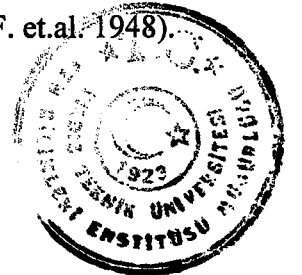
Bir koruyucu kolloid emülsiyona eklenirse, partiküller sistemin viskozite artışı veya adsorpsiyonuyla stabilize edilir. Koruyucu kolloidler genellikle VAc gibi hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılır ve polimerizasyon sırasında graftlaşır. Graftlaşmış bir koruyucu kolleidle bir emülsiyon polimeri ; su dayanıklılığı, film oluşum yeteneği ve film geriliminde graftlaşmamış bir koruyucu kolloid içeren emülsiyon polimerinden daha üstün özelliklere sahiptir (Lissant,K.J. 1974). Bu nedenle emülsiyonun özellikleri üzerinde koruyucu kolloidler ve emülgatörlerin seçimi önemli rol oynar. Ayrıca polimer özellikleri ve polimerizasyon reaksiyon şartları ; emülgatör yada koruyucu kolloid miktarı, başka bir deyişle emülgatör/koruyucu kolloid sistemi arasındaki ilişkinin bilinmesine bağlıdır (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993).

En sık kullanılan koruyucu kolloid PVOH'dür. Koruyucu kolloid olarak ; kısmi hidrolizlenmiş PVOH kullanıldığında OH grupları sürekli sulu fazın içine yönelirken, fazla asetat grupları ilgili hidrofobik noktalarımız gibi hareket eder (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1992). PVOH'ün hareketi asetil gruplarının miktarına bağlıdır (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993).

Emülsiyon polimerizasyonu, reaksiyon hızında olduğu gibi asetil gruplarının azalmasıyla azalır (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993).

PVOH emülsiyon polimerizasyonunda tek stabilize edici ajan olarak kullanıldığında, monomeri emülsiyonlaştırma ve proses sırasında oluşan polimer partiküllerini stabilize etme fonksiyonlarını yerine getirir. Bu yapıdaki basit sistemlerde, PVOH teknik olarak sadece VAc'la uygun ürün vermiştir.

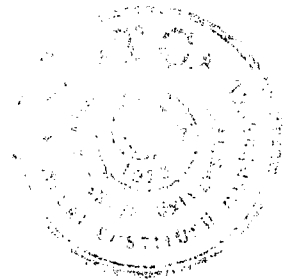
PVOH'ler non-iyonik karakterde oldukları için bunlarla hazırlanan emülsiyonları elektrolitler varlığında çok iyi kararlılık gösterir (Biehn.G.F. et.al. 1948).

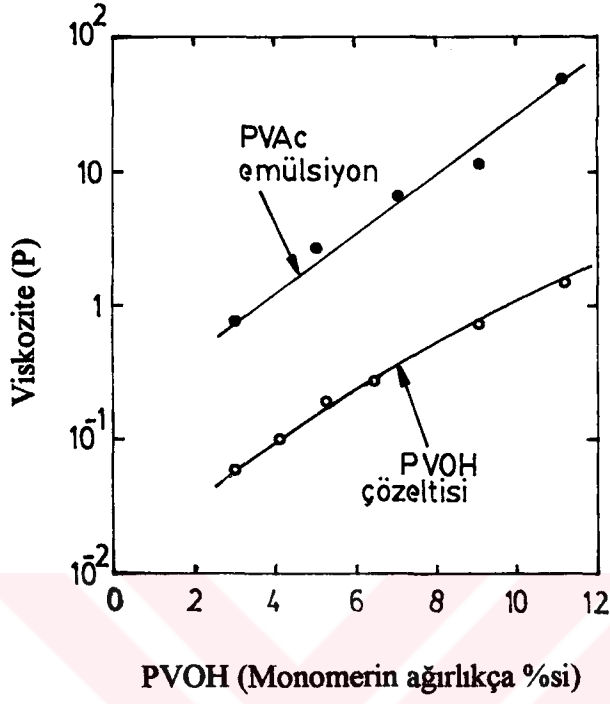


Suda PVOH'ün konfigürasyonu onun emülsiyonlaşma ve koruyucu özellikleriyle ilişkilidir. Düşük konsantrasyondaki PVOH içindeki karbon siyahı çalışmalarından ; kolloidin sadece birkaç noktada hidrofobik yüzeye bağlandığı ve su içinde dağılımı gerçekleştirmek için yüzeyin tamamen kaplanmasına gerek olmadığı ortaya çıkmıştır. Fischer suda çözünen polimerik bileşiklerin büyük miktarlarda ilave edilmesinin stabiliteyi arttırdığını, küçük miktarlarda ilavesinin polimer emülsiyonlarında kümeleşmeye neden olduğunu bulmuştur (Finch,C.A. 1973). Bu nedenle reaksiyon ortamına ortama ilave edilecek PVOH belirli bir konsantrasyonda olmalıdır (max. % 4, ağırlıkça).

VAc'ın persülfatla başlatılmış emülsiyon polimerizasyonunda ; genellikle latekslerin stabilize edilmesi için bir koruyucu kolloide (PVOH, hidroksietilselüloz (HEC), poli(akrilik asit) vb.) ihtiyaç vardır (Barnett,G.W. et. al. 1989). PVOH'ün içerdiği asetil grubunun artması ve molekül ağırlığının artmasıyla dallanan polimer miktarı artar (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993). Bu tür sistemlerde ; yani koruyucu kolloid varlığında VAc lateksin polimerizasyon boyunca, hem polimerizasyonun hem de son lateksin viskozitesinin artacağına ve yüksek viskozitesi nedeniyle çok küçük partiküllü latekslerin hazırlanma ve elde edilmesinde bazı problemler oluşturabileceğine dikkat edilmelidir. Koruyucu kolloidler tarafından stabilize edilen VAc latekslerin partikül boyutu, koruyucu kolloidler hidrofilik yapısı nedeniyle çok geniş bir aralıktadır (1000-2000 $\text{\AA}$) ve lateks filmler suya çok hassastır (Barnett,G.W. et. al. 1989).

Ağırlıkça 0.03-0.11 arasındaki bir PVOH/monomer oranında bir seri VAc homopolimer emülsiyonlarının viskoziteleri, bunlara karşılık gelen konsantrasyonlardaki sulu PVOH çözeltilerinin viskoziteleri ile (Gohsenol GH 17) karşılaştırılmıştır (Şekil 3.9). Buna göre, emülsiyon viskozitesinde PVOH içeriği ile bir artış gözlenmiştir. Benzer bir etki Okamura, Motoyama ve Yamashita tarafından bulunmuştur (Finch,C.A. 1973).





Şekil 3.9. PVAc'ın Emülsiyon Viskozitesinin PVOH Konsantrasyonuyla İlişkisi



BÖLÜM 4. VİNİL ASETATIN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

4.1. VİNİL ASETAT MONOMER

Vinil asetat (VAc) , $\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_3$, renksiz, keskin ve tahriş edici kokulu, alevlenebilen bir likittir. Monomer olarak ; poli(vinil asetat) (PVAc) ve VAc kopolimerlerinden non-woven bağlayıcılar, kağıt kaplamalar, yapıştırıcılar ve su esaslı boyaların yapılmasında çok yüksek sıcaklık gerektirmediği için yaygın olarak kullanılır.

PVAc in yapıştırıcı olarak ana kullanım alanları paketleme-ambalaj ve ağaç yapıştırırmadır. PVAc in emülsiyon formu , bazı karakteristik özelliklerinden dolayı özellikle yapıştırıcılar için uygundur. PVAc emülsiyonlarının kararlılığı, modifiye edici ilavelerin yapılmasıyla izlenir. Çözücüler, plastifyanlar ve dolgu maddeleri, elastomerik yapıştırıcı lateklere göre ön-emülsiyon işlemi yapılmaksızın homopolimer ve kopolimer emülsiyonlara doğrudan katılabilir. Homopolimer emülsiyonlar, modifiye edici katkılardan daha fazla miktarda kısmi hidrolizlenmiş PVOH gibi koruyucu kolloid içerirler.

VAc , ilk kez 1912 de asetilen ve asetik asitten etilidendiasetatın hazırlanması sırasında bulundu. VAc in dünya üretimi 1950 den beri hızla artmaktadır. 1987 de dünya çapında yaklaşık olarak 2.83×10^6 ton monomer üretilmiştir (Enc.Polym.Sci.Eng., 1989).



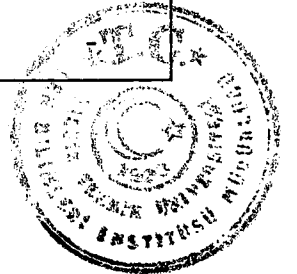
4.1.1. Vinil Asetatın Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

4.1.1.1. Vinil Asetatın Fiziksel Özellikleri

VAc ın birçok fiziksel özelliği ölçülmüştür. Bunlardan en önemli olanları Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1 VAc'ın Fiziksel Özellikleri

Özellik	Kirk-Othmer 1970	Enc.Polym.Sci. 1971	Ullmann's 1993
Kaynama Noktası (°C)	72.7	72.7	72-73
Erime Noktası (°C)	-100,-93	-92.8	-
Parlama Noktası (açık kap)	15-23 F	23 F	-8 C
Spesifik Yoğunluk (20/20)	0.9338	0.9342	-
Kırılma İndisi (n _D)	1.3952	1.3953	-
Viskozite (20°C de, cP)	0.42	0.43	-
Çözünürlük (20°C de,suda,%ağ.)	2.0-2.4	2.3	-
(50°C de,suda,%ağ.)	2.1-2.5	2.1	-
Yüzey Gerilim (dyne/cm)	-	25.5 (20 C)	-
T _g (homopolimer için,°C)	-	28-31	33
Buharlaştırma Isısı (72°C de)	90.6 (cal/g)	7.8 (kcal/mol)	90.607(cal/g)
Yanma Isısı	5.75 (kcal/g)	495 (kcal/mol)	24.06 (kj/g)
Polimerizasyon Isısı	21.3 (kcal/mol)	21+0.5 (kcal/mol)	1035.8(kj/kg)
İnhibitör İçeriği (ppm)	-	-	3-20
Buhar Basıncı (20°C de)	-	92 mmHg	12 kPa
Molekül Ağırlığı (g/mol)	-	86.091	-
Kritik Sıcaklık (°C)	252	240.8-228.9	-
Kritik Basınç	609 (psia)	45.67 (atm)	-
Kritik Hacim	-	0.265 (l/mol)	-
Kritik Yoğunluk (g/ml)	0.324	0.324	-

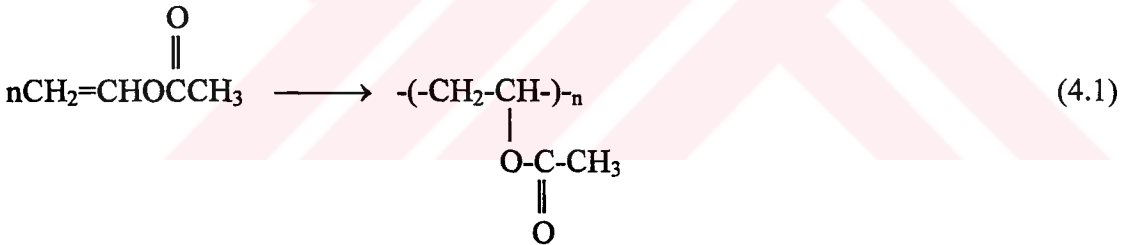


Buhar basıncı, buharlaşma ısı, buharın ısı kapasitesi , likidin ısı kapasitesi, likidin yoğunluğu, buharın viskozitesi, likidin viskozitesi, yüzey gerilim, buharın ve likidin termal iletkenliği gibi özellikler sıcaklığın fonksiyonu olarak değişir (Enc.Polym.Sci. , 1971).

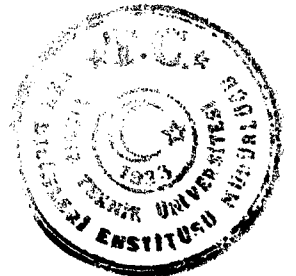
VAc organik likitlerle tamamen karışmasına rağmen suyla karışmaz. 20°C de suda VAc ın doymuş çözeltisi ağırlıkça % 2.0-2.4 VAc içerir, ayrıca VAc da suyun doymuş çözeltisi ağırlıkça % 0.9-1.0 su içerir. VAc ;su, metanol, heptan gibi bazı sıvılarla da azeotrop oluşturur.

4.1.1.2. Vinil Asetatın Kimyasal Özellikleri

VAc'ın en önemli kimyasal reaksiyonu serbest radikal polimerizasyonudur (Eşitlik 4.1).



Polimerizasyon; organik-inorganik peroksitler, azo bileşikleri, redoks sistemleri, ışık ve yüksek enerji radyasyonu ile başlatılabilir. Günümüze kadar anyonik ve kationik polimerizasyon mekanizmalarına ait az sayıda çalışma vardır. Polimerizasyon, sıradan aromatik hidroksil, nitro veya amin bileşikleri ve ayrıca oksijen, kinon, krotonaldehit, sülfür, bakır tuzları, konjuge poliolefinlerle önlenir veya çok kuvvetli bir şekilde geciktirilir. Son zamanlarda, VAc'ın polimerizasyon reaksiyonları için aktivasyon enerjisi, zincir transfer sabitleri, polimerizasyon hız sabitleri gibi kantitatif bilgiler bazı kaynaklarda yer almaktadır.



VAc kütle (bulk), süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilebilir. Bazı monomerler ile kolayca kopolimerleşir. Birkaç monomer için reaktivite oranları Tablo 4.2 de verilmiştir. Q (monomer reaktivite faktörü) ve e (elektronik faktör) değerleri sırasıyla 0.026 ve (-0.22) dir.

Tablo 4.2 VAc (M_1) Kopolimerlerinin Reaktivite Oranları (r_1, r_2)

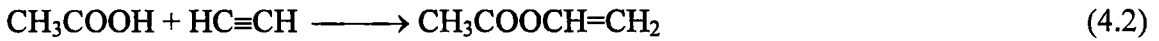
Komonomer (M_2)	r_1	r_2	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
Akrilik Asit	0.1	2	70
Akrilonitril	0.07	6	70
Etilen	1	1	90-150
Etil Vinil Eter	3	0	60
İzobütil Metakrilat	0.025	30	60
İzopropenil Asetat	1	1	75
Stiren	0.01	55	60
Vinil Klorür	0.6	1.4	40

VAc asidik ve bazik katalizörlerle asetik asit oluşturmak üzere hidrolize uğrar , vinil alkol oluşur. Ancak kararsız olduğundan hemen tautomerik düzenleme ile aset aldehyti meydana getirir (Enc.Polym.Sci. Eng., 1989).

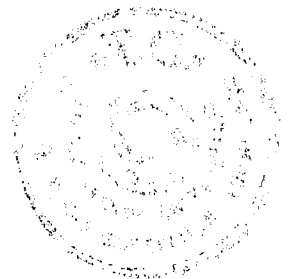
4.1.1.3. Vinil Asetatın Endüstriyel Üretimi Ve Ekonomisi

VAc ın ticari üretimi üç şekilde yapılabilir:

a) En eski ve halen en yaygın şekilde kullanılan metod, asetik asitin asetilene katılmasıdır (Eşitlik 4.2).



Bu reaksiyon endüstride buhar fazında gerçekleştirilir.



b) En yeni metod; Palladyum katalizörü ile asetik asidin etilene oksidatif katılmasıdır. Ticari olarak sıvı ve buhar fazında gerçekleştirilir (Eşitlik 4.3).



c) Diğer metod iki adımlı bir işlemdir. Birinci adımda, asidik anhidrit asetaldehitte birleşerek etilidendiasetatı oluşturur sonra VAc ve asetik aside pirolizlenir (Eşitlik 4.4 ve 4.5) (Kirk-Othmer Enc.of Chem. Tech., 1970).



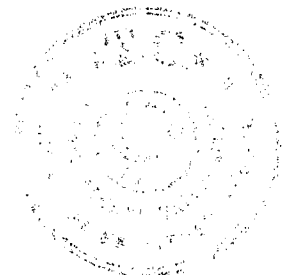
VAc ın saflığının ve uçucu safsızlıklarının saptanması için gaz kromatografi çok iyi bir metottur. Yaş kimyasal teknikler kullanılırsa VAc ın sulu çözeltisine bromin fazlası ilave edilir ve KI ün fazlası eklenir ve standart $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile titre edilir. Asitliği ise metanol çözeltisinde standart aldehitlerle NaHSO_3 in aşırısının katılmasıyla daha sonra standart iyot çözeltisi ile titrasyonu izler. Su içeriği ise Karl-Fisher metoduyla belirlenir. VAc ın uçurulmasından sonra; hidrokinon ve difenil amin, standart titrasyon teknikleriyle veya UV bölgesinde spektrofotometrik olarak saptanabilir.

VAc ın 1988'de asetik asit-etilen reaksiyonu ile Amerika'daki üretimi toplam olarak 1245.10^3 ton'dur. Aynı yıl Japonya'da (%90 etilen) 524.000 ton, tüm Batı Avrupa'da ise 510.000 ton (%60 etilen) üretilmiştir.

4.2. VİNİL ASETATIN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

4.2.1. Persülfat Başlatıcı İle Vinil Asetat'ın Emülsiyon Polimerizasyonu

VAc'ın emülsiyon polimerizasyonunun çok kompleks bir proses olduğu uzun süredir bilinmektedir (Furuta,M. 1974; El-Aasser,M.S. et. al. 1981; Chern,C.S. et. al. 1987).



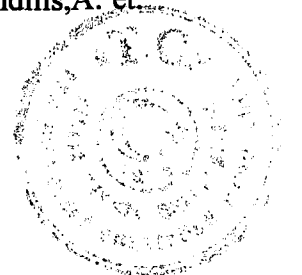
Bu *monomer*, diğer monomerlerle kıyaslandığında özel davranışı nedeniyle emülsiyonda 3 ana faktörden dolayı polimerleşebilir:

- 1) VAc suda çözünür.
- 2) Büyüyen radikallerin transfer reaksiyon hızı yeterince yüksektir.
- 3) Monomer-radikaller polimer-partiküllerden dışarı çıkabilir, üretilir, geri döner, yeniden başlama reaksiyonları verebilir.

Böylece, polimer graftlaşma ve çapraz bağlanma reaksiyonlarıyla sahip olduğu yapıyı değiştirebilir. Bununla birlikte polimerizasyon ürünü; partikül boyutları, partikül boyut dağılımı ve fonksiyonel gruplar dışında tamamen karakterize edilemez. Bilindiği gibi, su varlığında PVAc hidratasyona uğrayabilir. Sonuç olarak, bu prosesden dolayı camsı geçiş sıcaklığı (T_g) azalır ve su gerçek bir plastikleştirici gibi davranabilir (Donescu,D. et. al. 1993). VAc'ın emülsiyon polimerizasyonunda endüstriyel çalışmalarda monomer genel olarak destillenmeden kullanılır. Monomerde çözünebilen kirlilik düzeyi 50 ppm'den az olduğunda bunun dönüşüm ve partikül boyutu üzerine etkisi olmaz. Yüksek kirlilik düzeyleri, polimerizasyon hızını (R_p) ve dönüşümü azaltır. Monomerde çözünebilen kirlilik düzeyinin artmasıyla partikül çapı azalır (Dittman-McBain,C.B. et. al. 1989).

Emülsiyon polimerizasyonda suda veya yağda çözünebilen *başlatıcıların* kullanılması mümkündür. Suda çözünen başlatıcı sisteminin endüstriyel ve akademik çalışmalarda ortak yararı vardır. Suda çözünen başlatıcılardan daha çok amonyum persülfat (APS) seçilir. Bunun nedeni emülsiyonu stabilize edici etkisidir. Potasyum persülfat (PPS) ve APS endüstriyel ve akademik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. PPS'a göre APS'ın seçilmesi pratik nedenlerden kaynaklanmaktadır. Endüstri PPS kullanımından uzaklaşmaktadır. Son yıllara kadar yapılan çalışmalarda PPS kullanılmasına rağmen özellikle 1990 ve sonrasında, gıda paket uygulamalarında APS tercih edilmektedir (Dube,M.A. et. al. 1995).

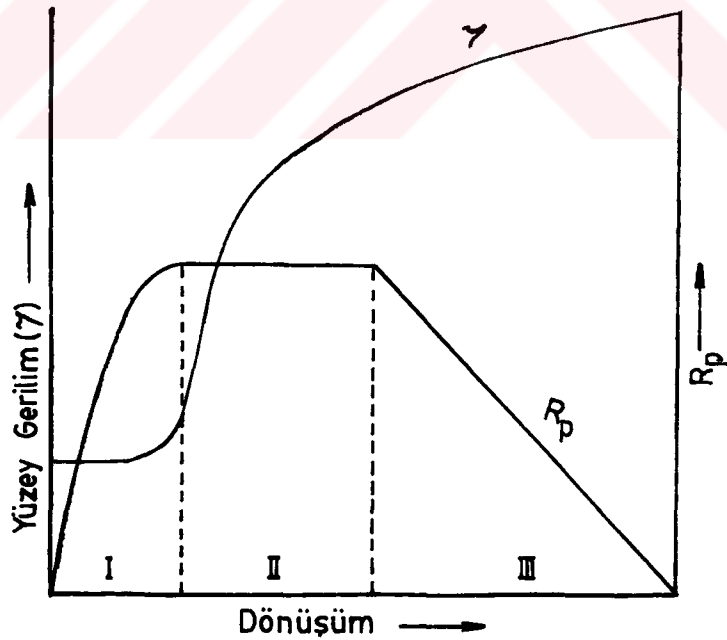
VAc homopolimer eldesinde *emülgatör* olarak daha çok sodyum lauril sülfat (SLS) kullanılır. Emülgatör safsızlıkları IR, NMR ve GPC ile belirlenir (Pendilis,A. et. al. 1988).



Reaksiyon ortamında bulunan oksijen geciktirici olarak reaksiyonun gidişini etkilemez (Dittman-McBain,C.B. et. al. 1989).

Karıştırma hızı arttıkça; partiküllerin minimum çapı artar, yeni oluşan partiküllerin çapı ve çekirdek partikül çapı artar, yeni oluşan partiküllerin sayısı azalır (Hayashi,S. et. al. 1989).

Sıcaklığın artmasıyla maksimum dönüşüm artar ve başlangıçtaki R_p artar, emülgatör, monomer ve başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla polimerizasyondaki partikül sayısı artar. Ayrıca sıcaklık artışıyla su fazındaki gibi polimerdeki monomerin çözünürlüğü, iyonik kuvvetin artmasıyla artar. Sıcaklığın ve dönüşümün artmasıyla yüzey gerilimde de artış olur (Klein,A. et. al. 1973). Sıcaklığın düşmesiyle monomer ve emülgatör konsantrasyonu artar ve M_v artar (Badran,A.S. et. al. 1990). Polimerizasyonun 3 temel aşaması (çekirdek partikül oluşumu, partikül büyüme ve monomer sonlanma) boyunca R_p -dönüşüm ve dönüşüm-yüzey gerilim ilişkisi Şekil 4.1'de verilmiştir (Ullmann's 1992).



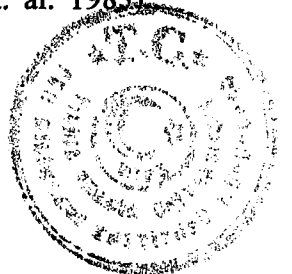
Şekil 4.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Dönüşüm- R_p ve Dönüşüm-Yüzey Gerilim İlişkisi



VAc'ın persülfatla başlatılan polimerizasyonunda sülfat anyonu ve hidroksil serbest radikalleri peroksidisülfatın bozunmasıyla üretilir ve çözünmüş monomerle reaksiyona girerek sulu fazda polimerizasyonu başlatır (Netschey,A. et. al. 1969 ; Warson,H. 1983). Partikül büyüme hızı, genellikle partiküldeki monomer konsantrasyonun, partikül boyutunun ve radikal adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının bir fonksiyonudur (Kiparissides,C. et. al. 1979).

Bu durum, partikül büyümesi ile açıklanabilir; sulu polimerin ilk oluşumu muhtemelen oligomeriktir. Polimerizasyon ilerlediğinde çözünmezliği meydana getirir. Partiküller, absorblanan monomerden oluşur, polimerizasyon %14 civarında ilerlediğinde geri kalan monomer polimer partikülleri içine absorblanır. Bu durumda polimerizasyon partiküllerde ve sulu fazda meydana gelir (Warson,H. 1983; Dittman-McBain,C.B. et.al. 1989). Partiküllerin içinde sonlanma reaksiyonları, jel veya oto-akselerasyon etkisiyle oluşur (Urquiola,M.B. et. al. 1993).

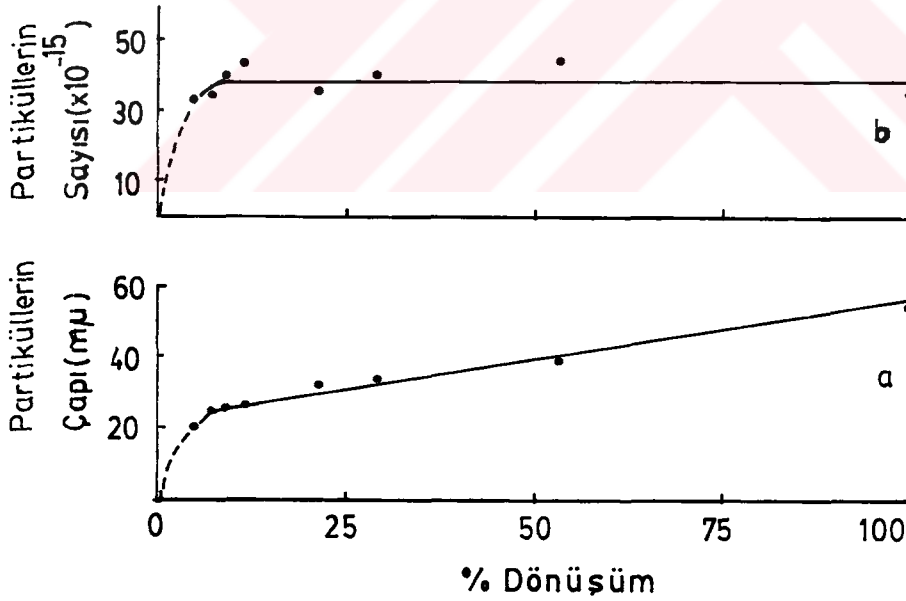
Yarı-kesikli sistemde; normal kesikli (batch) veya kısmen katılma reaksiyonun tersine, başlatıcının konsantrasyonu kademeli olarak azalır. Kısmen VAc monomerinin başlatılmasıyla ve PVOH molekülleri üzerinde kısmen graflaşması ve başlatıcı radikalleri tarafından hidrojen alınmasıyla yeni parçacıklar oluşur. Biradikallerin oluşumunun etkisi ve yoğun graflaşma, ki bu kısmen çapraz bağlanmaya yol açarak oluşur ve bu da lateksin alışılagelmedik özelliklerini açıklar. Oluşan lateks, partiküllerin içinde bulunduğu bu çok farklı ortam nedeniyle çok farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir (Warson,H. 1983) ve oldukça komplekstir. 0,1-4,6 μm arasında değişen boyutlardaki partiküllerle bir dispersiyon gibi davranan polimerin dışında, derecesine bağlı olarak sistem su fazı bileşenleri ve başlatıcı kalıntılarını içerir ve muhtemelen kalınlaştırıcı, plastikleştirici ve geçici birleştirici yardımcıları içerir. Aktif olarak büyüyen makromoleküller ve su faz bileşenleri arasında genellikle bazı etkileşimler vardır. Böylelikle son polimer parçacıkları yalnız emülgatörün veya hidrokolloidin adsorplanmış kısmını içermez, fakat onların yüzeyine kimyasal olarak graft yapmış bu materyallerin önemli bir miktarını içerir (Farmer,D.B. et. al. 1983).



Emülsiyon polimerlerinin kararlılığı, $K_2S_2O_8$ dan oluşan polimer parçacıklarının yüzeyinde, polimer zinciri sonunda bulunan sülfat iyon grupları ile açıklanabilir (Hayashi,S. et. al. 1976).

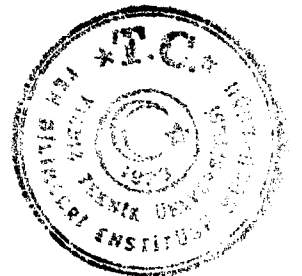
Dönüşüm gravimetrik (Hayashi,S. et. al. 1976; Dittman-McBain,C.B. et. al. 1989; Urquiola,M.B. et. al. 1992) ve toplam katı metodu (Furuta,M. 1974) ile belirlenir. Dönüşüm (%) arttıkça partikül çapı ve partikül sayısı artar (Şekil 4.2). Bu artış ~ %6 dönüşüme kadar çok hızlıdır. %10 dönüşümden sonra artış hızı yavaşlar ve sabit kalır (Netschey,A. et. al. 1970).

Artan % dönüşümle, jel etkisi nedeniyle molekül ağırlığında artış olur (Friis,N. et. al. 1974; Dube,M.A. et. al. 1995).



Şekil 4.2. Emülsiyon Polimerizasyonunda ;

- a) % Dönüşümün Fonksiyonu Olarak Partikül Çapı
- b) % Dönüşümün Fonksiyonu Olarak Partiküllerin Sayısı

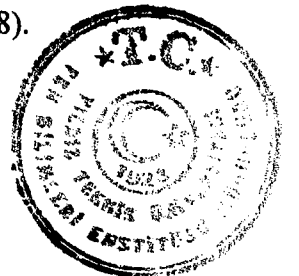


Lateks viskozitesindeki değişim polimerizasyon şartlarına bağlıdır. Genelde viskozite, polimerizasyon sıcaklığı ile artar. Polimerizasyon süresindeki artış, başka bir deyişle monomer ilave hızının azalmasıyla viskozite artar (Warson,H. 1983).

PVAc'in molekül ağırlığı; aseton (Wagner,R.H. 1947; Matsumoto,M. et. al. 1960; Netschey,A. et. al. 1969), metil keton (Matsumoto,M. et. al. 1960; Kominami,T. 1966; Graessley,W.W. et. al. 1967; Nagasubramanian,K. et. al. 1969), metanol (Matsumoto,M. et. al. 1960; Graessley,W.W. et. al. 1967) ve toluen (Graessley,W.W. et. al. 1967; Joshi,G.C. et. al. 1989) çözücülerini ile Ubbelohde viskozimetresi (Kominami,T. 1966; Graessley,W.W. et. al. 1967; Joshi,G.C. et. al. 1989; Yamamoto,T. et. al. 1992), Oswald viskozimetresi (Matsumoto,M. et. al. 1960), membran osmometresi (Graessley,W.W. et. al. 1967) ve buhar basıncı osmometresi (Graessley,W.W. et. al. 1967) ile ölçülmüştür.

VAc'in emülsiyon polimerizasyonundaki molekül ağırlığının belirlenmesi için (dallanma reaksiyonları gözönüne alınarak) geliştirilen modele göre; prosesin 2 aşamaya ayrılması gereklidir. 1. Adımda, reaksiyon karışımı 3 fazdan oluşur: su fazı, ayrı monomer fazı ve monomer-şişmiş polimer partiküllerinden oluşan polimer fazı. Birinci adım boyunca, partiküllerin bileşimi sabit kalır. Ayrı monomer fazı gibi görünen 2. adım başlar ve böylelikle 2. adımda reaksiyon karışımı su fazı ve monomer-şişmiş polimer partikülleri olmak üzere sadece iki fazdan oluşur. Bu adım boyunca partiküllerin bileşimi, monomer dönüşümü olan her yerde değişir (Friis,N. et. al. 1974).

Molekül ağırlığı; reaksiyon süresi gibi kullanılan emülgatör miktarına da bağlıdır (Bataille,P. et. al. 1990). Yüksek emülgatör konsantrasyonlarında yüksek M_w elde edilir, fakat düşük M_n gözlenir (Dittman-McBain,C.B. et. al. 1989). Ayrıca monomer konsantrasyonunun azalmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır ve molekül ağırlığı dağılımı genişler (Netschey,A. et. al. 1973). Başlıca polimere transfer nedeniyle M_w artarken, dönüşümün artmasıyla M_n artar (Friis,N. et. al. 1975). Başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla molekül ağırlığı azalır (Hamielec,A.E. et. al. 1978).



Molekül ağırlığı dağılımları ise; GPC ile (Bataille,P. et. al. 1990; Urquiola,M.B. et. al. 1992; Iabbadene,A. et. al. 1994) triklorbenzen (Netschey,A. et. al. 1973) ve THF (Baade,W. et. al. 1982; Lee,C.H. et. al. 1988; Lee,C.H. et. al. 1989; Lee,C.H. et. al. 1990; Dube,M.A. et. al. 1995) çözücüler ve polistiren standardı (Hamielec,A.E. et. al. 1978; Baade,W. et. al. 1982; Taylor,T.W. et. al. 1985) kullanılarak belirlenebilir.

PVAc lateksleri için *partikül boyutu*; ultrasantrifüj (Netschey,A. et. al. 1969) veya santrifüj (Netschey,A. et. al. 1970a, Netschey,A. et. al. 1970b), elektron mikroskobu (Netschey,A. et. al. 1970a; Klein,A. et. al. 1973), saçılım elektron mikroskobu (SEM) (Hayashi,S. et. al. 1989; Iabbadene,A. et. al. 1994) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) (Urquiola,M.B. et. al. 1992a; Urquiola,M.B. et. al. 1992b) ile belirlenmiştir. TEM ile ayrıca PVAc emülsiyon partiküllerinin mikroyapısı da, 30.000 ve 100.000 büyütme yapılarak bulunmuştur (Hayashi,S. et. al. 1989). Partiküllerin minimum çapı, Napper,D.H. et. al.(1962) tarafından basit bir ifadeyle hesaplanmıştır (Eşitlik 4.6).

$$R_m = \left(\frac{S_1}{IN} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

R_m : Partikülün minimum çapı (μm)

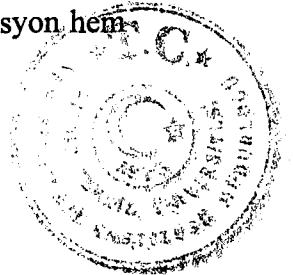
S_1 : Limit toplam yüzey alanı ($6,1 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g. lateks}$)

N : Unseeded polimerizasyonda oluşan partiküllerin sayısı

Sulu polimerizasyondan ele geçen VAc emülsiyon polimerleri *minimum film oluşum sıcaklığına* (MFT) sahiptir ve MFT'nin üzerinde kurutularak kolayca geçirgen polimer filme dönüşür (Hayashi,S. et. al. 1976).

4.2.2. VAc'ın Emülsiyon Polimerizasyonun Kinetiği ve Mekanizması

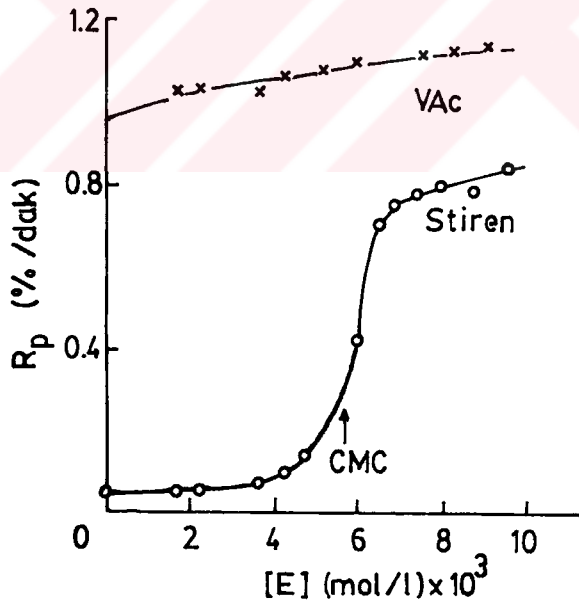
Hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyon mekanizmasındaki zorluk, bunların suda kısmi çözünürlüklerinden kaynaklanır. Bu durumda, polimerizasyon hem



su fazında hem de emülgatör misellerinde başlar. Partiküller ve emülgatörler arasındaki etkileşim o kadar azdır ki, partikül yüzeyinde adsorplanan emülgatörün miktarı partikülleri stabilize etmek için yeterli değildir. Stiren gibi hidrofobik bir monomerin emülsiyon polimerizasyonu sadece misellerde, VAc, MMA gibi hidrofilik bir monomerin emülsiyon polimerizasyonu ise hem su fazında hem de misellerde başlar.

Hidrofobik monomerlerin ve hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu arasındaki temel fark, hidrofobik monomerlerde emülgatörün sadece partiküllerin yüzeyinde adsorplanmasıdır.

Motoyama ve Mitsuoka, hidrofilik ve hidrofobik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu üzerine *emülgatörün etkisini* araştırmışlardır. VAc gibi hidrofilik bir monomerin polimerizasyon hızı, CMC'dan bağımsız olarak hemen hemen sabit kalır. Fakat stiren gibi hidrofobik bir monomerin polimerizasyon hızı CMC'da beklenmedik şekilde ani olarak artar (Şekil 4.3).

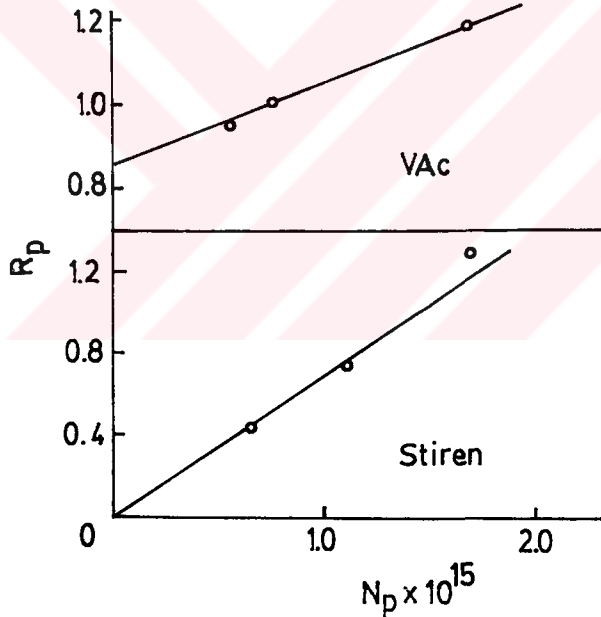


Şekil 4.3 VAc ve Stirenin Emülsiyon Polimerizasyonunda R_p - $[E]$ İlişkisi



Bu, emülgatörün; stirenin emülsiyon polimerizasyonunda aktif olduğunu, fakat VAc'ın emülsiyon polimerizasyon hemen hemen aktif olmadığını (inactive) gösterir. VAc'ın emülsiyon polimerizasyonu su fazında kolaylıkla başlatılır ve böylelikle emülgatörün varlığı veya yokluğu polimerizasyon hızını etkilemez. Bu sonuçlar, polimerizasyon boyunca partikül sayısının sabit olmadığını gösterir. Gerreus'e göre, su fazında partiküllerin kümeleşmesinde oluşan polimerin çökmesi emülgatör tarafından önlenir; başka bir deyişle, çökmüş polimer varsa kararlı emülsiyon partikülleri, sadece emülgatör tarafından korunarak oluşabilir. Bu nedenle partiküllerin toplam yüzey alanı emülgatör konsantrasyonu ile orantılıdır.

Patsiga,R. et. al. (1960) VAc ve stirenin emülsiyon polimerizasyonunu, emülgatör olarak SLS kullanarak başarmışlar ve Şekil 4.4'de gösterilen sonuçları elde etmişlerdir.



Şekil 4.4. VAc ve Stirenin Emülsiyon Polimerizasyonunda N_p - R_p İlişkisi

Stirenin emülsiyon polimerizasyonu durumunda, (partikül sayısı sıfır olduğundan) R_p sıfırdır. VAc durumunda, R_p sonlu bir değere sahiptir. Bu olgu ve Smith-Ewart teorisinden (S-E), VAc'ın polimerizasyonun misellerden çok başlıca su fazında olduğu anlaşılır. Patsiga et al. (1960) VAc emülsiyon polimerizasyonunun sistematik bir çalışmasını yapmışlar ve aşağıdaki ilginç yorumu sunmuşlardır:



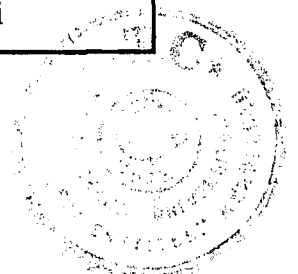
Polimerizasyon su fazında başlar; böylelikle polimer monomer ile şişer ve partikül oluşur. Zaten, monomer %20 dönüşümde difüzyonla partikül fazından su fazına geçer ve bu noktada monomer damlaları ortadan kaybolur ve böylelikle polimerizasyon su fazında yürür. Bu açıklama hidrofobik monomerlerin polimerizasyonu için önerilere tamamen zıttır, yani, polimerizasyon partiküllerde meydana gelir ve monomer damlalarından monomer sağlar. Bu 2 açıklama arasındaki göze çarpan fark, Patsiga'nın "polimerizasyon su fazında yürür" yaklaşımından çıkarılır.

VAc gibi hidrofilik bir monomer hem su fazında hemde miselde polimerleşir; yani emülgatör sadece yüzeyde değil partiküllerin içinde de vardır. Bu, emülgatörün sadece partikül stabilizasyonunda etkili olmadığını ve koruyucu kolloidin katılmasının gerekli olduğunu gösterir.

Tipik hidrofobik monomerler (stiren gibi) ve tipik hidrofilik monomerler (VAc, MMA gibi) için emülgatör varlığındaki emülsiyon polimerizasyonu Tablo 4.3'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.3. Hidrofobik ve Hidrofilik Monomerlerin Emülsiyon Polimerizasyonu Açısından Karşılaştırılması

Parametre	Hidrofobik monomer	Hidrofilik monomer
Başlama yeri	misel	misel ve su fazı
Emülgatör miktarı	az	fazla
Emülgatör dağılımı	partiküllerin yüzeyi	partiküllerin yüzeyi ve içi
Partikül boyutu	küçük	büyük
Partikülün stabilizasyonu	kolay	zor
Polimerizasyon derecesi	yüksek	bir parça yüksek
Film - Oluşma yeteneği	zayıf	iyi
Polimerin suya dayanıklılığı yada su geçirmezliği	iyi	zayıf
Koruyucu kolloid kullanımı	gereksiz	gerekli



VAc'ın emülsiyon polimerizasyonu 2 belirgin faktörle karakterize edilir:

a) Bunlardan biri, VAc'ın sudaki çözünürlüğüdür. VAc suda yaklaşık %2,5 oranında çözünür (Kırk-Othmer Enc. Chem. Technology 1970; Enc. Polym. Sci., 1971). Bu değer stireninkinden yaklaşık 100 kez daha büyüktür (Okamura,S. et. al. 1962).

Genelde VAc emülsiyon polimerizasyonunda ayrı monomer fazının görünmesine ilave olarak sabit reaksiyon hızı gösterir. Bu olay, VAc'ın nispeten yüksek su çözünürlüğü (Nomura,M. et. al. 1976; Zollars,R.L. 1979) ve monomere transfer sabitinin yüksek olması nedeniyle (Zollars,R.L. 1979; El-Aasser,M.S. et. al. 1981) meydana gelir .

VAc ve vinil klorür (VCl) gibi suda çözünen monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunun stirenden farklı olarak kinetik hal sapması (Okamura,S. et. al. 1962), Smith-Ewart (S-E) 2.durum kinetik teorisinden polimer partiküllerinden radikallerin önemli miktardaki desorpsiyonundandır. Bu fiziksel olayın önemine S-E 1940'larda dikkat çekmelerine rağmen VAc ve VCl'ün emülsiyon polimerizasyonunun, S-E 2.durum kinetik teorisinden kinetik sapmasını açıklamakta ve anlamada yetersiz kalmışlardır (Nomura,M. et. al. 1981).

b) Diğerisi ise VAc radikallerinin diğer maddelerin etkisine açık olmasıdır. Örneğin; VAc, emülsiyon polimerizasyonunda geciktirici ya da zincir transfer ajanından kolaylıkla etkilenir (Okamura,S. et. al. 1962).

Ayrıca Smith-Ewart tarafından türetilen kinetik eşitliklerde, $R_p \propto [I]^{0,5}[M]^1$ 'dır. VAc'ın persülfatla başlatılmış emülsiyon polimerizasyonunda; $R_p \propto [E][I](\text{Partikül sayısı})$ 'dır (Litt,M. et. al. 1970).

S-E' in $\bar{n} = 0,5$ ($\bar{n}$: her partiküldeki ortalama radikal sayısı) ideal durumu ve $\bar{n} > 0,5$ nonideal durum kullanılarak kinetik olarak incelendiğinde, VAc'ın stirenle



karşılaştırıldığında sudaki büyük çözünürlüğünden dolayı, reaksiyon bir emülsiyon polimerizasyonundan daha çok çözelti polimerizasyona benzer (Bataille,P. et. al. 1978).

VAc'ın emülsiyon polimerizasyonu, aşağıda maddeler halinde verilen nedenlerden dolayı S-E reaksiyon kinetiklerini izlemez.

1. VAc'ın unseeded polimerizasyonlarında hız, (monomer/su) oranına bağlı değildir. Eğer reaksiyon, S-E 1.durum kinetiği izlerse, $R_p \propto (V_{org}/V_{toplam})$ olmalıdır (Litt,M. et. al. 1970).

2. VAc'ın emülsiyon polimerizasyon 2 önemli noktada standart emülsiyon polimerizasyon düşüncesinden farklılık gösterir:

a) Başlama sulu fazda meydana gelir.

b) Radikallerin önemli bir miktarı sulu fazda bulunur ve monomere suda çözünebilen radikalleri zincir transferiyle verir ve 2 sonlanma adımı beklenir ki, bunların hiçbiri S-E sonlanmasına karşılık değildir (Litt,M. et. al. 1970).

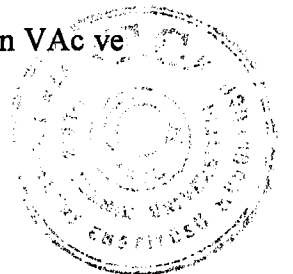
3. VAc emülsiyon polimerizasyonunda yüksek dönüşümlerde R_p lineer kalır. Bununla birlikte hız, [Partikül] ve toplam organik hacimden bağımsızdır. VAc için $[Np] \propto [E]^{1,9}$ dır. Bu durum S-E 1. durum kinetiğiyle uyuşmaz (Litt,M. et. al. 1970).

Ancak S-E teorisi VAc'ın polimerizasyonunu açıklamak üzere çeşitli kısıtlamalarla kullanıldığında R_p üzerine [I] ve [E]'nin etkisi gözlenmiştir (Trivedi,M.K. et. al. 1983). Harkins (1947), emülsiyon polimerizasyon teorisini genel kabullerle kalitatif olarak formüle etmiştir. Bu nedenle Dunn (1965), Harkins ve S-E teorisinin sonuçlarının her konuda, stiren dışındaki monomerlere uymadığını belirtmiştir.

Buna karşılık VAc emülsiyon polimerizasyonunun bazı durumlarda S-E kinetiğini izlediği belirtilmiştir. Bunlar:

a) Emülgatörsüz ortamda yapılan VAc emülsiyon polimerizasyonu S-E 3. duruma uyar (Napper,D.H. et. al. 1962).

b) S-E 1.durum kinetiği; polimerizasyon boyunca, monomere radikal zincirinin transferine göre yüksek bir hıza sahip olduğu ve suda orta derecede çözülebilen VAc ve

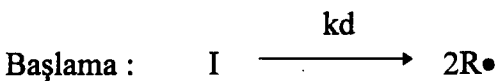


VCl gibi polar monomerler için reaksiyonu tipik olarak karakterize eder (Pendilis,A. et. al. 1988) ve PVOH (Vinol 205, 11.000 ve 31.000 molekül ağırlıklı PVOH) varlığında VAc emülsiyon polimerizasyonu S-E 2. ve 3. durum reaksiyon kinetiğini izler (Wang,S. et. al. 1994).

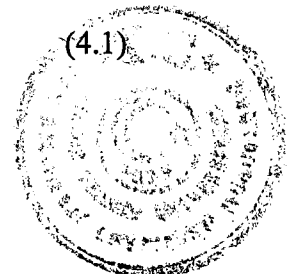
c) VAc'dan türemiş radikal çok reaktiftir ve birçok zincir transfer reaksiyonları gerçekleştirir. VAc monomerine zincir transfer sabiti yüksektir ($60^{\circ}\text{C}'de 2 \times 10^{-3}$). Bu nedenle VAc polimerizasyonlarının S-E 1.durum kinetiğini izlediği düşünülür ki, burada bir partiküldeki radikallerin ortalama sayısı (n) bazı koşullarda 0,5'den daha düşüktür (Dittman-McBain,C.B. et. al. 1989). Başka bir deyişle; VAc suda tamamen çözünür ve PVAc oligomerlere kolaylıkla transfer olur. Sonuçtaki monomerik radikaller çok hızlıdır ve polimerizasyon boyunca partikül yüzeyine kolaylıkla transfer olur. PVOH ile stabilize edilmiş sistemlerde ince hidrat tabakasının yüksek viskozitesi ve VAc yerine PVOH'e büyüyen PVAc zincirlerinin zincir transferi limit serbest radikal mobilitesi ile gösterilebilir. Bu nedenle n, polimerik olarak stabilize edilmiş partiküller için 0,5'e yakındır ve teorik olarak artan dönüşümle n artar. $n < 0,5$ olduğundan VAc sistemleri S-E 1.durum kinetiğini izler (Gilmore,C.M. et. al. 1993).

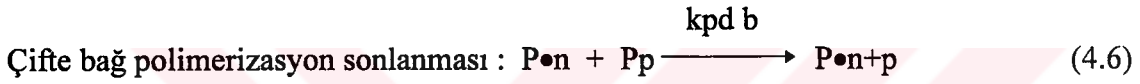
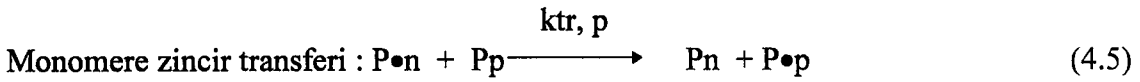
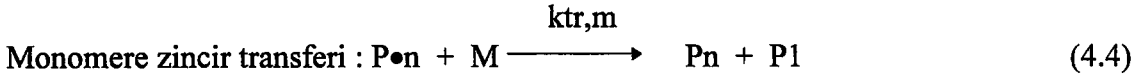
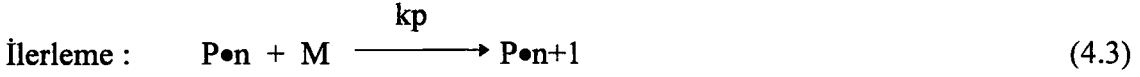
VAc'ın Polimerizasyon Reaksiyonları ve Mekanizması

VAc'ın emülsiyon polimerizasyonunun kinetik mekanizması genellikle su reaksiyon adımlarından oluşur: Zincir başlatılması, çoğalması, dallanması ve sonlanması. Reaksiyon mekanizması, polimer ve monomere zincir transferini içerdiği için komplekstir. Bu konuda ayrıntılı araştırmalar (Graessley et al., 1969; Saito et al. 1969; Nagasubramanian et al. 1970) yapılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonu, kütle ve çözelti polimerizasyonlarının tersine; heterojen başlama ve sonlanma mekanizmalarını izler, yani başlama ve sonlanma su fazından polimer partiküller ve miseller içerisine radikal absorpsiyonuyla ilerler. VAc'ın emülsiyon polimerizasyonu için reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi yazılabilir (Friis,N. et. al. 1974; Taylor,T.W. et. al. 1985).

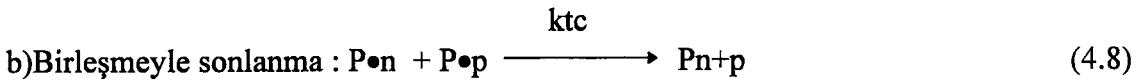
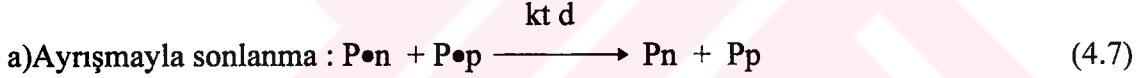


(4.1)



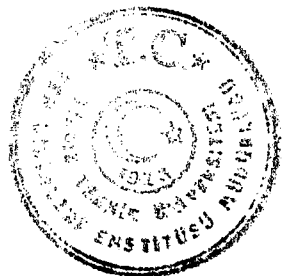


Sonlanmış çifte bağ polimerizasyonu:



VAc'ın emülsiyon polimerizasyonu şöyle özetlenebilir:

1) Başlatıcı sulu fazda serbest radikallere dekompoze olur ve bu primer radikaller, herhangi bir ayrıntılı büyüme olmaksızın, yeni oluşan misellere ve polimer partiküllerine girerler. Aslında bazı başlatıcı radikalleri partiküllere ve misellere girmeden önce çözünmüş monomer molekülleri ile çoğalabilir.

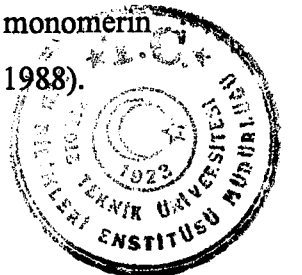


2) Büyüyen polimer partikülleri, birden fazla radikalde yerleşemez, hemen sonlanır. Başka bir deyişle, bir radikal bir partiküle girdiğinde, yeni bir zinciri başlatmasından ziyade orada mevcut bir radikal bulur.

3) Yalnız monomerik radikaller partiküllerden desorbe olurlar. Uzun zincirli radikaller partiküllerin yüksek viskozitesi ve su fazındaki düşük çözünürlüğünden dolayı desorbe olmayabilirler.

4) Sonuç olarak sonlanma yalnızca su fazından primer ve monomerik radikaller aracılığıyla oluşur. Sonlanma hızı, monomere ve polimere transfer hızıyla karşılaştırıldığında oldukça yavaştır (Friis,N. et. al. 1974). Temel sonlanma, orantısız (disproportion) sonlanmadır.

Çoğalan polimer zincirleri su fazı radikallerinin, ki bunlar sadece primer radikallerden oluşur (bunlar da başlatıcı dekompozisyonunundan ve monomerik radikallerden üretilen başlatıcı radikallerdir), girmesiyle üretilir. Absorplanmış primer radikaller monomer molekülleriyle reaksiyona girerek monomerik radikalleri oluştururlar. Absorplanmış radikallerin ömrü çok kısadır ve bu radikaller hızlı çoğalma nedeniyle desorbe olmazlar. Partiküllerdeki monomerik radikaller; su fazından, monomerik radikallerin, misel ve ölü polimer partikülleri içinde direkt absorpsiyonuyla ayrıca üretilirler. Polimerizasyonda oluşan zincir uzunluğu kontrol reaksiyonlarından biri, zincir transferidir. Zincir transferi başlıca vinil gruplarındandır. Transfer ajanları; adsorplanmış emülgatör molekülleri, emülgatörün içerdiği safsızlıkları, monomer molekülleri ve ölü polimer zincirleri olabilir. VAc polimerizasyonu için yalnız iki transfer reaksiyonu olasılığı vardır. Bunlar, monomere transfer ve ölü polimer zincirlerine transfer'dir. Çifte bağ reaksiyonunun sonlanması, çoklu çoğalma tipidir. VAc için bu reaksiyon ilk olarak Graesley tarafından tanınmıştır. Bu reaksiyon molekül ağırlığında büyük bir artışa yol açar. Canlı polimer zincirlerinin aktif uçları, adsorplanmış emülgatör baş grupları ve onların ilk birkaç C atomunun hidrofobik kısmı yakınında yerleşir. Bu, çoğalan radikal polaritesi ve su fazından monomerin sürekli difüzyonu nedeniyle (El-Aasser,M.S. et. al. 1981; Lee,C.H. et. al. 1988).



4.2.2.1. Polimerizasyon Hızına Başlatıcı Konsantrasyonunun [I] Etkisi

Litt'e (1970) göre, seeded polimerizasyonda $R_p \propto [I]^{0.8} [Part.]^{0.2} V_{monomer}^{0.35}$ yazılabilir.

El-Aasser (1981) $R_p \propto [I]^{0.6} [Part.]^{0.12} V_{VAc}^{0.39}$ olduğunu belirtmiştir.

Emülsiyon polimerizasyon hızı, polimer partiküllerinin fazla oluşu nedeniyle hesaplanabilir.

$$R_p \propto [I_0]^{0.5} N_T^{0.5} V_p^{1/3} \quad (4.9)$$

Su fazındaki damlalar gibi mevcut monomerin tamamen absorplanmasından sonra,

$$N_T V_p = V_p \quad (4.10)$$

$$\text{Ayrıca } R_p \propto [I_0]^{0.5} N_T^{1/6} V_p^{1/3} \text{ yazılabilir.} \quad (4.11)$$

Burada;

N_T = Suyun birim hacmindeki polimer partikülünün toplam sayısı,

I_0 = Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu,

V_p = Suyun birim hacmindeki polimer partikülünün toplam hacmi'dir.

Bu eşitlik VAc'ın emülsiyon polimerizasyon hızı için önerilmiştir (Nomura,M. et. al. 1976; Nomura,M. et. al. 1981).

R_p üzerine [I] nun etkisi Tablo 4.4 de topluca verilmiştir.

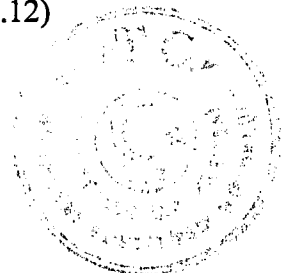


Tablo 4.4. R_p - $[I]$ ilişkisi

Sıcaklık (°C)	Koşullar	$[I]$ nun R_p deki Derecesi	Referans
(-)	Düşük konsantrasyonlarda 1.0'den 0.7'ye değişir. PVAc için	1.0 - 0.7 0.7	O'Donnell et.al. 1958
60	0.8×10^{-3} M $K_2S_2O_8$ varlığında, SLS kullanıldığında	0.8	Patsiga et.al. 1960
-	-	0.5	Napper et.al. 1962 ; Harriot 1971
60	$(0.185 - 1.48) \times 10^{-3}$ M $K_2S_2O_8$ varlığında, SLS kullanıldığında	0.64	Dunn et. al.1965
60	$(0.25 - 2.0) \times 10^{-3}$ M $K_2S_2O_8$ varlığında, SLS kullanıldığında Sabit partikül konsantrasyon sayısında 0.05 M fosfat tamponu kullanıldığında	1.0 0.8 0.6	Litt et.al. 1970 Litt et.al. 1970 Litt et.al. 1970
-	- Düşük konsantrasyon için 2×10^{-4} M dan yüksek başlatıcı kons.	2 0.5 - 1.0 1.0 0.6	Harriot 1971
		0.5	Friis et.al. 1975; Zollars 1979
	Jel etkisi nedeniyle	0.8	Greene et.al. 1976
50	$(0.25 - 4.0) \times 10^{-3}$ M başlatıcı konsantrasyon aralığında 1.0×10^{-3} M'dan büyük $[I]$ larında	0.72 ± 0.07 0.56 ± 0.03	Zollars 1979
60	1.0×10^{-3} M'dan büyük $[I]$ larında	0.65 ± 0.07 0.93 ± 0.12 0.88 ± 0.14	El-Aasser 1981
	a) Emülgatör olarak PVOH ve SLS kullanıldığında b) VAc için	0.75 - 1.0 0.5 - 1.0	Urquiola et.al. 1992; Dunn et.al. 1976 Urquiola et. al. 1992
		1	Lepizzera et.al. 1994

$K_2S_2O_8$ ve SLS ile VAc emülsiyon polimerizasyonu için aşağıdaki hız eşitliği
Harriot tarafından önerilmiştir (Trivedi,M.K. et. al. 1983):

$$R_p = k_p(M)_p \left(\frac{2k_d[I]_w V_w V_p}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.12)$$



Burada ;

$(M)_p$: Polimer fazındaki monomer konsantrasyonu,

$[I]_w$: Sulu fazdaki başlatıcı konsantrasyonu

V_w, V_p : Su ve polimer fazlarının hacim fraksiyonları

k_p, k_t : İlerleme ve sonlanma hız sabitleri ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

k_d : Başlatıcı için dissosiasyon (bozunma) sabiti

R_p : Polimerizasyon hızı ($g \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Harriot VAc'm emülsiyon polimerizasyonu için; polimerizasyonun polimer fazında (monomer- polimer partikülleri) gerçekleştiğini belirtmiştir. Bu görüş, radikallerin denge dağılımı fikrine dayanmaktadır. Bu da; polimer partikülleri arasındaki iç değişimin yüksek bir hızla olması, monomere zincir transfer hızının yüksek olması ve radikallerin orta kararlı su çözünürlüğü nedeniyle mümkündür (Trivedi,M.K. et. al. 1983). Polimerizasyon hızı, polimer fazının 0.471'ci kuvvetine bağlıdır. Bu değer, Harriot'un denge teorisi tarafından tahmin edilen 0.50 değerine yakındır (Trivedi,M.K. et. al. 1983).

VAc, $K_2S_2O_8$ 'ın dekompozisyonunu hızlandırır. Bu nedenle reaksiyon ortamında varolan başlatıcının hızı düşer (Dittman-McBain,C.B. et. al. 1989). Yeni başlatıcının ilavesi sırasında R_p artar (Litt,M. et. al. 1970; Badran,A.S. et. al. 1990). Düşük başlatıcı seviyelerinde artan başlatıcı konsantrasyonuyla partikül sayısı artar (Zollars,R.L. 1979).

$R_p \propto \mu^{0.60}$ (Litt,M. et. al. 1970) ve $[I]$ artmasıyla μ (iyonik kuvvet)'i artırır ve koagülasyon (kümeleşme, topaklanma) partikül sayısının belirlenmesinde önemli rol oynar. 50°C 'de yüksek $[I]$ da partikül sayısında büyük artış gözlenir. Bu da yüksek μ 'teki emülgatörün tuz vermesi veya partiküllerin yüzey potansiyellerindeki artış nedeniyledir. Bunun nedeni de, koagülasyondan gelen her partiküldeki sülfat son gruplarının fazla sayıda oluşudur (Zollars,R.L. 1979).



4.2.2.2. Polimerizasyon Hızına Emülgatör Konsantrasyonunun Etkisi

R_p , %15-80 monomer dönüşümünde $[E]$ nun artmasıyla hafif lineer olarak artar (Nomura,M. et. al. 1976). Klasik emülsiyon polimerizasyonda R_p , artan emülgatör konsantrasyonuyla artar (Bataille,P. et. al. 1990; Urquiola,M.B. et. al. 1992).

R_p üzerine;

a) Nötral sabunların (Napper,D.H. et. al. 1962).

b) Emülgatör konsantrasyonu (Patsiga,R. et. al. 1960; Litt,M. et. al. 1970; Kiparissides,C. et. al. 1980) ve θ 'nın (ortalama alıkonma zamanı) (Kiparissides,C. et. al. 1980) farkedilir bir etkisi yoktur.

R_p ; emülgatör konsantrasyonundan, emülgatör tipinden ve emülsiyondaki μ 'ten bağımsızdır (El-Aasser,M.S. et. al. 1981).

Ancak bazı koşullarda R_p , emülgatör konsantrasyonuyla değişir. Bunlar Tablo 4.5'de gösterilmiştir.

Tablo 4.5. R_p - $[E]$ ilişkisi

Koşullar	$[E]$ nun R_p 'deki Derecesi	Referans
$K_2S_2O_8$ ve kısmi hidrolizlenmiş PVAc kullanıldığında	0.9 ± 0.1	O'Donnell et.al 1958
Non - iyonik emülgatör kullanıldığında	3	Litt et.al. 1970
Sürekli karıştırılmalı tank reaktör (CSTR) için	0.10	Greene et al. 1976
1) Kesikli reaktör için 2) 2.7 - 10.9 g/l H_2O seviyelerindeki Emülgatör konsantrasyonlarında	0.12 ± 0.02	Zollars 1979 El-Aasser et.al. 1981

VAc'ın emülsiyon polimerizasyonu için şunlar özetlenebilir:

a) $R_p \propto [E]^{3/5} [M]^0$ (O'Donnell,J.T. et. al. 1958).

b) R_p , $[E]$ dan bağımsızdır (Patsiga,R. et. al. 1960; Gulbekian,E.V. 1968).

c) Polimerizasyon ortamındaki $[E]$ nun artmasıyla R_p çok fazla artmaz (Okamura,S. et. al. 1962). Bu artış $\log [E]^{0.20}$ düzeyindedir (Badran,A.S. et. al. 1990).

d) Non-iyonik emülgatör kullanıldığında, $[E]$ nun artmasıyla R_p azalır (Okamura,S. et. al. 1962) (Şekil 4.5).

$$R_p \propto [E_0]^{0.15} [I_0]^{0.50} [M_0]^{0.38}$$

e)

$$N_T \propto [E_0]^{0.92} [I_0]^{0.0} [M_0]^{0.0}$$

ifadesinden R_p 'nin , $[E]$ 'yla arttığı anlaşılr (Nomura,M. et. al. 1976).

Burada;

E_0 : Emülgatörün başlangıç konsantrasyonu

I_0 : Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu

M_0 : Monomerin başlangıç konsantrasyonu

N_T : Toplam partikül sayısı

f) $R_p \propto [E]^{0.1} [I]^{0.8} \theta^{0.0}$

$[I]$ ve θ nın artmasıyla kararsız davranış eğilimi artar. PVAc lateksleri için, farklı θ ile veya reçete değişikliği ile ortalama molekül ağırlığı önemli oranda değişmez. Bu durum, VAc monomeriyle yüksek transfer reaksiyon hızı nedeniyle düşük dönüşümlü VAc polimerizasyonları için beklenir (Greene,R.K. et. al. 1976).



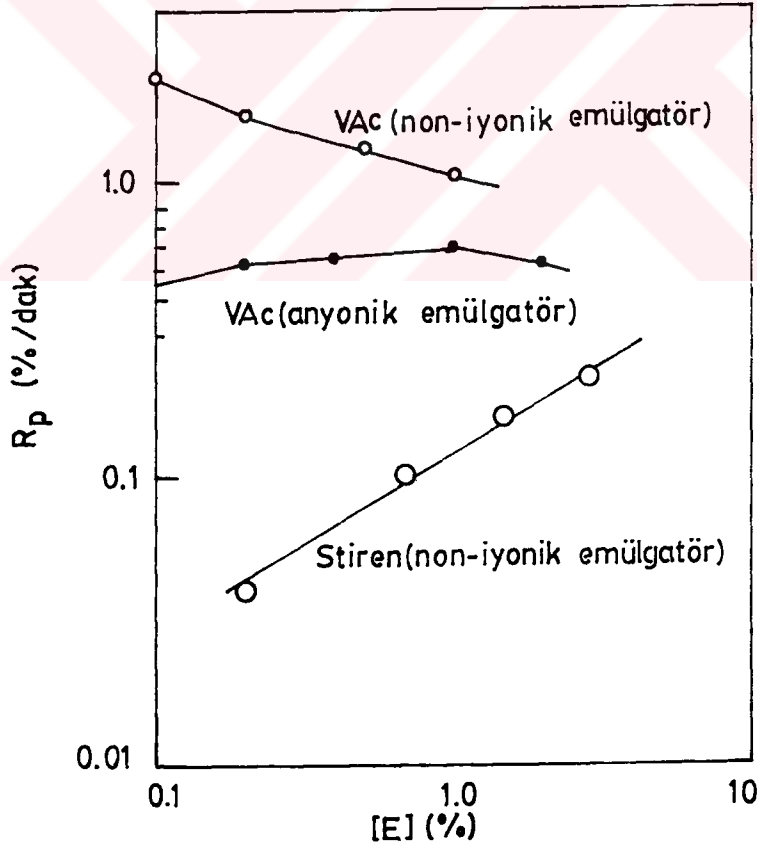
g) Sodyum alkil sülfat ile stabilize edilmiş VAc emülsiyon polimerizasyonunda; R_p ve partikül sayısı, artan alkil zincir uzunluğu ile artar (Zollars,R.L. 1979; El-Aasser,M.S. et. al. 1981).

h) SLS kullanılarak yapılan VAc emülsiyon polimerizasyonunda R_p , emülgatör konsantrasyonuyla artar (Bataille,P. et. al. 1990).

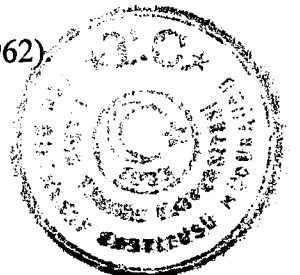
i) Emülgatör olarak PVOH'ün kullanıldığı VAc emülsiyon polimerizasyonu için

$$R_p \propto [E]^{0.20} [I]^{0.88} [M]^{0.22}$$

olduğu önerilmiştir (Badran,A.S. et. al. 1990). R_p 'nin monomer konsantrasyonuna bağlı oluşu kesin olarak açıklanamamakla beraber, PVOH'ün kullanılması ve PVAc'ın su tarafından şişirilmesine bağlanmıştır.



Şekil 4.5. VAc İçin 60°C'de R_p - [E] İlişkisi (Okamura,S. et. al. 1962).



Başlangıç emülgatör konsantrasyonu çok düşük olduğunda, γ (yüzey gerilim) keskin bir şekilde artar (Nomura,M. et. al. 1976).

O'Donnel et al. (1958) R_p 'nı, $R_p \propto [E]^{3/5} \rho^{2/5} [I]^{0.7}$ (ρ : serbest radikal oluşum hızı) şeklinde vermişler ve R_p 'nin monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğunu belirtmişlerdir.

4.2.2.3. Polimerizasyon Hızına Partikül Sayısı (N_p) Ve Partikül Konsantrasyonunun $[P]$ Etkisi

Patsiga ve arkadaşlarına göre (1960);

$R_p \propto N_p^{0.2}$ ve R_p , $[E]$ dan bağımsız olduğundan $R_p \propto [P]$ 'dir.

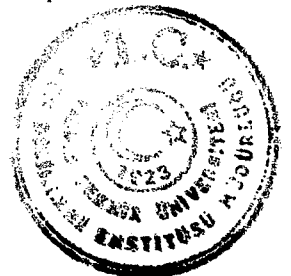
Lateks partiküllerin sayısı $\propto R_p$ ve lateks partiküllerindeki serbest radikallerin sayısı arttıkça R_p artar (Napper,D.H. et. al. 1962).

Tamamen polimerleşmiş latekste partikül boyutu, artan başlatıcı konsantrasyonu ile azalır, fakat N_p artar ve $[M]_0$ 'nun artmasıyla partikül boyutu artar, N_p azalır (Dunn,A.S. et. al. 1965).

$N_p \propto [E]^{1.9}$ (Litt,M. et. al. 1970), $N_p \propto [I]$ ve $R_p^{0.5 - 1.0} \propto N_p^{0.0 - 1.0}$ 'dir. (Zollars,R.L. 1979).

Tüm başlatıcı seviyelerinde artan dönüşümle N_T (toplam partikül sayısı) artar. $(0.125-0.5) \times 10^{-3} M$ 'lık düşük başlatıcı konsantrasyonlarında artan başlatıcı konsantrasyonu ile son N_p 'nın arttığı Litt tarafından gözlenmiştir (Zollars,R.L. 1979).

Dunn ve Chang'a göre emülgatör konsantrasyonun artmasıyla N_p azalır (Kiparissides,C. et. al. 1980b).



Emülgatör konsantrasyonunun artmasıyla N_p artar ve bu da R_p 'yi artırır (Badran,A.S. et. al. 1990).

VAc'ın emülsiyon polimerizasyonu için N_p 'nin emülgatör konsantrasyonuyla ilişkisi;

- a) Nomura et. al. (1976) tarafından 0.94
- b) Litt et. al. (El-Aasser,M.S. et. al. 1981) tarafından 0.9
- c) Friis et. al. (Urquiola,M.B. et. al. 1992a) tarafından 0.5 olarak bulunmuştur.

4.2.2.4. Polimerizasyon Hızına Polivinil Alkolün Etkisi

O'Donnell'e göre (1958) $R_p \propto [PVOH]^{1.0}$ ve $R_p \propto [PVOH][I]^{0.7}$, Schuller'e göre $R_p \propto [PVOH]^{0.7}$ ve $R_p \propto [PVOH]^{0.25-1.0}$ (Gulbekian,E.V. et. al. 1973) olarak ifade edilmiştir.

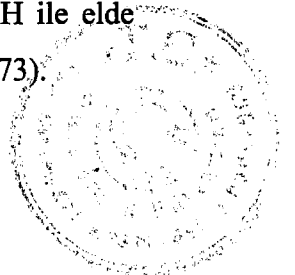
Kamogawa başlatıcı olarak APS kullanıldığında R_p 'nı;
 $R_p \propto [PVOH]^{0.25} [M][I]$ şeklinde belirtmiştir (Gulbekian,E.V. et. al. 1973).

PVOH'deki asetil içeriğinin artmasıyla R_p azalır. Bununla birlikte, emülgatörün hidrofilik kısımları lateks partiküllerindeki polimer radikallerine giremeyebilir ve artan asetil içeriğinin etkisiyle lateks partiküllerinin yüzeyinde adsorplanan gruplarının konsantrasyonlarını artırabilir (Dunn,A.S. et. al. 1976).

VAc için;

a) 60°C'de persülfatla başlatılmış, PVOH ile stabilize edilmiş VAc emülsiyon polimerizasyonda; $[PVOH]$ nun artmasıyla R_p 'nin gitgide azaldığı bulunmuştur (O'Donnell,J.T. et. al. 1958; Dunn,A.S. et. al. 1965; Gulbekian,E.V. 1968). Benzer bir etki Napper et al. (1971) tarafından da belirtilmiştir .

b) Motoyama, Yamamoto ve Okamura VAc'ın emülsiyon polimerizasyonunda; kısmen hidrolizlenmiş PVOH ile elde edilen R_p 'nin, tamamen hidrolizlenmiş PVOH ile elde edilen R_p 'dan daha büyük olduğunu belirtmişlerdir (Gulbekian,E.V. et. al. 1973).



c) VAc emülsiyon polimerizasyonunda R_p bazı $[PVOH]$ 'ları ile artar. PVOH'ün etkisi monomer konsantrasyonuna bağlıdır ve bu etki nedeniyle önemli miktarda graft kopolimer oluşur (El-Aasser,M.S. et. al. 1981).

d) Moritz et al. tarafından (Lepizzera,S.M. et. al. 1994), PVOH kullanılan VAc'ın emülsiyon polimerizasyonu boyunca çekirdek partiküllerin sayısının başlangıçtaki monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğu belirtilmiştir.

4.2.2.5. Polimerizasyon Hızına Monomer Konsantrasyonunun $[M]$ Etkisi

%85-90 dönüşüme kadar R_p partiküllerdeki $[M]$ dan bağımsızdır (Litt,M. et. al. 1970; El-Aasser,M.S. et. al. 1981).

VAc'ın emülsiyon polimerizasyonunda; %20 dönüşümde ayrı monomer fazı ortadan kalkar ve %20-80 dönüşümde sabit bir hız periyodu gözlenir (Zollars,R.L. 1979).

Genel olarak $R_p \propto [M]^{0.22}$ (Badran,A.S. et. al. 1990) yazılabilir.

4.2.3. VİNİL ASETATIN NON-İYONİK EMÜLGATÖRLERLE EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

Tipik olarak VAc suda çözündüğünden reaksiyonda büyüyen polimer partiküllerine çok kolay difüzlenir. Monomer ve katalizörler, tamponlanmış bir PVOH çözeltisine eklendiğinde başlatıcı ve monomer gecikmeleri ile yarı-kesikli bir konfigürasyon oluşur (Gilmore,C.M. et. al. 1993b).

VAc monomeri ticari saflıkta kullanıldığında (Lepizzera,S.M. et. al. 1994); ticari VAc içinde bulunan 5-20 ppm'lik düşük hidrokinon düzeyleri polimerizasyonu 5s kadar geciktirebilmektedir (Gilmore,C.M. et. al. 1993b).



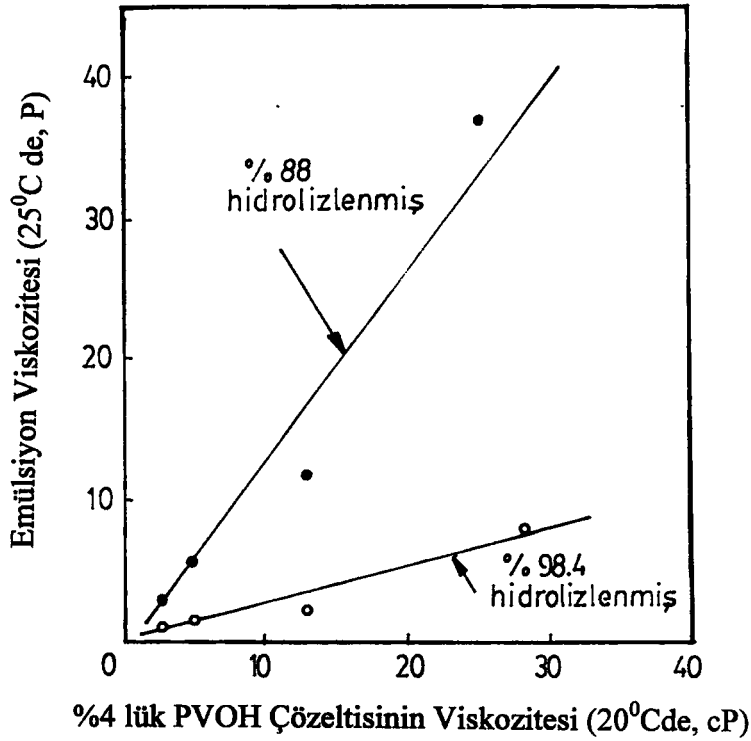
Başlatıcı olarak, daha çok persülfatlar $K_2S_2O_8$ (Noro,K. 1970; Donescu,D. et. al. 1985b; Donescu,D. et. al. 1990; Richard,J. 1993; Donescu,D. et. al. 1994) ve $(NH_4)_2S_2O_8$ (Elgood,B.G. et. al. 1964; Gulbekian,E.V. 1968; Noro,K. 1970) ve daha az olarak da H_2O_2 -Tartarik asit redoks sistemi (Noro,K. 1970; El-Aasser,M.S. et. al. 1981) kullanılır.

Non-iyonik emülgatör olarak daha çok sodyum lauril sülfat (SLS), etilen-propilen blok kopolimeri (Pluronik F68) ve 16 etoksilatlı nonil fenol (NP-16), 20 etoksilatlı nonil fenol (NP-20) ve 40 etoksilatlı nonil fenol (NP-40) (Chern,C.S. et. al. 1995) kullanılarak emülsiyon polimerleri elde edilebilir.

VAc'ın yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonunda, *koruyucu kolloid ve makromoleküler stabilizatör* olarak hidroksi etil selüloz (HEC) (Donescu,D. et. al. 1990; Donescu,D. et. al. 1994), PVOH (Hayashi,S. et. al. 1972; Gulbekian,E.V. et. al. 1973; Dunn,A.S. et. al. 1976; El-Aasser,M.S. et. al. 1981; Donescu,D. et. al. 1985a; Donescu,D. et. al. 1989; Gilmore,C.M. et. al. 1993a , 1993b; Richard,J. 1993) ve PVOH karışımı (PVOH 26 ve PVOH 103) (Lepizzera,S.M. et. al. 1994) kullanılır. PVOH saflaştırılarak ve saflaştırılmadan yapılan VAc emülsiyon polimerizasyonu için (dönüşüm) reaksiyon hızı çok küçük bir fark gösterir. Bu da saflaştırılmadan kullanılan PVOH daki geciktiricinin etkisidir. Bununla birlikte PVOH zincirindeki kromofor grupların varlığından dolayı (konjuge $C=C$ çifte bağlarıyla ortak karbonil nedeniyle 280 ve 210 nm de absorpsiyon bandlarına sahip olması nedeniyle) UV absorpsiyonu yapabilirler (Lepizzera,S.M. et. al. 1994).

Polimerizasyon işlemlerinde %88 hidroliz derecesine sahip olan PVOH kullanılır (Şekil 4.6). PVOH ile stabilize edilmiş PVAc lateksleri 1930 ların ortalarından itibaren yapıştırıcı ve kaplama endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak ürün kalitesi ve kararlılığı, ham madde ve proses çeşitliliğine bağlıdır (Gilmore,C.M. et. al. 1993a). Sulu bir PVOH çözeltisinde VAc ın çözünürlüğünün, asetat grupları arasındaki assosiasyondan dolayı sudan daha büyük olması beklenir (Gilmore,C.M. et. al. 1993b).



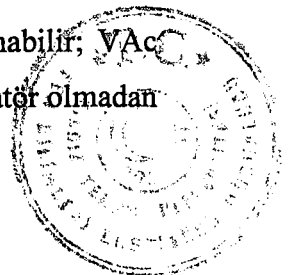


Şekil 4.6. PVOH'ün Hidroliz Derecesiyle Viskozite Değişimi

Polimerizasyon sıcaklığı olarak genellikle 60°C seçilir. Ancak daha düşük sıcaklıklarla da çalışılabilir (Dunn,A.S. et. al. 1965; El-Aasser,M.S. et. al. 1981).

Karıştırma hızı için; Daniel et al., karıştırma zamanının artmasıyla VAc'ın emülsiyon polimerizasyon hızında bir artış belirlediler. Karıştırma hızının artmasıyla polimerizasyon hızının azalmasının, atmosferik oksijen ve reaksiyon karışımı arasındaki difüzyon nedeniyle olabileceğini ileri sürdüler. 400 devir/dak'dan yüksek karıştırma hızlarında dönüşüm artar, bunun sonucu olarak difüzyon olayı polimerizasyon hızını indirek olarak etkileyebilir. Kiparissides et. al. (1980a, 1980b) VAc'ın sürekli emülsiyon polimerizasyonda diğer yazarlarınkinden farklı olarak, karıştırma hızındaki bir artışın kararlı-hal dönüşümünde bir azalmaya neden olduğunu bulmuşlardır. Karıştırma hızının artmasıyla dönüşüm azalır (Donescu,D. et. al. 1985a, 1985b). Bu durum diğer literatür verileriyle de uymaktadır (Kiparissides,C. et. al. 1980a, 1980b; 1980c). Polimerizasyon ürünlerinin yapısı da karıştırma hızıyla değişir (Donescu,D. et. al. 1985b).

PVOH varlığında VAc'ın emülsiyon polimerizasyonu şöyle açıklanabilir; VAc hidrofilik bir monomerdur ve sulu çözeltide VAc'ın polimerizasyonu emülgatör olmadan



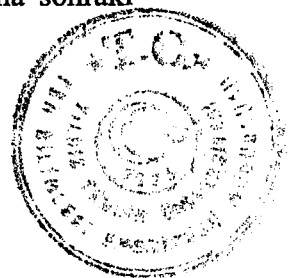
da suda çözünen başlatıcılarla başlatılabilir. Polimer partikülleri suda oluştuğunda; polimer moleküllerinin son gruplarının çoğu oluşan partiküllerin yüzeyinde ortaya çıkar ve bunlar son gruba doğal olarak kendiliğinden taşındığından hem elektriksel itme hem de hidrasyon etkileri yoluyla lateks partiküllerinin stabilizasyonuna yardım eder (Hayashi,S. et. al. 1972).

Yüksek dönüşümde yani polimerizasyonun son aşamasında; sulu fazdaki polimer partiküllerini saran emülgatör miktarının belirli limitlerin altında azalması koruyucu kolloidlerin yokluğu nedeniyle emülsiyon partiküllerinin topaklanmasına neden olur (Gavat,I. et. al. 1978; Donescu,D. et. al. 1985a). Artan karıştırma hızıyla dönüşümün azalması polimerizasyon kinetiği üzerine oksijenin geciktirme etkisi ve koagülasyon nedeniyledir (Donescu,D. et. al. 1989). Monomerin dönüşümü, partikül sayısı ve stabilitedeki artışla artar (Donescu,D. et. al. 1985b).

Karıştırma hızı arttıkça yarı-sürekli polimerizasyonda dönüşüm azalır (Donescu,D. et. al. 1989; Donescu,D. et. al. 1990). Aynı durum sürekli polimerizasyonda da geçerlidir (Kiparissides,C. et. al. 1979; Kiparissides,C. et. al. 1980a, 1980b, 1980c; Poehlein,G.W. et. al. 1977)

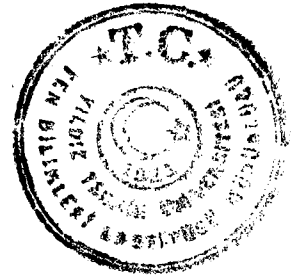
Dönüşüm, gravimetrik olarak belirlenir (Donescu,D. et. al. 1989; Donescu,D. et. al. 1990; Donescu,D. et. al. 1994; Lepizzera,S.M. et. al. 1994; Chern,C.S. et. al. 1995).

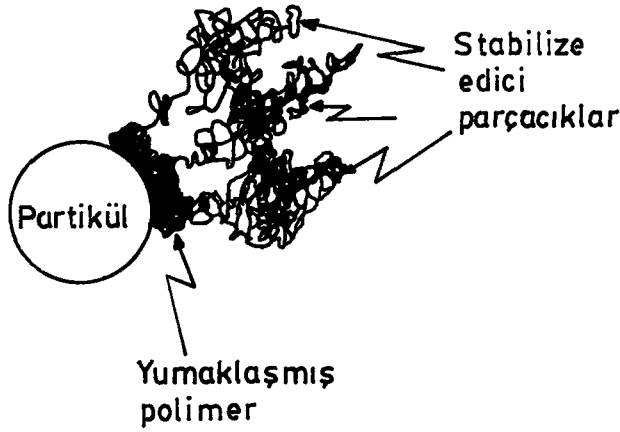
VAc ın yarı-sürekli emülsiyon polimerizasyonunda, ki bu endüstriyel emülsiyon üretim metodudur, polimerizasyon yüksek dönüşümde gerçekleştirilir (Okaya,T. et. al. 1993). VAc ın yarı-sürekli polimerizasyonunun ilk adımında, monomerin sürekli ilavesiyle reaksiyona girmeyen monomer konsantrasyonunun arttığı, ancak daha sonra sabit bir değere azaldığı gözlenmiştir. Reaksiyona girmeyen monomer konsantrasyonu, PVOH çok miktarda kullanıldığında yüksektir. Bu olay, gerçekte PVOH ün VAc için emülsiyondaki polimerizasyon hızının azalması sebebiyle açıklanabilir. Daha sonraki durumda reaksiyona girmeyen monomer konsantrasyonu artar.



Dönüşüm, ayrıca çapraz bağlı polimer miktarının artmasıyla artar (Donescu,D. et. al. 1993). Son dönüşüm %100 den az olabilir. Bu, polimerizasyonun başlamasıyla yoğunlaştırucudan VAc ın kaybolması yoluyla olabilir (Lepizzera,S.M. et. al. 1994). PVOH zincirleri partikül yüzeylerinde, hem fiziksel adsorpsiyon hemde kimyasal graflaşma ve partiküller için sterik stabilize tabaka gibi davranarak kalırlar. PVOH miktarına bağlı olarak başlangıç yükü belirlenir (Richard,J. 1993).

*PVOH ile stabilize edilmiş VAc ın emülsiyon polimerizasyon teorisi şöyle de açıklanabilir: emülsiyon polimerizasyonu, sürekli bir fazda kolloidal büyüklükteki partiküllerin başarılı bir stabilizasyonunu gösterir. Emülgatör, çökme ve birleşmeye yardımcı olan dağılmış partiküller etrafında adsorplanmış bir film oluşturur. Klasik bir sistemde iyonik emülgatör elektriksel çift tabaka etrafındaki partiküllerin ortalama itmeleriyle stabil hale getirilir. Polimerik olarak stabilize edilmiş sistemlerde, polimer molekülleri partiküllerin yüzeyine (graftlaşma veya fiziksel adsorpsiyon tarafından) bağlanır ve stabilize birkaç olası mekanizma tarafından açıklanır. Polimerik stabilizasyon, VAc emülsiyon polimerizasyonunda koruyucu kolloid olarak PVOH kullanılarak yapılabilir. Bu sistemde, en etkin polimerik stabilizatörler amphipathic (bir ucu hidrofilik diğer ucu hidrofobik olan asimetrik molekül grupları içeren) blok yada graft kopolimerlerdir. Çözünmeyen polimer kolloidal partiküllere, çözünmüş stabil parçacıklar bağlanır. İki partikül çarpıştığında, itmeye karşılık olarak stabilize olmuş küçük parçacıklar partikül yüzeyinde hem desorpsiyon oluşumu ile hem de yan hareketle stress bölgesinden kaçmaya çalışırlar. Ortalama molekül ağırlığı (77.000-79.000), kısmi hidrolizlenmiş (molar olarak %90'ın üzerinde), bloklanmış PVOH ile stabilize edilmiş PVAc lateksleri en etkilidir. Hidrofobik PVAc blokları primer yumakları oluşturur ve hidrofilik PVOH blokları stabilize olmuş parçaları sulu faza verirler (Şekil 4.7) (Gilmore,C.M. et. al. 1993a).





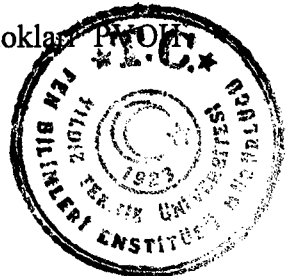
Şekil 4.7. Bir Amfipatik Blok Kopolimerle Kolloidal Bir Partikülün Sterik Stabilizasyonu.

PVOH moleküllerinin PVAc partikülleri ile graftlaşmasında adsorpsiyon önemli bir rol oynar (Şekil 4.8) (Gilmore,C.M. et. al. 1993a). Ancak klasik iyonik emülgatörlerden farklı olarak, lateks partikülleri üzerinde PVOH adsorpsiyonu Langmuir modelindeki gibi bilinen adsorpsiyon izotermlerine uymaz. Araştırmacılar kısmen hidroliz olan PVOH üzerine PVAc'ın graftlaşmasının lateks stabilitesini değiştirdiğini ve PVOH'ün son lateksde partikül yüzeyine kimyasal olarak bağlandığını belirtmişlerdir. Bu açıklama, kimyasal graftlaşmanın fiziksel adsorpsiyonu izleyebileceğini gösterir (Gilmore,C.M. et. al. 1993b).

PVOH blokları kuyruk ve gözeneklerden oluşması sırasında, PVAc blokları ardarda dizilmiş zincirlerden oluşur (zincirler sırasıyla bir veya her iki sona takılır). PVOH'ün bu tipleri VAc emülsiyon polimerizasyonuna çok uygundur. Çünkü stabilizasyonu sağlayan yumaklar ve lateks partiküllerinin her ikisi de PVAc içerir (Gilmore,C.M. et. al. 1993a).

PVOH ile stabilize edilmiş VAc emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon hızının belirlenmesi için bazı konularda ortak görüş olmamasına rağmen, reaksiyonun kesin kalitatif özellikleri ve PVOH'ün rolü konusunda ortak görüşler vardır. Bunlar:

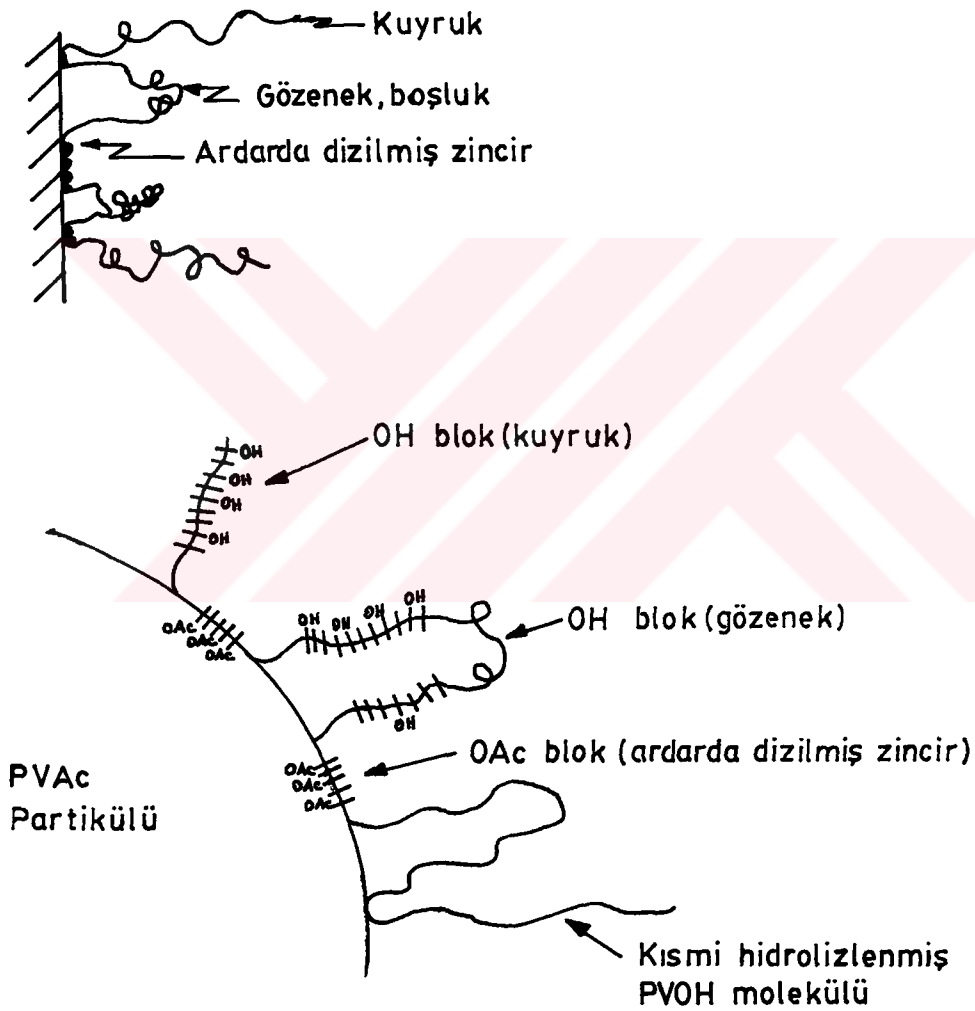
1) Hidrofobik asetat blokları kümeler oluştur ve hidrofilik hidroksi blokları PVOH yalancı misellerini oluşturmak üzere sulu faza uzanır.



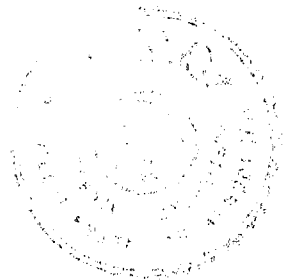
2)Öncelikle, homojen çekirdekleşme (nucleation) mekanizmasıyla partiküller sürekli üretilirler.

3)PVAc kısmen hidrolizlenmiş PVOH üzerinde graftlaşır. Bu da lateks kararlılığını artırır.

4)Dönüşüm profili, kalitatif olarak iyonik emülgatörlerle elde edilenlerle benzerdir. Ancak polimerizasyon hızları tipik olarak düşüktür. Polimerizasyon reaksiyonu, PVOH gibi polimerik emülgatörler varlığında kinetiğini ve polimer yapısını değiştirir.



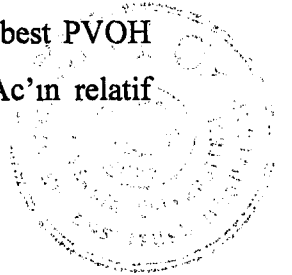
Şekil 4.8 Kolloidal Bir Partikülün Yüzeyinde Bir Makromolekülün Adsorpsiyonu.



Polimerin yapısının değişmesine, PVOH'e transfer reaksiyonu ve sulu makromoleküler kütlelerin (agregat) spesifik karakteri neden olur. İyonik olarak stabilize edilmiş sistemlerde; amprik veri ve teorik saptamalar, homojen birçok polimerizasyonda belirgin serbest radikal hareketi ile lateks partikülünün absorpsiyonu veya lateks partikülünden desorpsiyonu koagülatif partikül çekirdekleşme mekanizmasını desteklemesi gerçeği VAc kısmen suda çözünür olduğundan PVOH ile stabilize edilmiş bir sistem için de uygun olduğu varsayılır. Bununla beraber PVOH yalancı (pseudo) miselleri ve PVOH zincirleri üzerinde aşılması en azından kinetiğini değiştirmesini gerektirir. PVOH ile VAc in emülgatör varlığındaki emülsiyon polimerizasyon sisteminin karmaşıklığından dolayı matematiksel işlemler içeren detaylı bir model gerekir ki bu da *polimerik stabilizasyon modeli*'dir. Temel olarak emülsiyon polimer reaktörlerinin modelinde iki aşamalı bir karmaşık durum vardır: birincisi; reaktör materyali ve enerji dengesidir, reaktör sıcaklığını, basıncını ve monomer dönüşümünü saptamak için kullanılır. Bu verilere ilave olarak ikincisi ise polimer özelliklerini belirler ki, bunlar partikül boyutu ve dağılımı'dır. Monodispers yaklaşım modelleri partikül sayısını ve toplam partikül hacmini saptamak için sınırlı kalırlar. Bu iki durum arasında çelişki vardır.

Reaksiyon mekanizması şöyle açıklanabilir. Önerilen model, büyüyen graftlaşmamış PVAc ve homojen çekirdekleşme işlemine katılan graft olmuş PVOH/PVAc zincirlerini açıklar. Başlama reaksiyonundan önce ortamda PVOH yalancı bir miseli (hidrofobik iç kısımları (interior) oluşturan asetat blokları, hidroksil blokları, hidrofilik uzanımlar) ve çözeltideki kümeleşmemiş moleküller vardır. VAc, yalancı misellerin iç kısmını ve su fazını işgal eder (yerleşir). Ayrıca damlalarda veya çözünmüş PVOH de assosiye olması mümkündür. PVOH konsantrasyonu ve intramoleküler yapı kaç tane yalancı miselin olduğunu ve VAc in sudaki ve VAc daki çözünürlüğünü saptar; su oranı yalancı miseller, sulu faz ve damlalar arasındaki VAc dağılımını belirler (Gilmore,C.M. et. al. 1993a).

Polimerik radikaller hem kümelerden (yalancı miseller) hem de serbest PVOH moleküllerinden hidrojen ayrılması ile meydana gelebilir. Monomerik VAc'in relatif

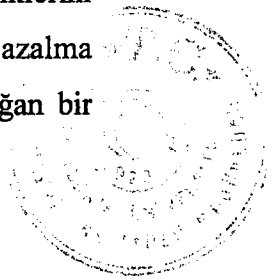


konsantrasyonları ve polimerik PVOH radikalleri, relatif VAc ve PVOH konsantrasyonlarına ve kendi hız sabitlerine bağlıdır. Polimerizasyon boyunca da, üretilen hareketli monomerik serbest radikaller veya az hareketli makroradikaller sırasıyla büyüyen PVAc zincirleri VAc moleküllerine veya PVOH zincirlerine transfer olur. İki tip radikalın konsantrasyonları PVOH ve VAc'ın relatif konsantrasyonlarına bağlıdır. Hareketli monomerik radikaller sulu faz içinde partiküllerden desorplanabilir veya tekrar başlayana yada sonlanana kadar tekrar adsorplanabilirler. Bir partiküldeki polimerik makroradikal ile bu fazlaıyla mümkündür. Böylelikle dönüşümle partiküllerdeki viskozite artar, partiküldeki ortalama serbest radikal sayısı artar. Sonuç olarak jel etkisi iyonik olarak stabilize olan VAc sisteminde gözlenenden daha belirgin olabilir (Gilmore,C.M. et. al. 1993a).

EO-PO (etilen oksit-propilen oksit) blok kopolimerleri ve PVOH'ün çok fazla kullanıldığı non-iyonik makromoleküler emülgatörlerin varlığında polimerizasyon yapıldığında şu sonuçlar elde edilmiştir:

- a)Ortamdaki mevcut şartlara bağlı olarak çözeltide makromoleküler emülgatörün konformasyonu tamamen değiştiğinden emülgatörün özelliklerine bağlı olarak değişir.
- b)Radikal transferi, emülgatörün özelliklerini fazlaca etkilediğinden (genelde bütün emülsiyon karakteristiklerini) graft polimerlerin oluşumunu gerektirir (Gavat,I. et. al. 1978).

Emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon reaksiyonlarının yanı sıra PVOH'de VAc graftlaşma reaksiyonları meydana gelir. $K_2S_2O_8$ varlığında PVOH'de VAc ın graftlaşmasında Hartley, graft kopolimerlerinin iki kategoride oluştuğunu bildirmiştir. Birincisi yüksek PVOH içerikli suda çözünen, ikincisi yüksek PVAc içerikli suda çözünmeyen. Graft kopolimer oluşumu hakkında 1978'e kadar kantitatif çalışma yapılmamıştır (Gavat,I. et. al. 1978). Graftlaşma reaksiyonunda PVOH, VAc ve başlatıcı arasındaki reaksiyon önemli olduğundan (Gilmore,C.M. et. al. 1993b) graftlaşma işlemi hem reaksiyon kinetiği hem de emülsiyonun son özelliklerini değiştirir. Emülgatör konsantrasyonundaki artışla polimerizasyon hızında bir azalma elde edilmiştir ve bu durum emülsiyon polimerizasyonu için gerçekte çok olağan bir



durum değildir. Emülsiyon partiküllerinin sayısı, PVOH varlığında emülgatör konsantrasyonu ile artar. PVOH konsantrasyonunun artmasıyla graflaşma reaksiyonlarının sayısı artar (Gavat,I. et. al. 1978).

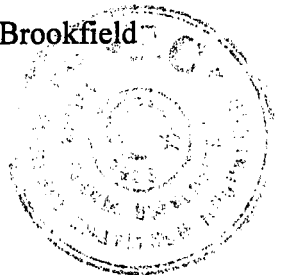
Sisteme monomer ve başlatıcı ilavesi sırasında artan başlatıcı dekompozisyonu ve partikül çekirdeğinde artan PVOH konsantrasyonu direkt olarak graflaşan primer partikül konsantrasyonunu artırır. VAc/PVOH oranı arttığında, graflaşan primer partiküllerin toplam primer partikül konsantrasyonunu etkilemediği belirlenmiştir (Gilmore,C.M. et. al. 1993b).

PVOH zinciri üzerindeki birçok poliasetat dallanmasıyla (branching) reaksiyon graflaşmaya gider ve oluşan graft kopolimerlerin suda çözünürlüğü azdır. Graflaşma reaksiyonlarının olduğu emülsiyon polimerizasyonu, normal emülsiyon polimerizasyonuna göre çok komplikedir. Çünkü polimerizasyon boyunca iki durum sürekli değişir: birincisi hidrofilik-hidrofobik kısımların dengesindeki değişime bağlı olarak PVOH'ün emülsiyonlaştırma kalitesi, ikincisi ise uygulanabilen emülgatör miktarı (Gavat,I. et. al. 1978).

*Emülsiyonun viskoziteleri (η);

- a) Brookfield viskozimetresi (H tipi,devir no:6) ile 30°C de ölçüldüğünde 16.000-94.000 cp (Noro,K. 1970),
- b) Rheotest 2 tipi bir viskozimetre ile 50-1150 cp (Donescu,D. et. al. 1990),
- c) Höppler viskozimetresi ile 25°C de 2000-9000 cp (Donescu,D. et. al. 1994) olarak bulunmuştur.

Emülsiyondaki PVOH arttıkça Brookfield viskozitesi artar, partikül boyutu (nm olarak) azalır (Noro,K. 1970). Lateksin son viskozitesi partikül çapı ile artar. Partikül boyutunun artmasına rağmen viskozitenin de artması, sadece COOH grupları tarafından belirlenen H bağları sebebiyle mevcut partiküllerin etkileşmesi ile açıklanabilmiştir (Donescu,D. et. al. 1994). Emülsiyonun katı içeriği (ağırlıkça %) arttıkça Brookfield



viskozitesi artar (Noro,K. 1970). Emülsiyonun viskozitesi PVOH/VAc oranıyla da değişir. Bu oran arttıkça viskozite de artar (Gavat,I. et. al. 1978). Prosesin sonuna doğru artan polimer içeriği ile viskozite artar, azalır, tekrar artar. Bu durum, polimer miktarı zamanla lineer artsa bile sistemde gerçek bir değişimin olduğunu gösterir. Değişimler, daha az viskoz olan fazda partiküllerin topaklanması ve yeni partiküllerin çekirdeklenmesinden oluşur (Donescu,D. et. al. 1990). Partiküllerdeki viskozite, dönüşümün artması ile artar (Gilmore,C.M. et. al. 1993).

PVOH varlığında persülfatın bozunma hızında büyük bir artış gözlenir. Başlatıcı ve bir redoks sistem gibi davranan makromoleküler koruyucu kolloid varlığındaki sonuçlar, diğer sonuçlarla iyi uyum gösterir. Koemülgatör, potasyum persülfatın bozunma hızını azaltır. Bu durum; hidroksietil selüloz-etoksilatlanmış nonilfenollerin bulunduğu sistemde, koemülgatör ve polimer kolloid arasında bir kompleksin oluşmasıyla açıklanır (Donescu,D. et. al. 1985b).

PVOH tipinin emülsiyon polimerizasyonuna etkisi; yüksek molekül ağırlıklı PVOH ile elde edilen partiküllerin son sayısı, aynı ağırlıktaki ancak düşük molekül ağırlıklı PVOH ile elde edilenden daima daha büyüktür. Polimerizasyon başlangıcında yüksek molekül ağırlıklı PVOH'ün polimerizasyon hızı artar ve düşük molekül ağırlıklı PVOH'ün hızı azalır. Çekirdeklenmenin olduğu emülsiyon polimerizasyonu için polimerizasyon hızının düşük molekül ağırlıklı PVOH konsantrasyonunun (-0.36) kuvvetiyle orantılı olduğu bulunmuştur ($R_p \propto [PVOH]^{-0.36}$). Çünkü düşük molekül ağırlıklı PVOH partikül çekirdeklenmesinde olduğu gibi polimerizasyon için bir geciktirici gibi rol oynar (Lepizzera,S.M. et. al. 1994).

Yapı, PVAc daki PVOH ün çözünmemesine yol açar. Bunun nedeni PVOH ün PVAc molekülleriyle graftlaşarak partikül yüzeyindeki lokalizasyonu ve PVOH moleküllerinin kuvvetli molekül içi (intermolecular) etkileşimidir. PVOH moleküllerinin bu ağ yapısı filmlerin mekanik özelliklerinde artışa neden olur (Okaya,T. et. al. 1993).



PVOH varlığında VAc'ın emülsiyon polimerizasyonunda açıklanan nedenler ve mekanizma nedeniyle meydana gelen graft yapı sebebiyle lateks hiçbir çözücünde tamamen çözünmez.

Latekslerin uygulama özelliklerinde partikül boyutu dağılımı önemli ölçüde rol oynar. Deneysel veriler partikül boyutunun, başlangıç reaktör yükündeki elektrolit konsantrasyonu ve karıştırma hızının artmasıyla arttığını gösterir. Sodyum lauril sülfat (SLS) ve nonil fenol 40 etoksilatın (NP 40) reaktöre başlangıçta yüklendiği durumda partikül boyutu daha küçüktür. Partikül boyut dağılımı verileri dinamik ışık saçılımı metodu ve transmisyon elektron mikroskobundan elde edilmiştir (Chern,C.S. et. al. 1995). PVOH konsantrasyonu artarsa damla çapı azalır ve daha fazla damla çekirdek-leşebilir (Wang,S. et. al. 1994).

Yüzeylerarası gerilim ölçümleri Du Nouy gerilimölçer kullanılarak halka metodu ile 25⁰C de yapılmıştır (Donescu,D. et. al. 1985b).



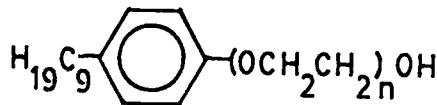
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

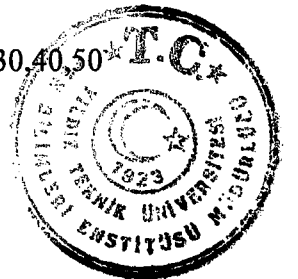
Vinil Asetat (VAc) monomeri Hoechst-Celanese ürünü olup Organik Kimya Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş.'den temin edildi. Monomer herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan direkt olarak kullanıldı.

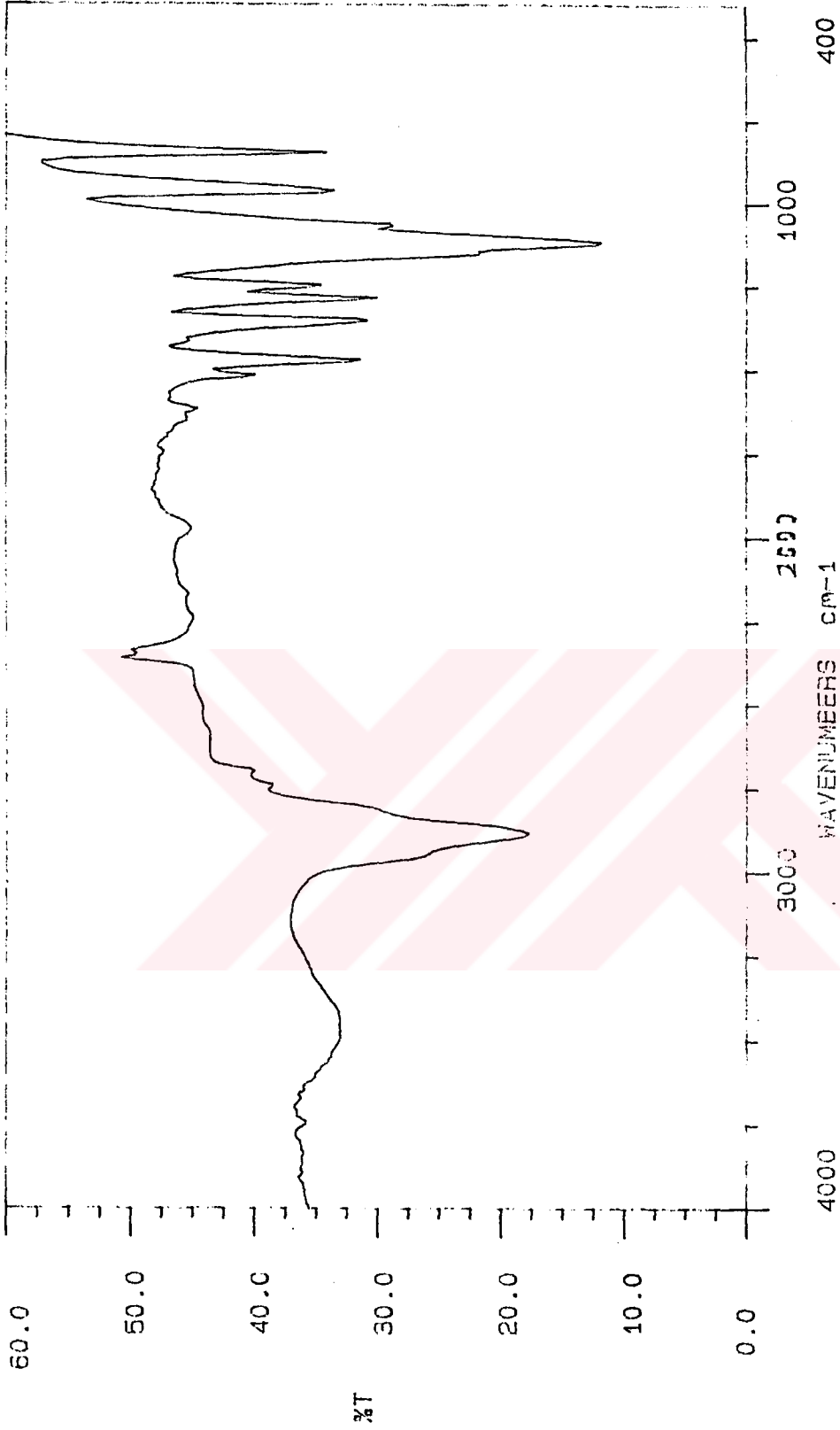
Polivinil Alkol (PVOH) : Hoechst-Celanese ürünü olup Organik Kimya Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş.'den sağlandı. İki farklı molekül ağırlıklı ve viskoziteli PVOH, Gohsenol GL-05 (4.8-5.8) (5-88) ve Gohsenol GM 14-AF (16-20) (23-88) kullanılmıştır. Bunlar % 87-89 hidroliz derecesine sahiptirler. Deneylerde kullanılacak PVOH'ler ağırlıkça %10 konsantrasyonunda -tamamen çözünmeleri için 95-96°C de 2 saat sürekli karıştırıldı ve 10 damla Nopco eklenerek- stok çözelti olarak hazırlandı, deneylerde polimerizasyon reçetesine uygun konsantrasyona getirilerek kullanıldı. Polivinil alkollerde hiç bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Nonil Fenol Etoksilat (NP) : Türk Henkel Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş. ürünü olan non-iyonik emülgatörler Türk Henkel Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş. ve Boysan A.Ş.'den sağlanmıştır. NP'ler etoksilasyon sayısı 10 ile 50 arasında değişen bir seri olarak, polimerizasyonlarda hiçbir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanıldı. NP'lerin saflığının % 99 olduğu firma prospektüsünden anlaşıldı ve NP'lerin safsızlığı (su içeriği) FTIR ile saptandı. Örnek olarak NP 40 için FTIR spektrumu Şekil 5.1 de verilmiştir.



n= 10,20,30,40,50





Şekil 5.1. NP 40 İçin FTIR Spektrumu



Amonyum Persülfat (APS) :Merck ürünü olan $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, deneylerde başlatıcı olarak herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Sodyum Bikarbonat (NaHCO_3) : Merck ürünü olan NaHCO_3 , deneylerde polimerizasyon çözeltisinin pH'ını ayarlamak için (pH=4-5) tampon olarak , herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Nopco : Türk Henkel Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş. ürünü olup, Boysan A.Ş'den sağlanan Nopco ticari adıyla bilinen, köpük kesici kullanıldı.

Benzen : Fraksiyonlama ve intrinsik vizkozite ölçümlerinde yerli üretim saf benzen, fraksiyonlu destilasyonla saflaştırılarak kullanıldı.

Tetrahidrofuran (THF) : Fraksiyonlama ve jel geçirgenlik kromatografisinde (GPC), Merck ürünü tetrahidrofuran saflaştırılmadan kullanıldı.

Parafin (P) : Değme açısı ölçümlerinde Merck ürünü parafin saflaştırılmadan kullanıldı.

Etilen Glikol (EG) : Değme açısı ölçümlerinde Merck ürünü etilen glikol saflaştırılmadan kullanıldı.

Formamid (F) : Değme açısı ölçümlerinde Merck ürünü formamid saflaştırılmadan kullanıldı.

Gliserin (G) : Değme açısı ölçümlerinde Merk ürünü gliserin saflaştırılmadan kullanıldı.



5.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Mekanik Karıştırıcı: Reaksiyon ortamının karıştırılmasında IKA WERK marka RW 20 model bir mekanik karıştırıcı kullanıldı.

Termostat ve Sirkülatörlü Su Banyosu: MLW U2 C marka termostat ile reaktöre sıcak-soğuk su giriş-çıkışı ve sirkülasyonu sağlandı.

Hassas Terazı: Tüm tartımlar, 0.1 mg hassasiyetli Sauter (elektronik) ve Mettler (dijital göstergeli) terazilerde yapıldı.

Viskozimetre: Elde edilen latekslerin molekül ağırlığı viskozite ortalamalarının hesaplanmasında, saf benzen için ($30 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ de) 118 s akış süreli Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Ayrıca latekslerin orijinal viskozitelerinin belirlenmesinde LVT model bir Brookfield viskozimetre ve 4 numaralı spindl ile ölçümler yapıldı.

Etüv : Katı madde tayinlerinde latekslerin kurutulması için $20-250^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) aralığında çalışan Heraeus marka etüv kullanıldı.

Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM): Latekslerin partikül boyutlarının belirlenmesinde Jeol 100 C tipi bir elektron mikroskobu kullanıldı.

Zeta-Sizer : Latekslerin tane boyutlarının belirlenmesinde; Zeta-Sizer 3 / Malvern çok açılı tane ölçüm cihazı ile 5mW ve 633 nm lazer ışınllı, 5 nm-5 μm tane boyut ölçüm aralıklı özel AZ 10 tane boyut ölçüm hücresi ve paralel ışın kullanıldı.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) : Polimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması, molekül ağırlığı ağırlık ortalaması, molekül ağırlığı dağılımları ve polidispersitelerinin belirlenmesinde Waters model, M-6000 A tipi refraktif indeks dedektörü, iki adet polistiren jel dolu kolona (500 A° ve 10.000 A°) sahip GPC kullanıldı. Kolonlardan



40°C ve 1.0 ml/dak akış hızıyla THF geçirilerek ve polistiren standart kullanılarak ölçümler yapıldı.

Yüzey Gerilim Ölçer : Yüzey gerilimler, White Elec. Inst. Co. Ltd. tarafından üretilen bir gerilim ölçer ile platin halka kullanılarak ölçüldü.

Goniometer : Değme açısı (contact angle) ölçümlerinde Kernco G-III model bir gerilim ölçer kullanıldı.

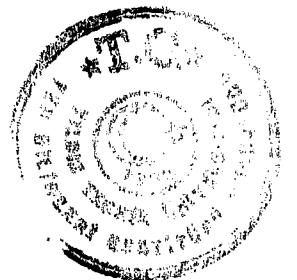
UV Visible Spektrofotometresi : Absorbans ölçümlerinde Varian marka DMS 90 UV model bir spektrofotometre kullanıldı. Latekslerin 350 nm'de absorbansları ölçüldü.

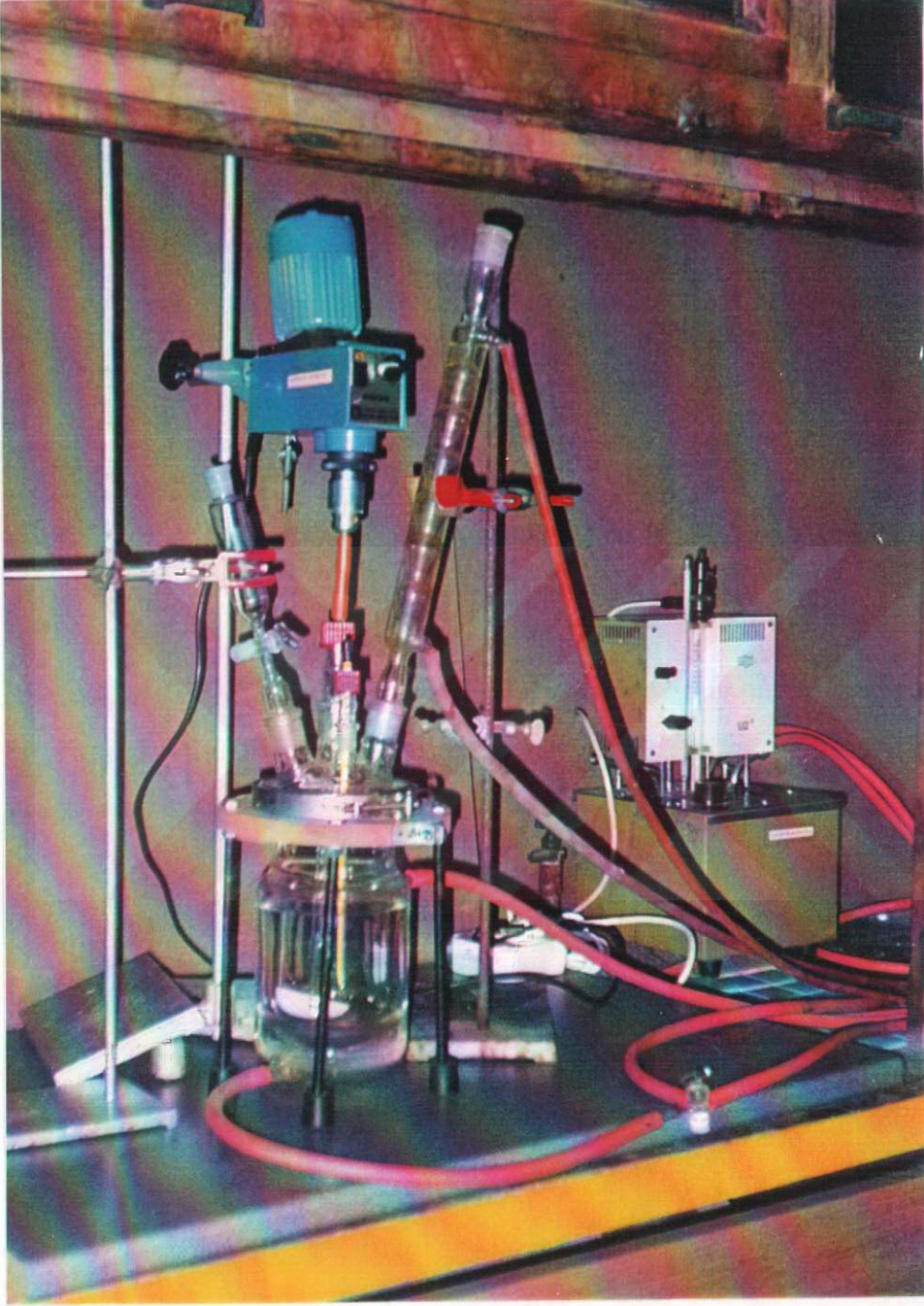
5.3. DENEY DÜZENEGİ

Reaktör Sistemi : Polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesinde dört girişli kapak ve özel olarak yaptırılan 1 litrelik çift cidarlı silindirik hazneden oluşan cam reaktör kullanıldı (Şekil 5.2). Reaktör kapağında yer alan dört giriş şunlardır:

- Mekanik karıştırıcı girişi: Reaksiyon ortamını karıştırabilmek için mekanik karıştırıcıya bağlı olan, teflondan yarım ay şeklinde yaptırılmış cam karıştırıcı girişi
- Termometre girişi: Reaksiyon sıcaklığını ölçebilmek için 0.1°C hassasiyetli termometre girişi
- Damlatma hunisi girişi: Monomer ve başlatıcı ilavesi yapılan, damlatma hunisi girişi
- Geri soğutucu girişi: Reaksiyon ortamından monomer ve suyun buharlaşmasını önlemek ve geri kazanılmasını sağlamak için, geri soğutucu girişi .

Reaksiyonlar, VAc destillenmeden ticari olarak kullanıldığından endüstride olduğu gibi inert atmosfer (azot gazı v.b.) kullanılmaksızın atmosfer basıncında gerçekleştirildi.





Şekil 5.2. Reaktör Sistemi



5.4. DENEYSEL YÖNTEM

5.4.1. Latekslerin Sentezi

Latekslerin sentezinde, yukarıda bahsedilen VAc, 5-88 PVOH çözeltisi, 23-88 PVOH çözeltisi, NP-10, NP-20, NP-30, NP-40, NP-50, APS, NaHCO_3 , Nopco ve saf su kullanıldı.

Denemelerde kullanılan emülsiyon reçetesine bir örnek Tablo 5.1 de verilmiştir.

Tablo 5.1. VAc'ın Emülsiyon Polimerizasyonu İçin Örnek Reçete

	% Ağırlık
VAc	50.0
PVOH (23-88)	1.5
PVOH (5-88)	1.0
NP-n (n =10-50)	0.8
APS	0.25
NaHCO_3	0.12
Nopco	0.04
Deiyonize Su	46.29
Toplam	100.00

Latekslerin sentezi için uygulanan polimerizasyon işlemi aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Deneme öncesi termostat $64-65^{\circ}\text{C}$ ye ayarlanarak reaktör içindeki sıcaklığın 60°C olması sağlandı (termostat sıcaklığı ile reaktör içindeki sıcaklık arasında yaklaşık olarak $4-5^{\circ}\text{C}$ lik bir fark vardır. Bu fark, suyun termostattan çıkışı ile reaktör ceketine gelmesi sırasında çevreye olan ısı kaybından kaynaklanmaktadır). Bunun için sistem, en az 60 dakika ısıtıldı ve sürekli sirkülasyon sağlandı.



•Reaksiyon başlamadan önce reaktöre; PVOH karışımı, denemede kullanılacak emülgatör, NaHCO_3 , Nopco'nun bir bölümü ve tüm reaksiyon boyunca kullanılacak suyun hesaplanan bir bölümü (*) konuldu. Reaksiyon öncesi yapılan bu işlemde amaç, hem emülgatörün tamamının çözünmesi hem de reaksiyon karışımının 60°C ye ısıtılmasıdır. Ön işlemi kolaylaştırmak için reaktörde, mekanik karıştırıcı da devreye sokuldu. Reaktör ceketinin dışı, çevreye olan ısı transferini azaltmak ve minimum seviyeye indirmek için izole edildi.

• 60°C ye ısıtılan çözelti en az 10 dakika bu sıcaklıkta tutuldu.

•Kullanılan emülgatörün tamamı çözüldükten sonra 0.2 g APS, 3 g su içinde çözülüp ilave edildi. Başlatıcı ilavelerinden sonra 1°C lık sıcaklık düşüşü gözlemlendi. Bu durum başlatıcının parçalanmasından meydana gelmektedir.

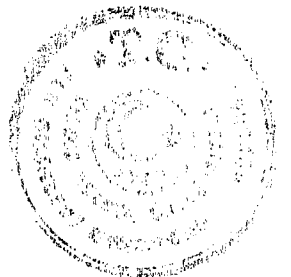
•Başlatıcı ilavesinden 5 dakika sonra, toplam monomer kütlelerinin %10 u 25 dakikada bitecek şekilde $60-62^\circ\text{C}$ de verildi.

(*): Reaktöre, reaksiyon başlangıcında konulacak suyun hesabı şu şekilde yapıldı. 800 g lık toplam lateks için:

120 g %10 luk 23-88 PVOH çözeltisindeki su miktarı	: 108 g
80 g % 10 luk 5-88 PVOH çözeltisindeki su miktarı	: 72 g
Reaksiyon boyunca başlatıcı ilavesinde kullanılan su miktarı	: 22 g
TOPLAM	: 202 g

Reaksiyon boyunca kullanılacak toplam su miktarı : 370.32 g

Başlangıçta reaktöre konulacak su miktarı : 168.32 g



•0.15 g APS 2 g su içinde çözülüp verildi. Bu arada sıcaklık, 70-74°C ye çıkarıldı ve reaktör içeriği bu sıcaklıkta sabit tutuldu.

Reaksiyonun hızlanıp sıcaklığın yükselmeye başladığı durumda, reaktör ceketinden kontrollü olarak soğuk su geçirilerek sıcaklığın aynı değerde , genellikle (71.0 ± 1.0°C), kalması sağlandı.

•VAc'ın geri kalanı, ortalama olarak 6 saat 50 dakikada verildi. Monomerin ilavesi sırasında, gerektiğinde *yedirme* (monomer ilavesinin kesilerek biriken VAc'ın emülsiyona karıştırılması) yapıldı.

•Reaksiyon boyunca, ilave edilen VAc miktarına ve emülsiyonun durumuna göre, uygun periyotlarda ortama başlatıcı ilavesi yapıldı.

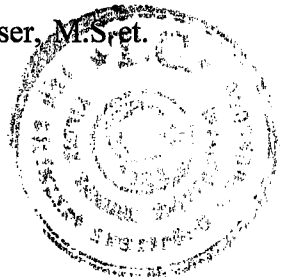
•VAc ilavesi bittiğinde, 0.29 g APS 3 ml su içinde çözülüp eklendi, sıcaklık 78-79°C ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta en az 40 dakika tutuldu.

•Elde edilen lateks 30°C ye soğutuldu ve geriye kalan Nopco eklendi. Soğutma sırasında, reaktör ceketine 5 dakika ara ile soğuk su verilerek lateksin yavaş soğuması sağlanarak kaymak oluşumu önlendi.

•Polimerizasyon sonucu elde edilen süt görünümlü lateks reaksiyonun bitiminde derhal cam şişeye boşaltılarak buharlaşma olması ve bu şekilde katı madde değişimi engellendi.

•Tüm reaksiyonlar 175 rpm lik sabit karıştırma hızında gerçekleştirildi. Karıştırma reaksiyon boyunca devam etti.

•Polimerizasyonların tümünde emülgatör konsantrasyonunun CMC'nun üstünde olduğu belirlendi. Kullanılan NP'lere ait CMC değerleri literatürden alındı (El-Aasser, M.S. et. al. 1981).



Latekslerin sentezinde üç değişik amaç güdülmüştür:

- 1)Sabit emülgatör konsantrasyonunda (% ağırlık) etoksilasyon sayısının emülsiyon polimerizasyonuna etkisi (tane boyutu, Brookfield viskozitesi , M_v , M_w).
- 2)Sabit emülgatör konsantrasyonunda (molar) etoksilasyon sayısının emülsiyon polimerizasyonuna etkisi (tane boyutu, Brookfield vizkozitesi, M_v , M_w).
- 3)Sabit birim etoksilasyon konsantrasyonunda etoksilasyon sayısının emülsiyon polimerizasyonuna etkisi (tane boyutu, Brookfield viskozitesi, M_v , M_w)

belirlenmeye çalışıldı. Sabit birim etoksilasyon konsantrasyonunda çalışabilmek için; birim etoksilasyon konsantrasyonu sabit olacak şekilde ağırlıkça % hesabı yapıldı ve ağırlıkça % ile emülgatörün molekül ağırlığı çarpımı 1231 olacak şekilde sabit tutularak gerekli emülgatör miktarları (ağırlıkları) hesaplandı.

5.4.2. Latekslerin Karakterizasyonu

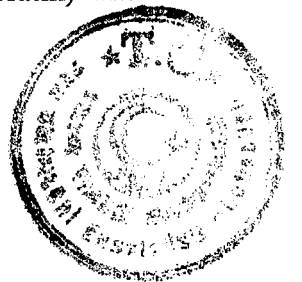
Sentezlenen latekslerin fizikokimyasal ve kolloidal özelliklerinin belirlenmesi için aşağıdaki çalışmalar yapıldı.

5.4.2.1. Latekslerin Viskozitelerinin Belirlenmesi

Orjinal latekslerin viskoziteleri, LVT model Brookfield viskozimetresi ile 4 numara spindl kullanılarak 24°C'de ölçüldü. Ölçüm sırasında, her lateks en az 4 dakikalık bir karıştırma yapıldıktan sonra ölçüm alındı ve gösterge değeri okunduktan sonra viskozite hesaplandı. Ancak orjinal latekslerin herbirinin katı madde miktarları farklı olduğundan, kıyaslama yapabilmek için latekslerin tamamı %50 katı madde içerecek şekilde seyreltildi ve viskoziteleri tekrar ölçüldü.

5.4.2.2. Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi

•Emülsiyon polimerizasyonu sonucu elde edilen latekslerin deneysel (pratik) katı madde miktarlarının belirlenmesi için;



- 1) Darası belirlenmiş, alüminyum folyodan yapılmış küçük kaplar içersine, yaklaşık 1 g lateks mümkün olduğunca buharlaşma olmadan hassas terazide tartılarak konuldu (m_1).
 - 2) İçine lateks konulan kaplar, $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ de etüvde 2 saat tutuldu ve lateksteki suyun tamamının buharlaşması sağlandı. Tamamen kuruyan lateksli alüminyum kaplar desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu, daha sonra tekrar tartıldı (m_2).
- Tartım sonuçlarına göre her bir lateksin katı madde %si Eşitlik 5.1 kullanılarak deneysel olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Katı Madde (KM)} = [(m_1) - (m_2) / (m_1)] 100 \quad (5.1)$$

•Elde edilen PVAc latekslerin teorik katı madde miktarlarının hesaplanması için; emülsiyon polimerizasyon reçetesinde yer alan ağırlıkça % lerden yararlanıldı ve hesaplama için Eşitlik 5.2 kullanıldı.

$$(\% \text{VAc}) + (\text{Kullanılan } \% \text{PVOH}) 0.95 + (\% \text{Emülgatör}) 0.76 + (\% \text{APS}) + (\% \text{NaHCO}_3) = \% \text{Teorik Katı Madde (TKM)} \quad (5.2)$$

5.4.2.3. Dönüşümün Belirlenmesi

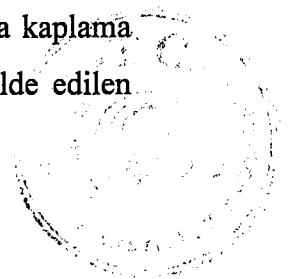
Lateksler için hesaplanan deneysel ve pratik katı madde % lerinden polimerlerin % dönüşüm miktarları da bulundu. % Dönüşümlerin hesaplanması için Eşitlik 5.3 kullanıldı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\text{KM} / \text{TKM}) 100 \quad (5.3)$$

5.4.2.4. Latekslerin Partikül Boyutlarının Belirlenmesi

5.4.2.4.1. Transmisyon Elektron Mikroskobu İle :

Lateksler iletken olmadığı için yüzeyleri karbonla kaplanarak iletken hale getirildi ve elektronları geçirebilecek incelikte hazırlanarak Edward vakumda kaplama cihazı ile tekrar karbonla kaplandı. 20.000 ve 50.000 büyütme yapılarak elde edilen



görüntüler otomatik olarak 6.5x10cm boyutlarındaki siyah-beyaz film üzerine kaydedilerek partikül boyutları belirlendi.

5.4.2.4.2. Zeta-Sizer İle :

Lateksler, lazer ışınının geçebilmesi için %0.8 konsantrasyona seyreltildi ve manyetik karıştırıcı ile 2 dakika karıştırıldı. Bekletilmeden özel AZ 10 ölçüm hücresine alındı, z-ortalama olarak belirlenen tane boyutu ölçüm sonuçları zeta-sizer 3 software bağlantısı yardımıyla, seçilmiş skalalı grafiklere otomatik olarak çizildi.

5.4.2.5 Lineer, Dallanmış ve Çapraz Bağlı Molekül Yüzdelerinin Belirlenmesi

Latekslerin oda sıcaklığında kurutulması ile elde edilen PVAc filmlerin her biri; lineer, dallanmış ve çapraz bağlanmış (iç-içe geçmiş ağ yapısı) yapıların belirlenmesi için 8 saat benzende ve suda ekstrakte edildi. Fraksiyonlama çalışmalarında Donescu et al (1985a, 1985b, 1989, 1990, 1993) çalışmalarında belirtilen bilgilerden yararlanıldı. Ekstraksiyon çalışmaları sonucunda, bu literatürlerde verilen bilgilerle bağdaşacak şekilde 3 ayrı fraksiyon elde edildi; lateksin suda çözünen fraksiyonu (WS), benzende çözünen fraksiyonu (BS) ve suda-benzende çözünmeyen fraksiyonu (WBI). Bu fraksiyonların her birinin konsantrasyonu gravimetrik olarak belirlendi. Hesaplamalar için aşağıdaki eşitlikler kullanıldı (Eşitlik 5.4 - 5.6).

$$\% \text{ Lineer Polimer} = \{(\text{ESKM}_k) (\text{ESSK})\} / \text{BKP} .100 \quad (5.4)$$

$$\% \text{ Graft Polimer} = \{(\text{ESKM}_k) (\text{ESBK})\} / \text{BKP} .100 \quad (5.5)$$

$$\% \text{ İç-İçe Geçmiş Ağ Yapı} = (\text{ESKP} / \text{BKP}) .100 \quad (5.6)$$

Burada,

ESKM_k : Ekstraksiyon sonrası katı madde (kütlece)

ESSK : Ekstraksiyon sonrası su kütlesi



- BKP : Başlangıçtaki kuru polimer miktarı
 ESBK : Ekstraksiyon sonrası benzen kütlesi
 ESKP : Ekstraksiyon sonrası kuru polimer'i göstermektedir.

5.4.2.6. Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi

PVAc latekslerin molekül ağırlıkları iki farklı yöntemle bulundu.

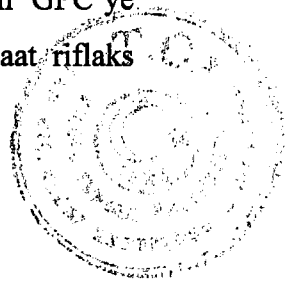
5.4.2.6.1. İntrinsik Viskozite İle (M_v):

Polimerin lineer, graft ve iç-içe geçmiş ağ yapılı fraksiyonları ekstraksiyonla ayrıldıktan sonra elde edilen benzen ekstraktlarının değişik konsantrasyonda çözeltileri hazırlandı. Polimerlerin molekül ağırlığı viskozite ortalamalarının hesaplanması için; Mark-Houwink eşitliği ve 30°C de benzen çözücüsü için $K=56.3 \times 10^{-5}$ (dl/g) ve $a=0.62$ (Brandrup J., et al, 1989) değerleri kullanıldı. $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ deki sabit sıcaklık banyosunda bulunan Ubbelohde viskozimetresi ile değişik konsantrasyonlara seyreltilen ekstraksiyon çözeltilerinin akış süreleri bulundu. Her çözelti için akış süresi en az 3 kez tekrarlandı ve kendini tekrarlayan sonuçlar alındı.

Bulunan akış sürelerinden çözeltilerin spesifik viskoziteleri hesaplanarak spesifik viskozite-konsantrasyon grafikleri çizildi ve çizilen grafikler yardımıyla her bir lateksin intrinsik viskozitesi hesaplandı.

5.4.2.6.2. GPC İle (M_n , M_w):

Fraksiyonlama çalışmalarından elde edilen suda çözünmeyen kısmın benzen ekstraksiyonu yapıldı, bu şekilde suda çözünmeyip benzende çözünen (WI-BS) fraksiyon ayrıldı ve ekstraksiyon sonucu çözünmeden kalan polimer sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Bu fraksiyonlamadan elde edilen çözünmeyen polimerin GPC'ye verilebilmesi için THF'de çözünmesi gerekli olduğundan, THF ile 13.5 saat reflaks



edilerek THF de bir kısmının çözünmesi sağlandı. Elde edilen THF çözeltilerinin buharlaşmasını önlenmek için GPC'ye verilene kadar ağzı şilifli şişelerde ve soğukta saklandı. Bu çözeltilerin konsantrasyonları gravimetrik olarak belirlendi ve GPC ile M_n , M_w değerlerinin belirlenmesi için yeterli olduğu görüldü. Yüksek molekül ağırlıklı PVAc elde edildiği düşünüldüğünden THF'li çözeltiler konsantrasyonları %0.20-0.10 olacak şekilde seyreltildi ve özel filtrelerden geçirildikten sonra cihaza enjekte edilerek M_n , M_w değerleri ve polidispersiteleri bulundu.

5.4.2.7. Latekslerin Yüzey Karakterizasyonlarının Belirlenmesi

5.4.2.7.1. Yüzey Gerilim İle:

Lateksler viskoz oldukları için %25 katı madde içerecek şekilde seyreltildi ve halka metodu ile platin halka kullanılarak 26°C de yüzey gerilimleri ölçüldü. Platin halka her bir ölçümden sonra temizleme asidi ve saf su ile yıkanarak kullanıldı ve her bir lateksin yüzey gerilim ölçümü 3 kez tekrarlandı.

5.4.2.7.2. Değme Açıları (Contact Angle) Ölçülerek Serbest Yüzey Enerji Hesaplanması İle:

PVAc latekslerden lamalar üzerine film çekilerek, polimer filmleri kurutuldu. Bu lamalar üzerindeki polimer film yüzeyine, cihaza ait özel şırıngalar ile bir apolar (parafin) ve 4 polar sıvı (etilen glikol, formamid, gliserin, su) damlatılarak polimer film ile damlatılan sıvının oluşturduğu açı (θ) belirlendi.

Polimer filmlerin toplam yüzey enerji değerlerinin (γ_s^{TOT}) değme açısı yöntemiyle belirlenmesi için Eşitlik 5.7 de yazılan Good-Van Oss denklemi (Van Oss, C.J. ,1994) kullanıldı.

$$(1+\cos \theta) \gamma_L^{TOT} = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^{+} \gamma_L^{-}} + \sqrt{\gamma_s^{-} \gamma_L^{+}} \right) \quad (5.7)$$



Burada,

θ : Cihazdan okunan (deneysel) değme açısı

γ_S^{TOT} : Kullanılan likidin toplam yüzey enerjisi

$\gamma_S^{LW}, \gamma_L^{LW}$: Katı (polimer) ve sıvıya ait Liftshitz-Van der Waals etkileşimleri

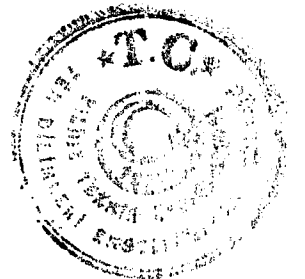
$\gamma_S^+, \gamma_S^-, \gamma_L^+, \gamma_L^-$: Katı ve sıvıya ait donör (elektron alma) ve akseptör (elektron verme) değerleri'ni göstermektedir.

Yüzey enerjisi hesaplamalarında, önce γ_S^{LW} bulunmuştur. Bunun için apolar likit kullanılır. Apolar likit (parafin) için, $\gamma_L^{AB}=0$, $\gamma_L^+=\gamma_L^-=0$ olduğundan $\gamma_L^{TOT}=\gamma_L^{LW}$ yazılabilir. Bu durumda Eşitlik 5.7 düzenlenerek Eşitlik 5.8 elde edilir.

$$(1+\cos\theta) \gamma_L^{TOT} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{TOT}} \quad (5.8)$$

Daha sonra, polar sıvılardan (su-polar bir başka sıvı) olacak şekilde ikili hesaplamalar yapıldı ve her bir durum için (su-etilen glikol, su-formamid, su-gliserin) γ_S^+ ve γ_S^- değerleri hesaplandı ve ortalamaları alınarak γ_S^+ ve γ_S^- bulundu. Bu değerler Eşitlik 5.9'da yerine konularak γ_S^{TOT} değerleri hesaplandı.

$$\gamma_S^{TOT} = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (5.9)$$



BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

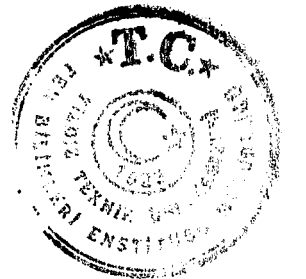
6.1. ETOKSİLASYON SAYISININ VİSKOZİTEYE ETKİSİ

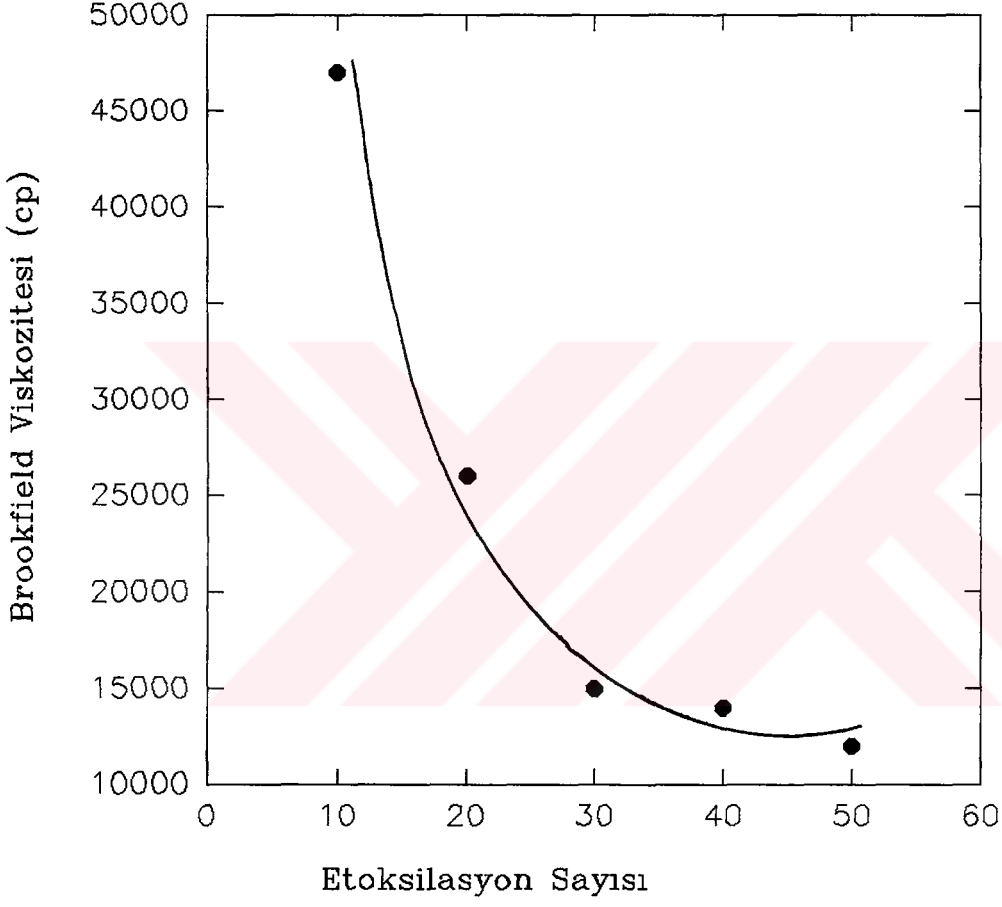
Sabit bir katı madde (%50) içeren latekslerin Brookfield viskoziteleri, 25°C’de LVT model 4 numaralı spindl ile ölçüldü ve elde edilen sonuçlar etoksilasyon sayısına bağlı olarak Şekil 6.1 - 6.3’de gösterildi.

Grafiklerden;

- 1) Emülgatör ağırlık %’si sabit tutulduğunda; etoksilasyon sayısının artması ile viskozitenin önce hızlı, sonra yavaş bir şekilde parabolik azaldığı
- 2) Emülgatör molar konsantrasyon sabit tutulduğunda; etoksilasyon sayısının artması ile viskozitenin doğrusal azaldığı
- 3) Birim etoksilasyon konsantrasyonu sabit tutulduğunda; etoksilasyon sayısının artması ile viskozitenin doğrusal azaldığı görüldü.

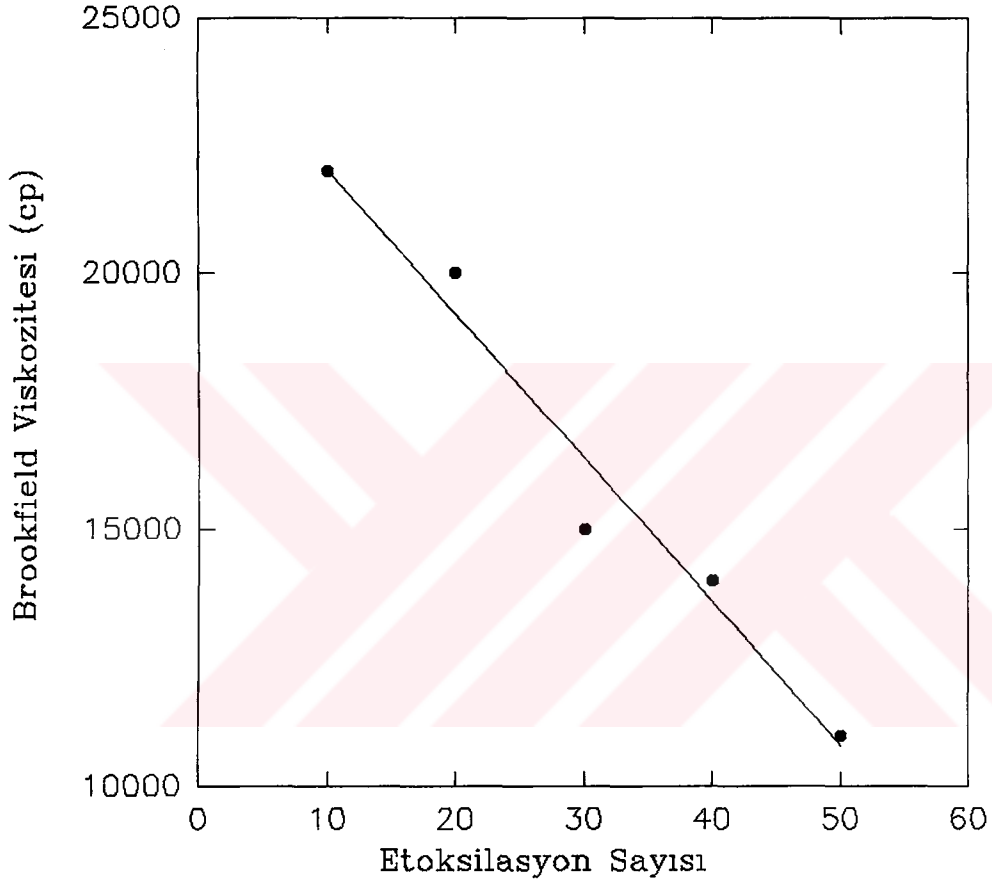
Bunun nedeni etoksilasyon sayısı artışı ile oluşan misellerin artması dolayısıyla partikül sayısının artması ile ortamda fazla sayıda partikülün bulunmasıyla açıklandı.





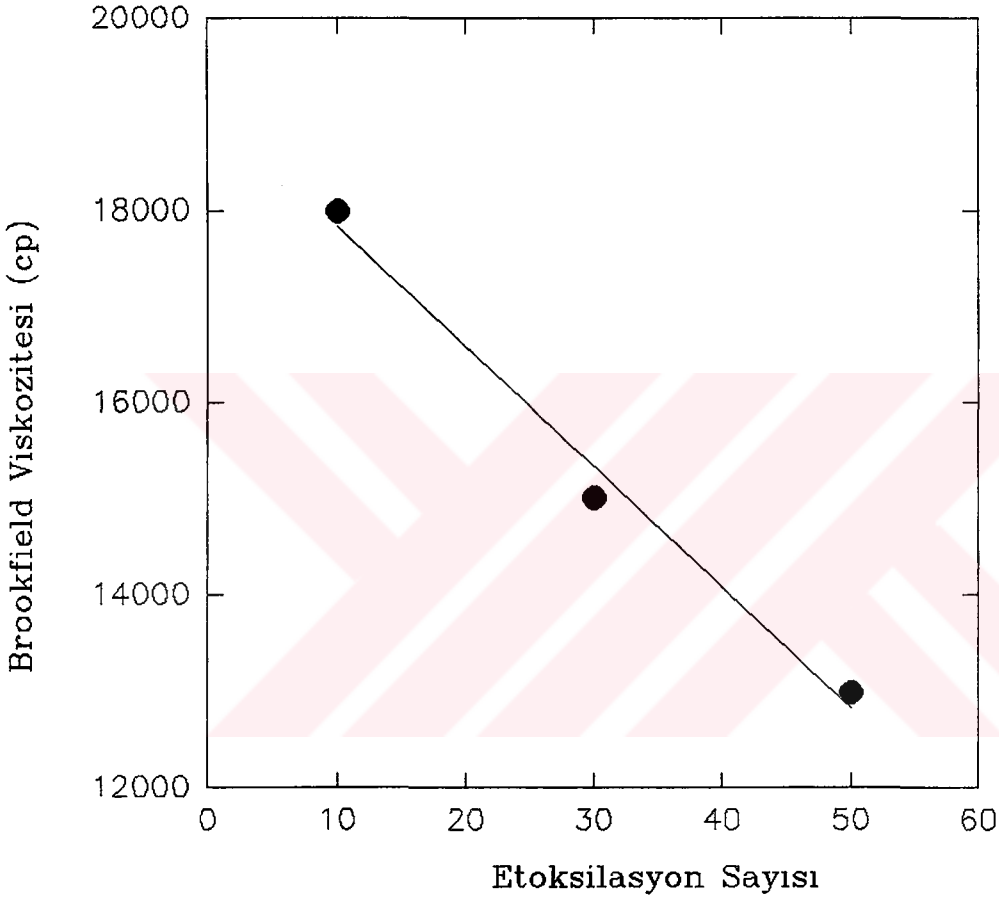
Şekil 6.1. Latekste Emülgatör Ağırlık %si Sabit Tutulduğunda (%0.8)
Etoksilasyon Sayısı - Brookfield Viskozitesi Değişimi





Şekil 6.2. Latekste Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda
(0.52×10^{-3} M) Etoksilasyon Sayısı - Brookfield Viskozitesi Değişimi





**Şekil 6.3. Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda
Etoksilasyon Sayısı - Brookfield Viskozitesi Değişimi**



6.2. ETOKSİLASYON SAYISININ KATI MADDE MİKTARINA VE DÖNÜŞÜME ETKİSİ

Latekslerin; Eşitlik 5.1 ile hesaplanan deneysel katı madde miktarları ve Eşitlik 5.2 den hesaplanan teorik katı madde miktarları etoksilasyon sayısına bağlı olarak Tablo 6.1'de verildi. Bulunan deneysel ve teorik katı madde miktarlarından % dönüşüm de hesaplandı ve aynı tablolarda gösterildi. Hesaplanan % dönüşümler %95'in üzerinde olduğundan polimerizasyonun tamamlandığı anlaşıldı. Bu durum reaksiyona sokulan monomerin tamamının polimerleştiğini göstermektedir.

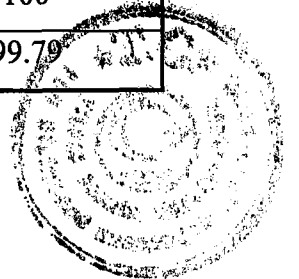
Tablo 6.1. PVAc Latekslerinin Katı Madde Miktarları ve Dönüşüm %'leri

a) Emülgatör Ağırlık Yüzdesi Sabit Tutulduğunda

Etoksilasyon Sayısı	Teorik Katı Madde (%)	Deneysel Katı Madde (%)	Dönüşüm (%)
10	53.51	53.04	99.12
20	53.51	52.32	97.78
30	53.51	51.82	96.84
40	53.51	52.82	98.71
50	53.51	53.42	99.83

b) Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda

Etoksilasyon Sayısı	Teorik Katı Madde (%)	Deneysel Katı Madde (%)	Dönüşüm (%)
10	53.53	52.91	98.84
20	53.51	52.78	98.64
30	53.51	51.82	96.84
40	53.50	53.66	100
50	53.48	53.37	99.79

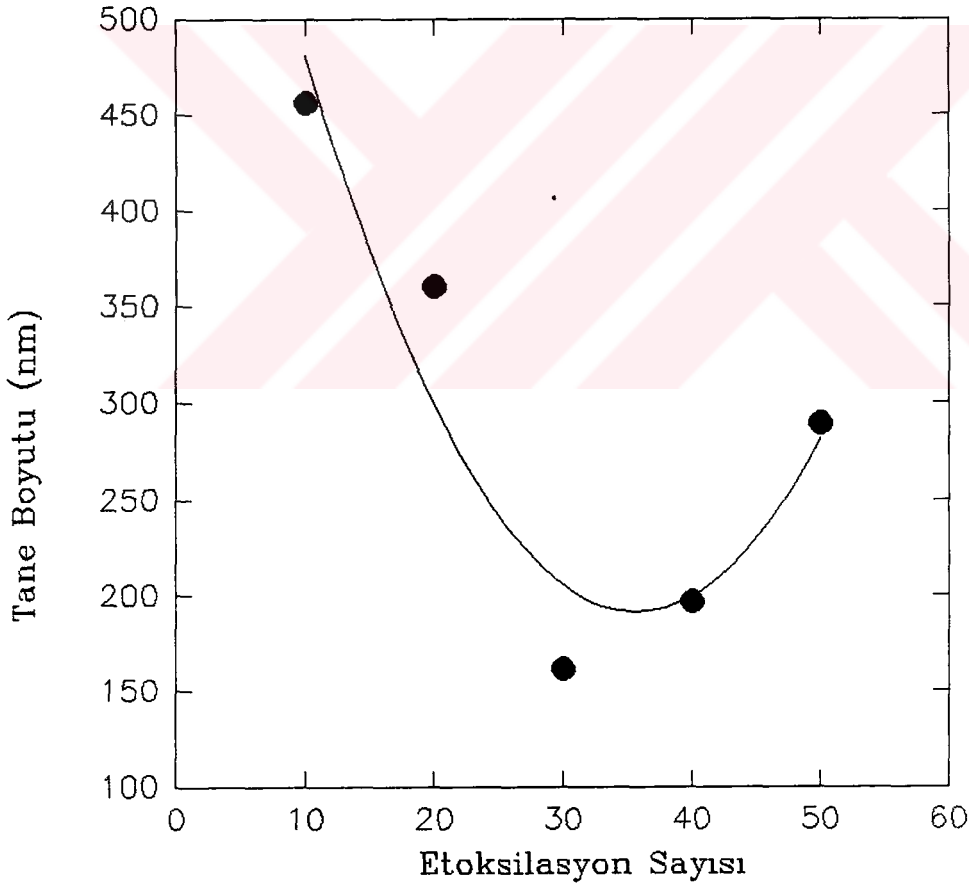


c) Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda

Etoksilasyon Sayısı	Teorik Katı Madde (%)	Deneyisel Katı Madde (%)	Dönüşüm (%)
10	53.46	53.38	99.85
30	53.51	51.82	96.84
50	53.52	52.40	97.91

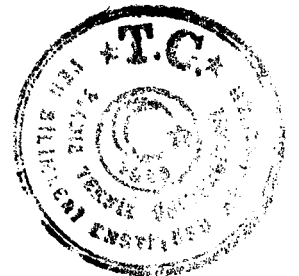
6.3. ETOKSİLASYON SAYISININ PARTİKÜL BOYUTUNA ETKİSİ

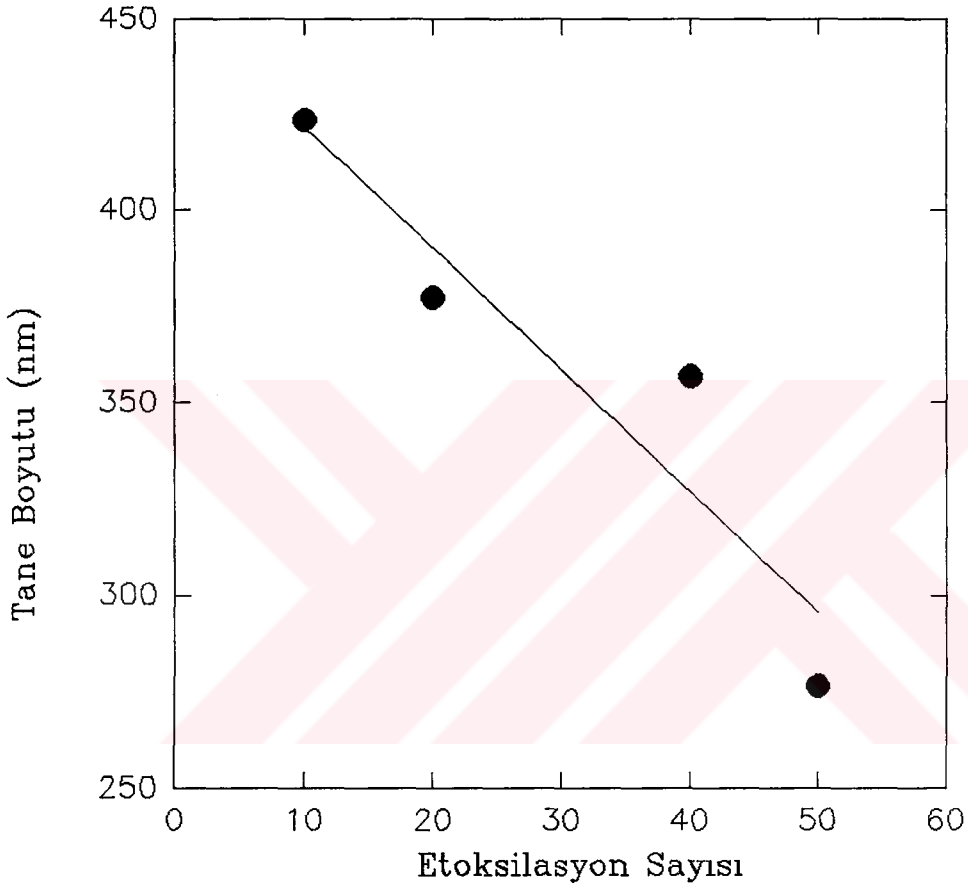
Elde edilen PVAc latekslerin tane boyutları Zeta-sizer ile belirlendi ve bulunan sonuçlar etoksilasyon sayısına bağlı olarak Şekil 6.4 - 6.6'da verildi.



Şekil 6.4. Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda (%0.8)

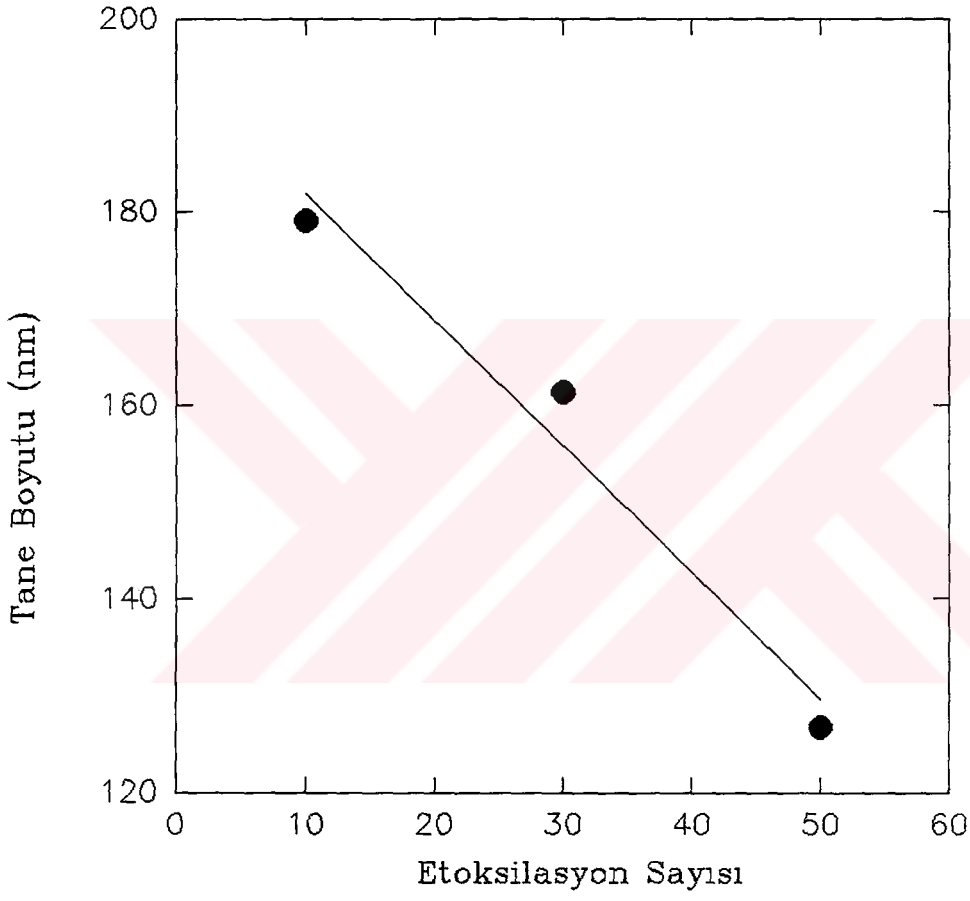
Etoksilasyon Sayısı - Tane Boyutu Değişimi





Şekil 6.5. Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda (0.52×10^{-3} M)
Etoksilasyon Sayısı - Tane Boyutu Değişimi





Şekil 6.6. Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda
Etoksilasyon Sayısı - Tane Boyutu Değişimi

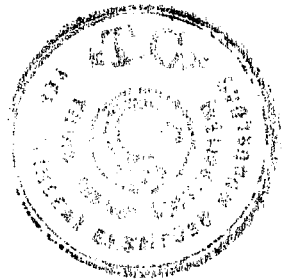


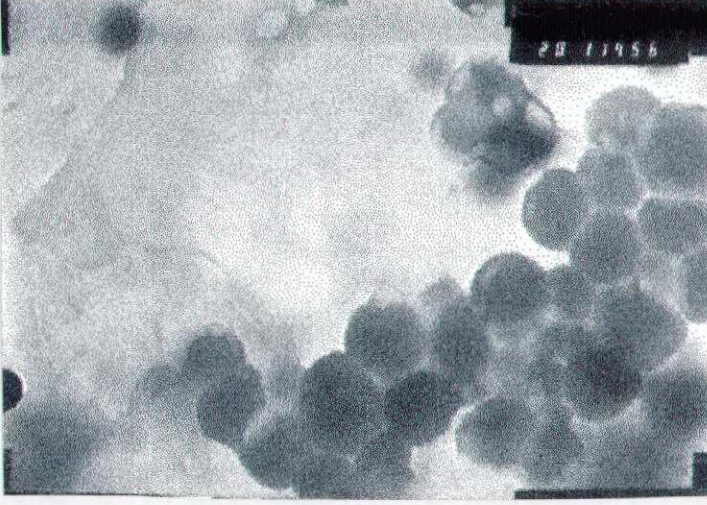
Emülgatör ağırlığı, molar konsantrasyonu ve birim etoksilasyon konsantrasyonu sabit tutulduğu durumlarda; Şekil 6.4-6.6'da görüldüğü gibi etoksilasyon sayısı arttıkça partikül boyutunun azaldığı görüldü. Tane boyutu azalırken viskozitenin artması beklenirken viskozitenin de azaldığı görüldü. Literatürde ise PVAc latekslerinin viskozitesi artarken tane boyutu azalmaktadır. Ancak literatürdeki çalışmalarda emülgatör olarak SLS ve anyonik emülgatörlerle çalışılarak bu sonuç elde edilmiştir. Oysa non-iyonik emülgatörlerin ortamda bulunan koruyucu kolloid olan PVOH molekülleri ile etkileşimi sonucu bir H bağının oluşması ve H bağının etkisi sonucu lateks partiküllerinin küçülmesine rağmen viskozitenin de azalmasına neden olmaktadır. Böyle bir durum Donescu et. al. (1994) un PVAc lateksleri üzerinde yaptıkları çalışmaların sonuçlarına uymaktadır. Grafiklerden etoksilasyon sayısındaki artışla partikül çapının azaldığı görülmektedir. Bu sonuç literatürle de uyumludur (Priest, W.J. 1952; French, D.M. 1958; Wang, S. et. al. 1994).

Çalışmalarda elde edilen her bir PVAc lateksin z-ortalama olarak partikül boyut dağılımı grafikleri de EK 1'de verildi.

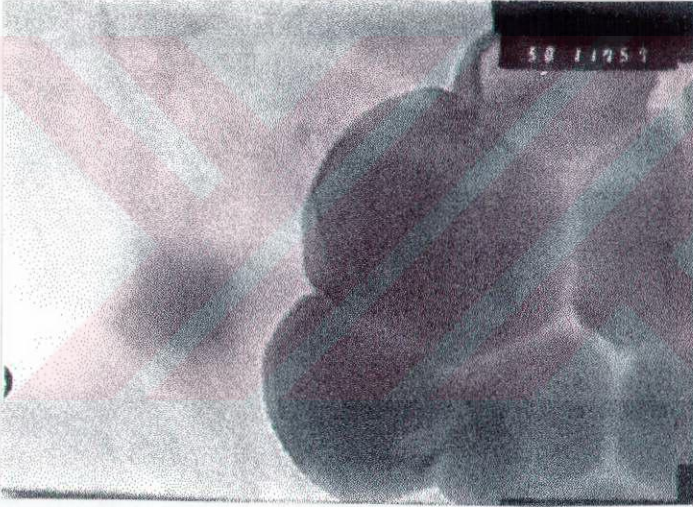
4 numaralı PVAc lateksi için partikül boyutu, 20.000 ve 50.000 büyütmede TEM ile de ölçüldü (Şekil 6.7 a ve 6.7 b) . TEM ile bulunan sonuç Zeta-sizer ile elde edilen tane boyutuna yakın sonuç verdiği için diğer lateksler için TEM ile ölçüm yapılmadı. PVAc partiküllerine elektron (ışın) gönderilince büzülebilmesi nedeniyle partikül çaplarının ölçülmesi için elektron mikrogramları kullanılamayabilir (Lepizzera, S.M. et. al. 1994) ve bu nedenle Zeta-sizer ile TEM yaklaşık sonuç verir.

Yarı-sürekli (semi-continuous) sistemde başlatıcının sisteme küçük miktarlarda eklenmesi; reaksiyonun indüksiyon periyodunu artırmış, ancak aynı zamanda üretilen lateksin partikül boyutunu da azaltmıştır. Bu yoruma literatürde de yer verilmiştir (Blackley, D.C. , 1975).





(a)

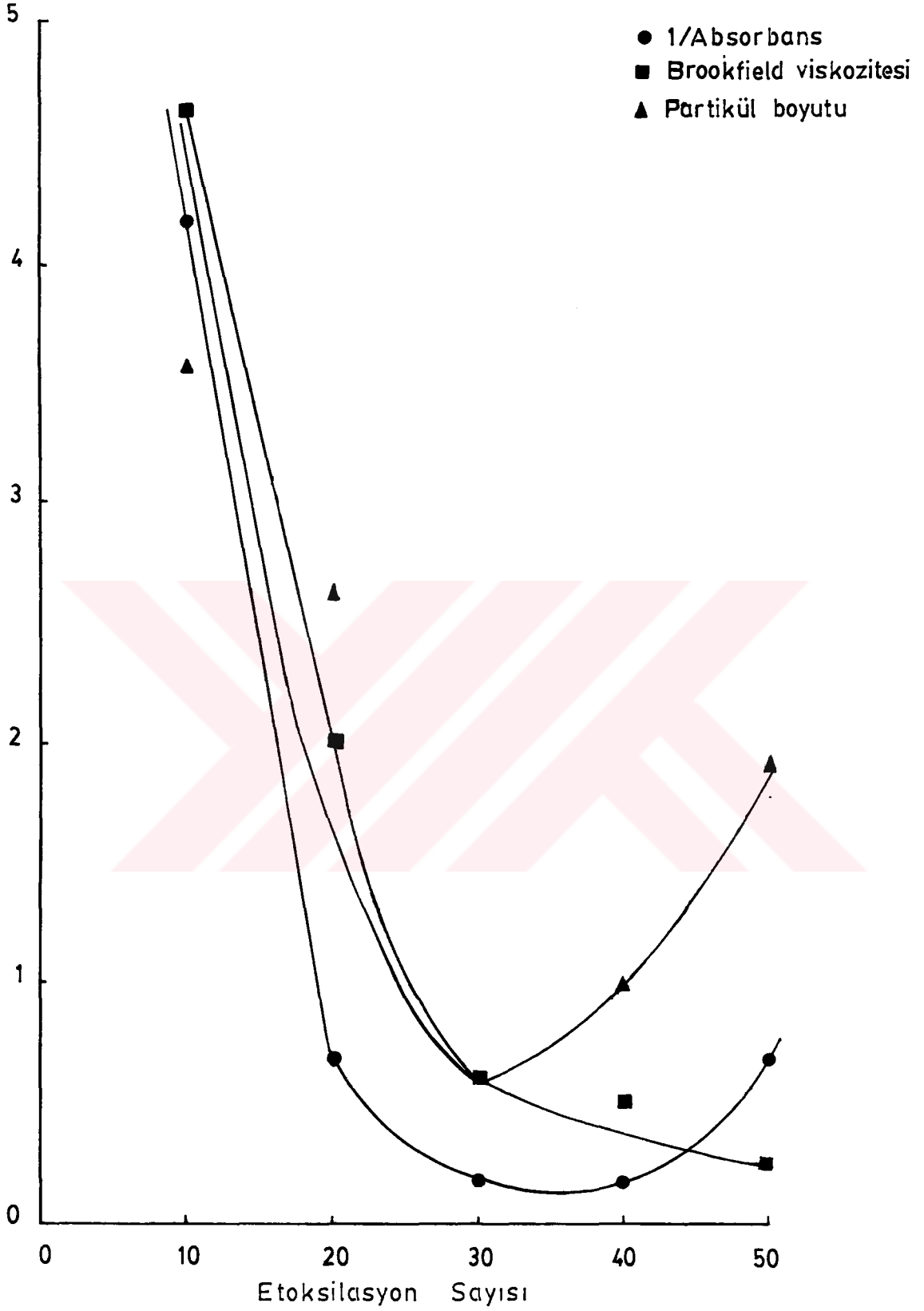


(b)

Şekil 6.7. 4 Nolu PVAc İçin TEM'dan Bulunan Partikül Boyutu Mikrogramları
a) 20.000 Büyütme, b) 50.000 Büyütme

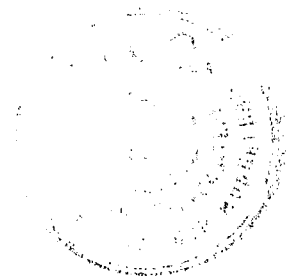
Polimerizasyonda PVOH kullanılması da polimerizasyonun maksimum hızını ve partikül boyutunu azaltır (Blackley, D.C. , 1975).

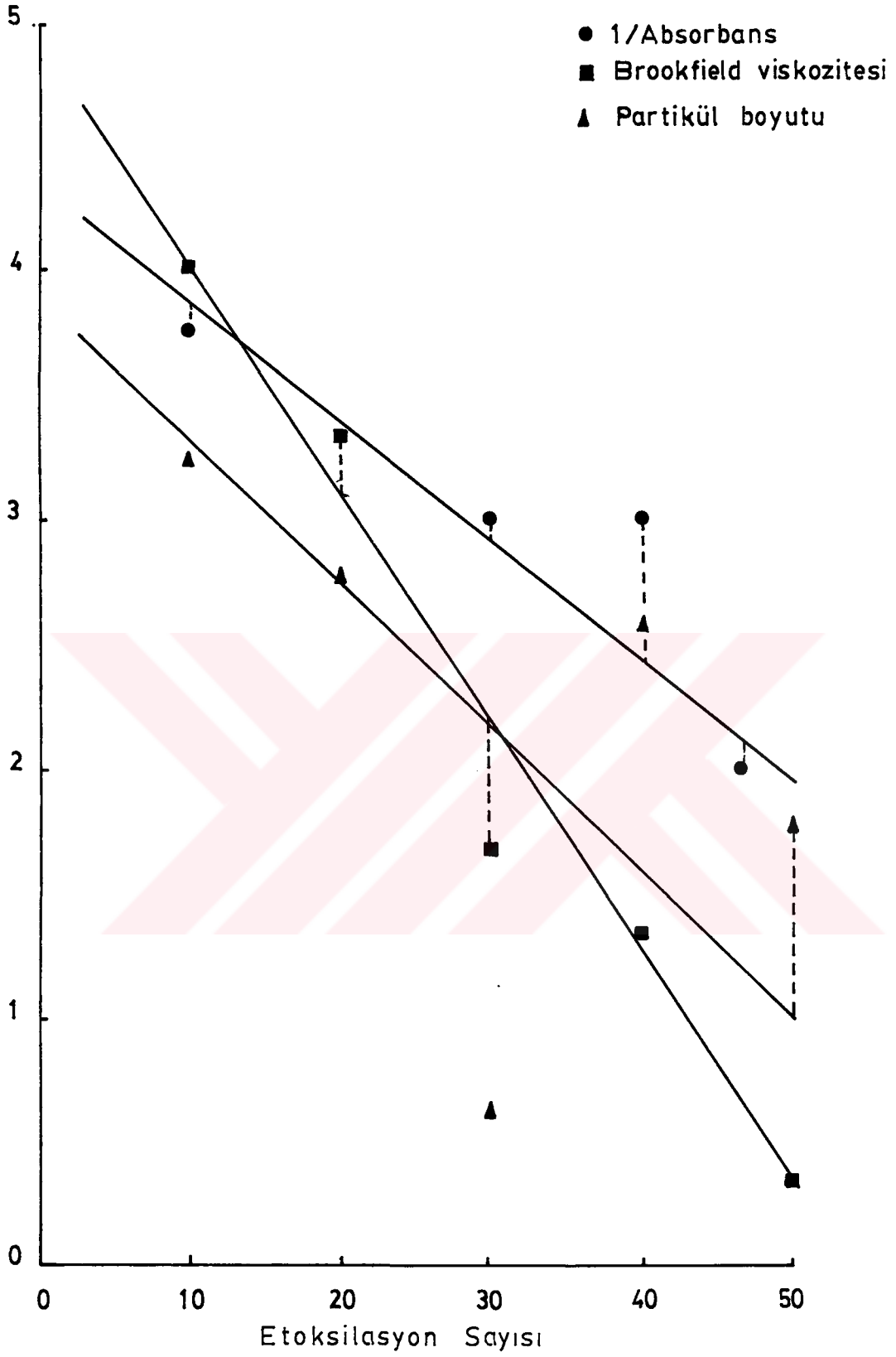




Şekil 6.8. Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda (%0.8)

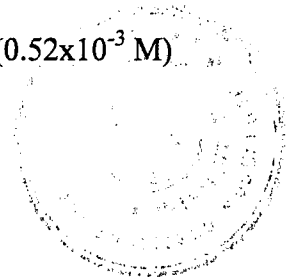
Absorbans, Viskozite Ve Tane Boyutu Eğrileri

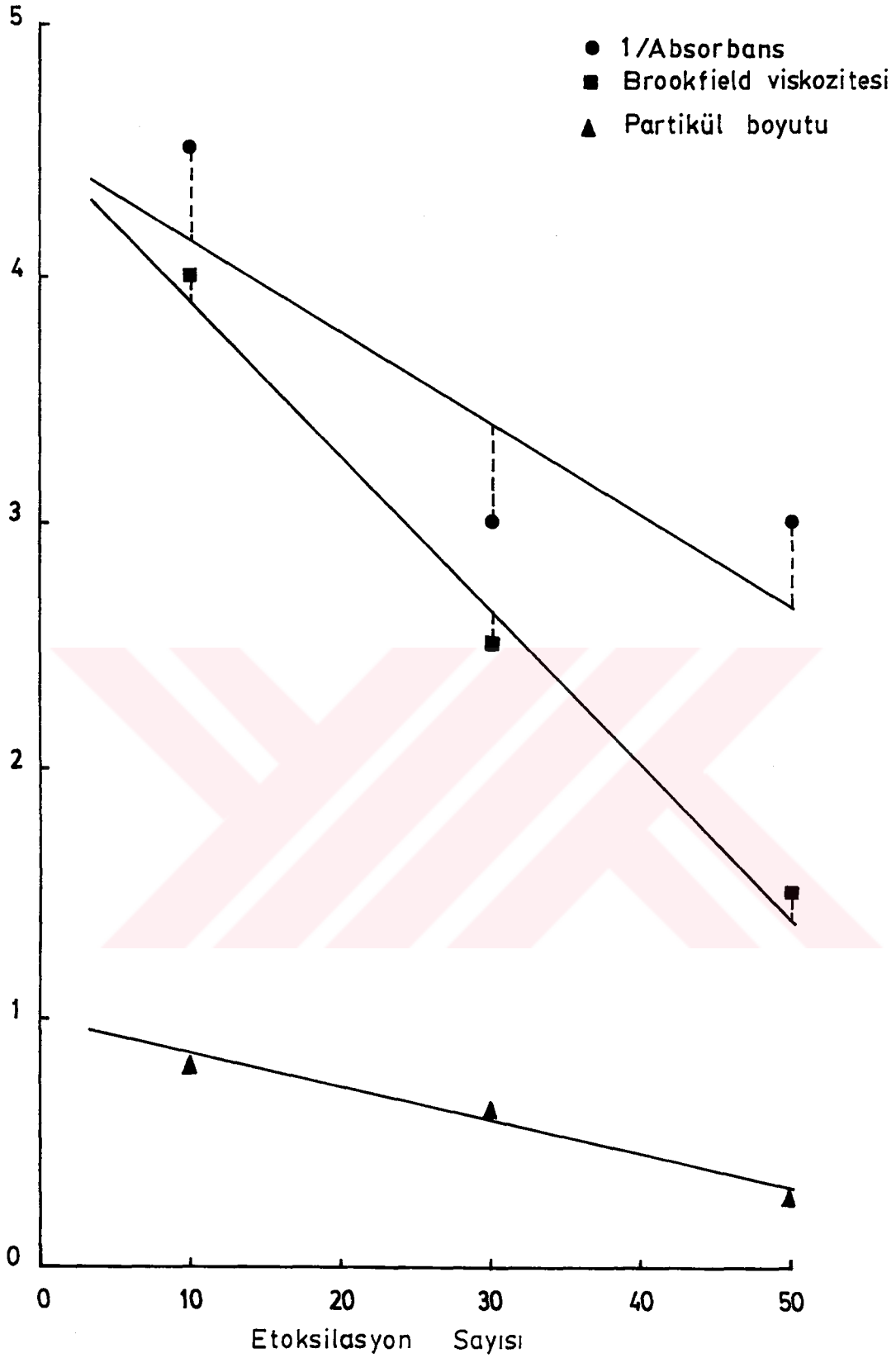




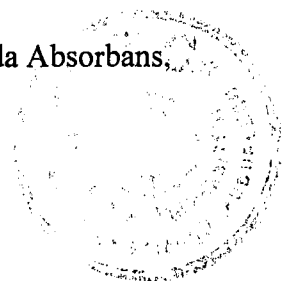
Şekil 6.9. Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda ($0.52 \times 10^{-3} \text{ M}$)

Absorbans, Viskozite Ve Tane Boyutu Eğrileri





Şekil 6.10. Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda Absorbans, Viskozite Ve Tane Boyutu Eğrileri



Kiparissides et. al. (1980c) yaptıkları çalışmada; 350-700 nm dalga boyunda %0.2-0.04 oranında seyreltilmiş lateksin absorbanlarını ölçmüş ve elde edilen değerlerin partikül boyutu ile orantılı olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmaya benzer şekilde, %0.3 konsantrasyona seyreltilen PVAc örneklerinin 350 nm de absorbanları ölçüldü ve bulunan sonuçlar etoksilasyon sayısına bağlı olarak, viskozite (%50 katı madde) ve tane boyutuna karşı indirgenmiş skalalı grafiklere geçirildi (Şekil 6.8-6.10). Emülgatör konsantrasyonu ağırlıkça ve molce sabit ve birim etoksilasyon sayısı sabit tutularak çizilen indirgenmiş grafiklerde literatüre uyan sonuçlar elde edilmiştir. Grafiklerde viskozite, tane boyutu ve absorban eğrilerinin birbirine paralel olduğu görüldü.

6.4. ETOKSİLASYON SAYISININ LINEER, DALLANMIŞ VE AĞ YAPILI MOLEKÜL YÜZDESİNE ETKİSİ

Sentezlenen PVAc'ların fraksiyonlanma çalışmalarından, Eşitlik 5.4-5.6'dan hesaplanan; lineer, graft ve yarı içiçe geçmiş polimer %'leri Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2. Lineer, Graft ve Yarı İç-İçe Geçmiş Polimer Miktarları

a) Emülgatör Ağırlık % si Sabit Tutulduğunda

WS PVOH + PVAc	BS Lineer ve Graft PVAc	WBI Interpenetrating network yapı
4.3	88.7	7.0
2.0	88.1	9.9
4.2	88.0	7.8
7.3	87.3	5.4
4.1	85.3	10.6



b) Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda

WS PVOH + PVAc	BS Lineer ve Graft PVAc	WBI Interpenetrating network yapı
4.8	76.9	18.3
2.6	85.5	11.9
4.2	88.0	7.8
5.4	90.4	4.2
3.3	90.9	5.8

c) Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda

WS PVOH + PVAc	BS Lineer ve Graft PVAc	WBI Interpenetrating network yapı
4.1	94.1	1.8
4.2	88.0	7.8
3.3	76.8	19.9

Bu bulgulara göre;

- a) Emülgatör ağırlık konsantrasyonu sabit tutulduğunda; azalan emülgatör molar konsantrasyonuyla WS fraksiyonunun pek fazla değişmediği, BS fraksiyonunun azaldığı ve ağ yapılı WBI fraksiyonunun arttığı,
- b) Emülgatör molar konsantrasyonu sabit tutulduğunda; artan emülgatör ağırlık konsantrasyonuyla WS fraksiyonunun düzensiz değiştiği, BS fraksiyonunun arttığı, WBI fraksiyonunun azaldığı,
- c) Birim etoksilasyon konsantrasyonu sabit tutulduğunda; azalan emülgatör ağırlık yada molar konsantrasyonuyla WS fraksiyonunun azaldığı, BS fraksiyonunun azaldığı, WBI fraksiyonunun arttığı, görülmektedir.

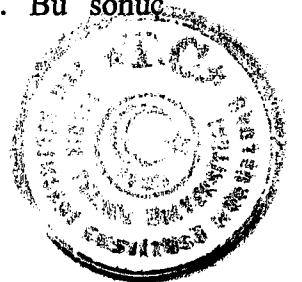


Suda çözünen grafitler, büyük olasılıkla PVOH'den başlatıcı tarafından H atomlarının çekilmesiyle ilk adımda oluşur. Böylelikle radikal polimerizasyonu oluşur. Eğer aynı PVOH molekülü üzerinde çok uzun VAc zinciri oluşmuşsa veya birkaç graft varsa bu çözünmezliği sağlayabilir. Graftlaşma, büyük olasılıkla CH karbonunda meydana gelir. Warson'a (1983) göre graftlaşmanın hem CH₂ hem de metil asetat gruplarında çok düşük miktarda olduğu belirlenmiştir. Çözünmeyen fraksiyonlar, PVOH'le çapraz bağlanmış PVAc, yarı-içiçe geçmiş (semi-interpenetrating) PVAc ağları oluşturduğunu ifade eder. Donescu,D. et. al.'a (1985a) göre ağ yapılarından dolayı, filmler yüksek çapraz bağ derecesine, yüksek çözünmeyen fraksiyon içeriğine ve yüksek T_g larına sahiptir .

WS, WI ve BI fraksiyonları, yani çapraz bağlı polimerler, prosesin sonuna doğru artan sekonder reaksiyonların önemini kanıtlar (Donescu,D. et. al. 1989).

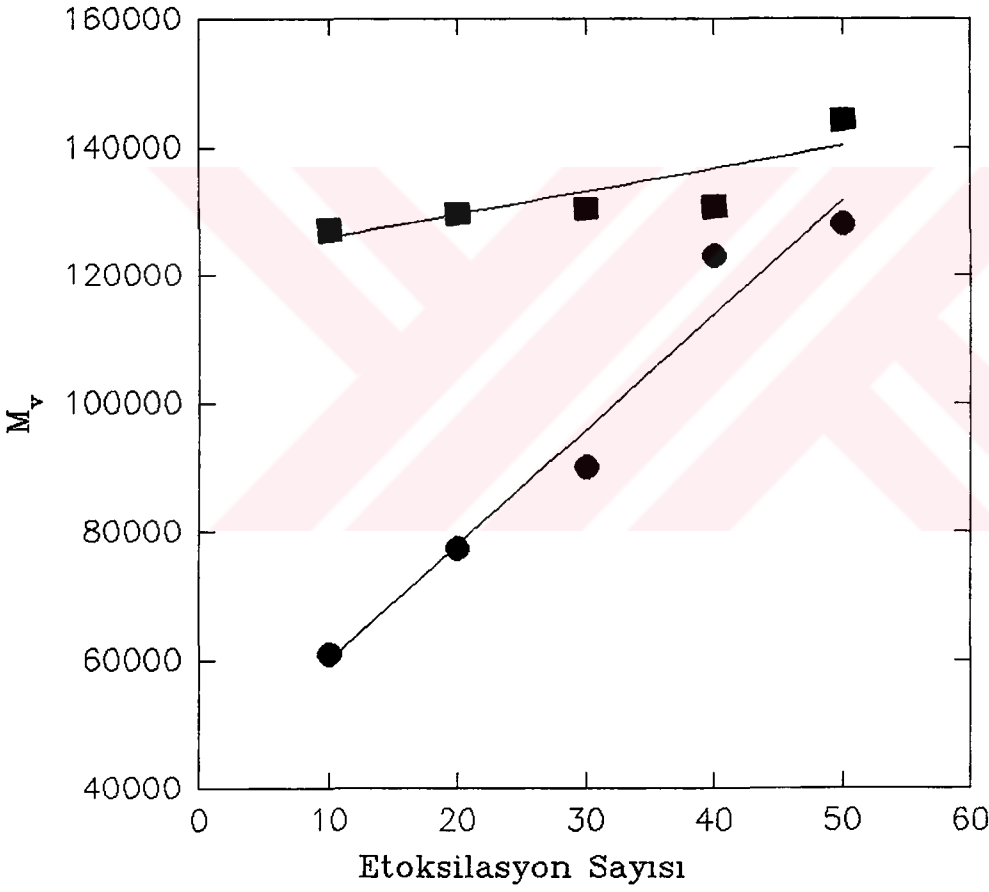
Emülgatör molar konsantrasyonu sabitken; polimerizasyon sırasında kendi kendine hızlanan parçalanma sebebiyle birim molekül başına düşen radikal konsantrasyonunun artmasıyla BS fraksiyonu azalırken, WS fraksiyonu artmaktadır. Bu durum; artan radikal konsantrasyonu ile graftlaşma miktarının artması ve çapraz bağlanma olasılığının artması nedeniyle benzende çözünmeyen polimer miktarının artmasıyla açıklanmıştır. Varılan sonuç Gavati,I. et. al. (1978) ile de uyumludur.

Emülgatör ağırlık %'si ve birim etoksilasyon sayısı sabit olduğunda ise; BS miktarının artmasıyla çözünmeyen fraksiyonun artması birarada gözlenir. Bu duruma Gavati,I. et. al. (1978) de değinmişlerdir. Bu durum etoksilasyon sayısı artışı ile PVOH'ün çoğunun graftlaşarak çapraz bağlı polimer miktarını arttırmasına bağlanabilir. Dolayısıyla artan besleme hızıyla partiküllerin çapı artmakta çözünmeyen polimer miktarı azalmaktadır. Böylelikle monomer besleme hızının artmasıyla (monomer/partikül) ve (monomer/aktif merkez) oranları artar. Donescu,D. et. al.'a (1989) göre BS fraksiyonunun artmasıyla, artan monomer besleme hızıyla graftlaşma derecesi ve çapraz bağlanma reaksiyonları azalır yorumu yapılmıştır. Bu sonuç literatürlerle de uygunluk içersindedir.



6.5. ETOKSİLASYON SAYISININ MOLEKÜL AĞIRLIKLARINA ETKİSİ

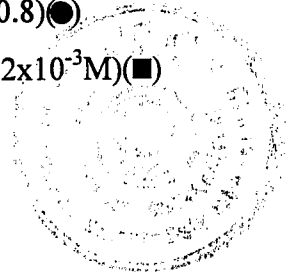
Sentezlenen PVAc latekslerinin Mark-Houwink eşitliğinden intrinsik viskoziteleri de hesaplandı ve bulunan sonuçlar etoksilasyon sayısına karşı grafiğe geçirildi (Şekil 6.11 ve 6.12). Etoksilasyon sayısı artış ile molekül ağırlığının arttığı belirlendi.

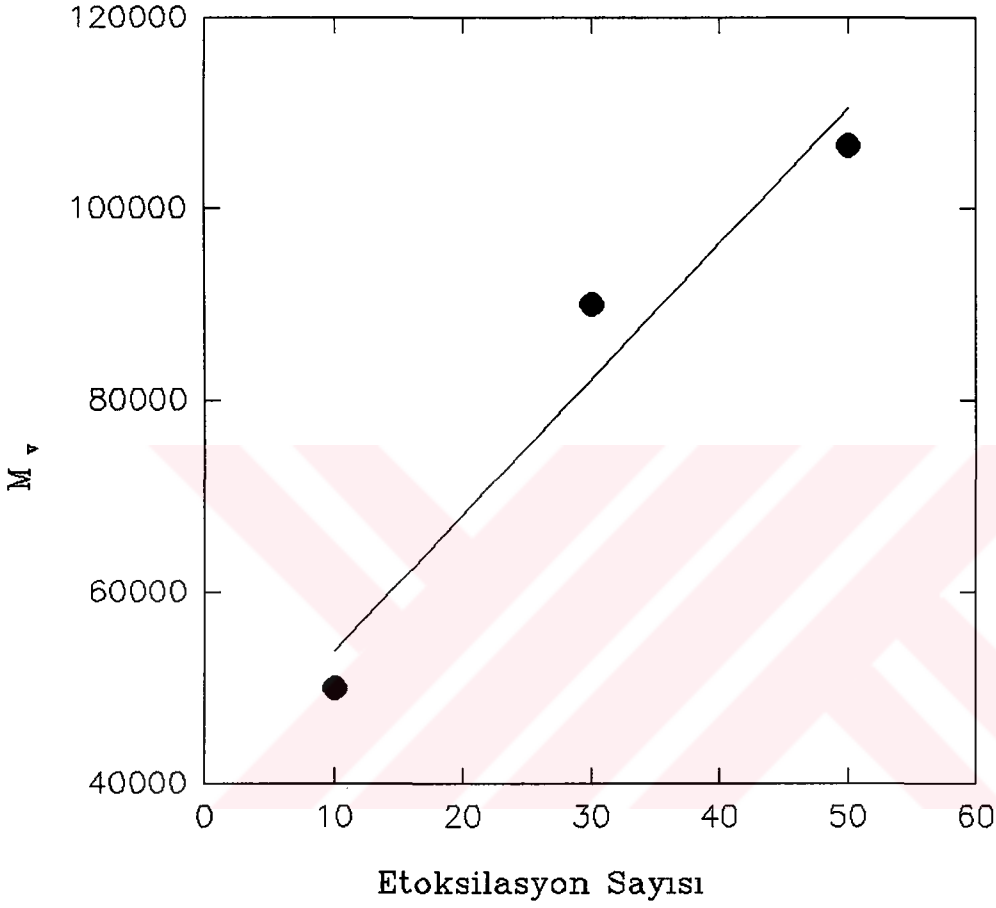


Şekil 6.11. Etoksilasyon Sayısı-M_v Değişimi

Latekte Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda (%0.8) (●)

Latekte Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda ($0.52 \times 10^{-3} M$) (■)





**Şekil 6.12. Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda
Etoksilasyon Sayısı - M_v Değişimi.**

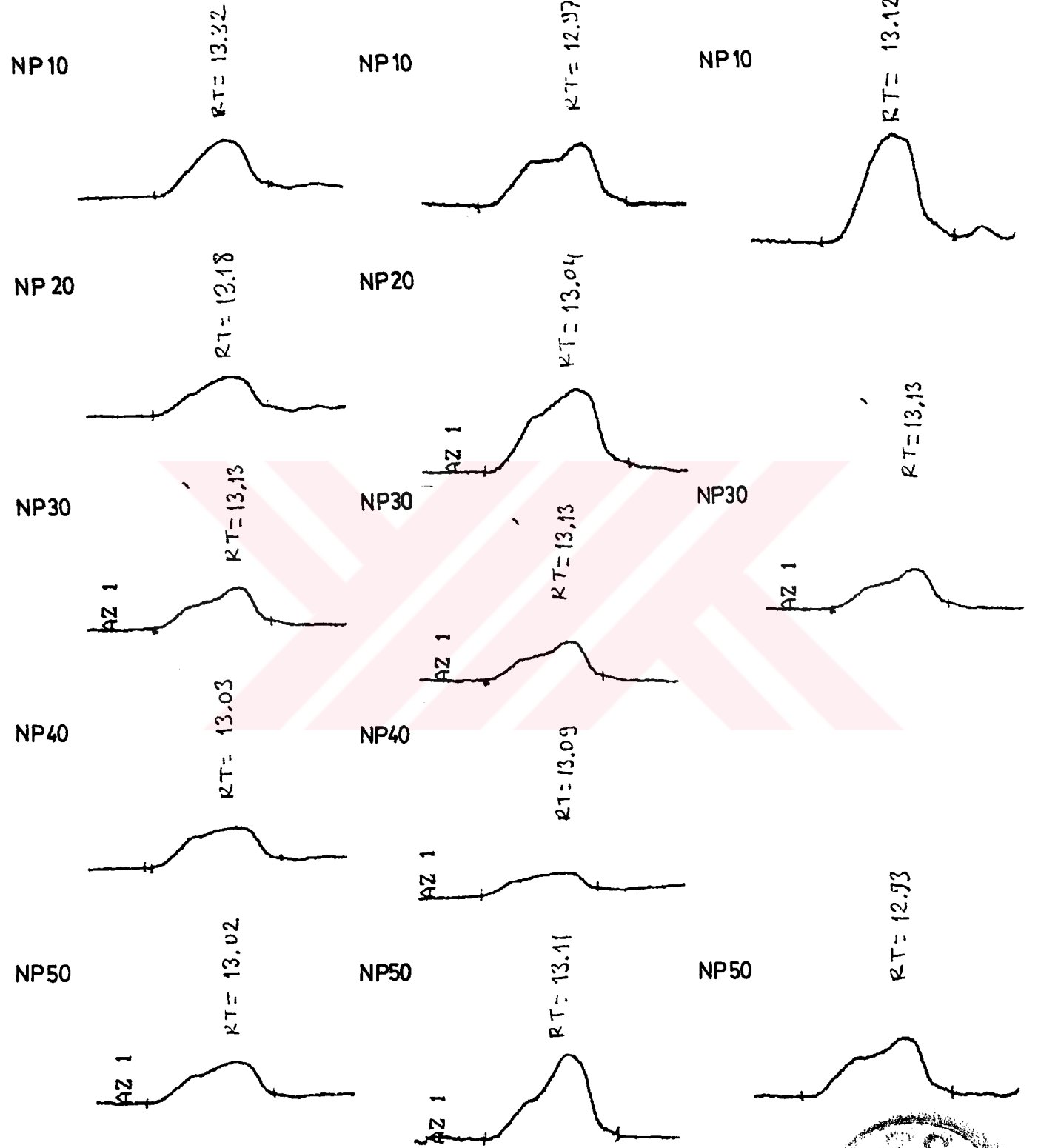
Elde edilen PVAc latekslerin molekül ağırlığı ağırlık ortalama ve molekül ağırlık sayı ortalama değerleri GPC ile belirlenmiş ve elde edilen kromatogramlar Şekil 6.13'de verildi. Ayrıca etoksilasyon sayısı- M_w ilişkileri de Şekil 6.14-6.16'da gösterildi.



Sabit Emülgatör Molar
Konsantrasyonunda

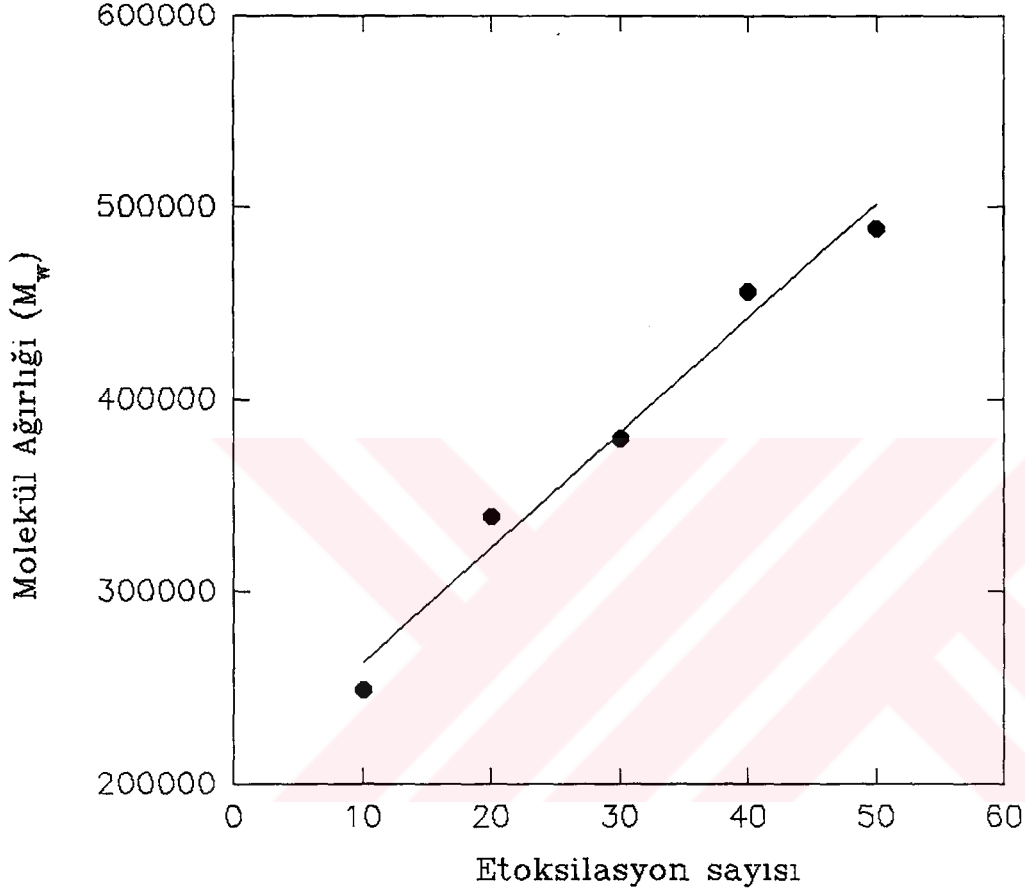
Sabit Emülgatör
Ağırlık %sinde

Sabit Birim Etoksilasyon
Konsantrasyonunda



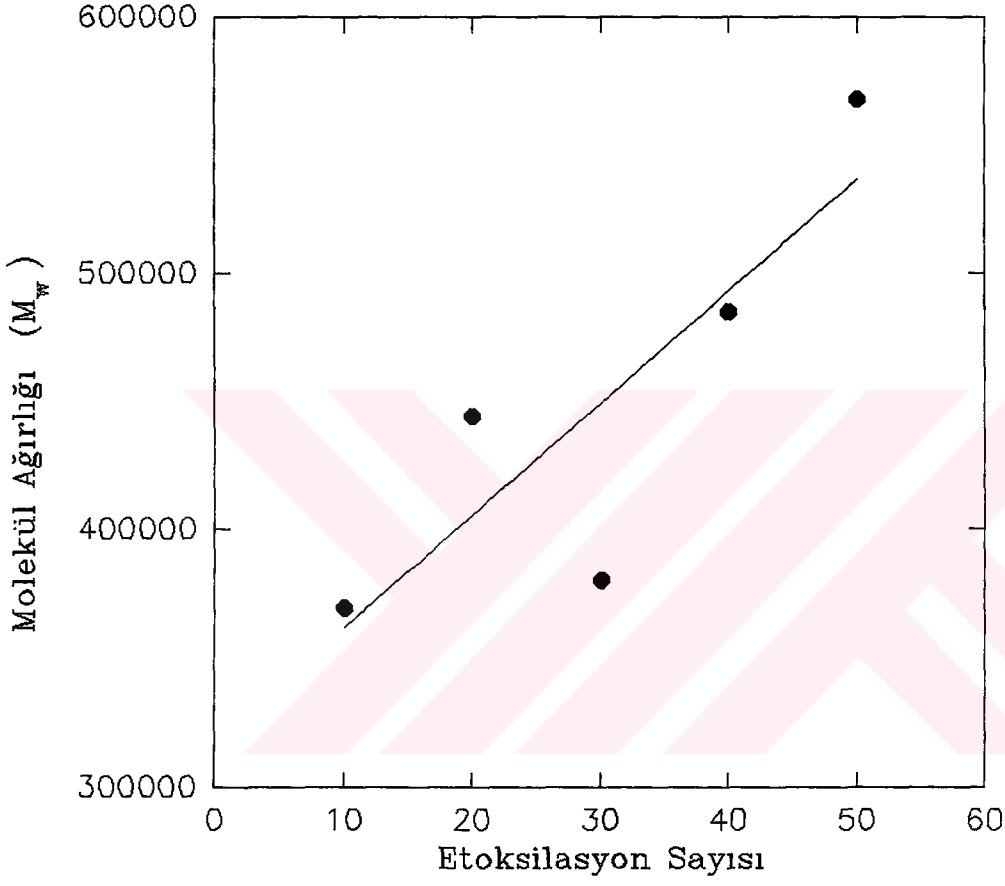
Şekil 6.13. Elde Edilen PVAc Latekslerine Ait GPC Kromatogramları.



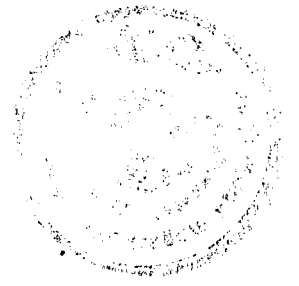


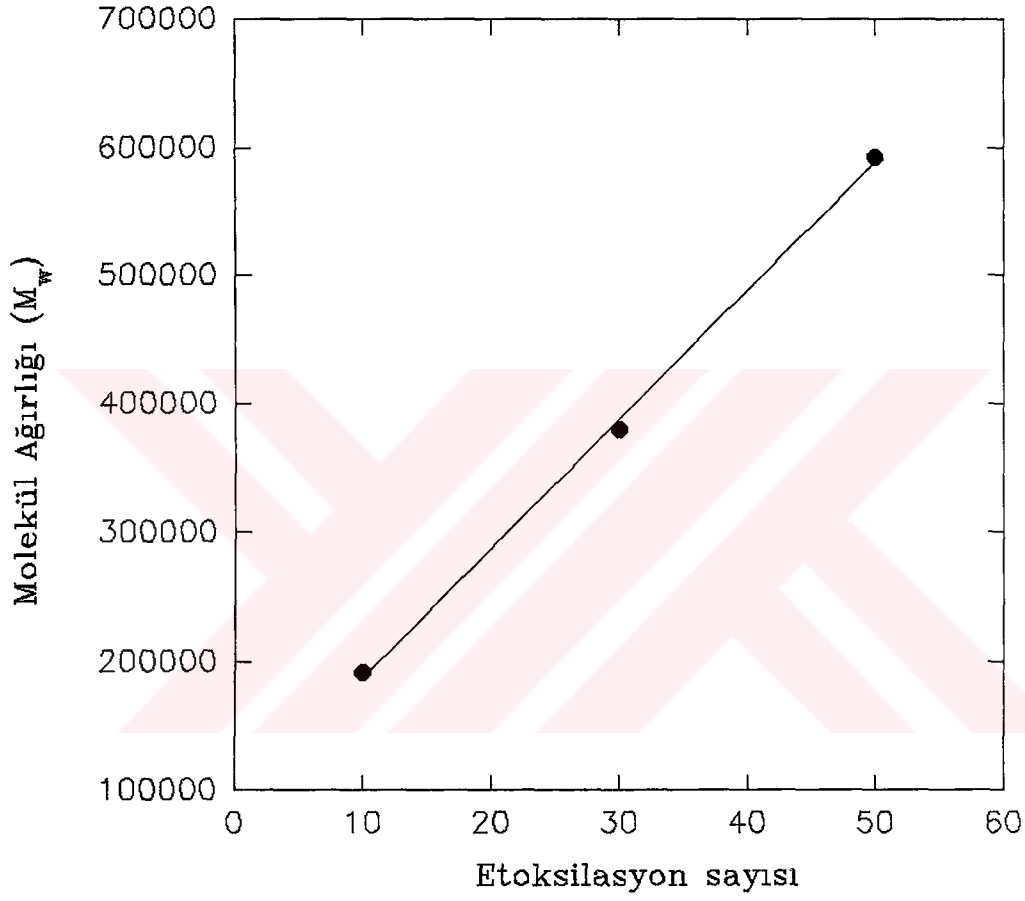
Şekil 6.14. Latekste Emülgatör Ağırlık %'si Sabit Tutulduğunda (%0.8)
Etoksilasyon Sayısı - M_w Değişimi.



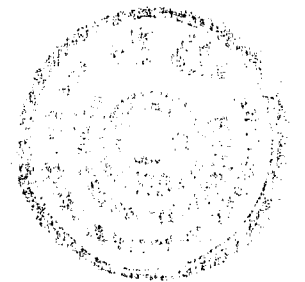


Şekil 6.15. Latekste Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda (0.52×10^{-3} M) Etoksilasyon Sayısı - M_w Değişimi.





Şekil 6.16. Latekste Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda Etoksilasyon Sayısı - M_w Değişimi.



Emülgatör konsantrasyonu gerek ağırlıkça ve gerekse molce sabit olduğunda ve birim etoksilasyon konsantrasyonu sabit olduğunda bulunan molekül ağırlığı dağılımları *bimodal*'dir. Başka bir ifadeyle GPC çözeltideki polimer moleküllerinin boyutuna göre ayrılması için kullanıldığından partikül boyut dağılımı hakkında da fikir verir ve bimodal dağılımı gösterir. Bu sonuç Kiparrissides et al (1980c) ve Wang,S. et. al. (1994) sonuçlarıyla da uyumludur. Ayrıca etoksilasyon sayısı artışı ile bimodal dağılım eğimi artmakta, genellikle NP10 için unimodal dağılımlı polimerler elde edilirken, NP50'ye doğru gidildikçe bimodal dağılımlı polimerler elde edilmektedir.

Heterojen polimerizasyonlarda üretilen polimerler için bimodal molekül ağırlık dağılımları gözlenir (Netschey,A. et. al. 1973; Iabbadene,A. 1994). Artan dönüşümle molekül ağırlık dağılımı genişler (Friis,N. et. al. 1974) ve polidispersite hızla artar (Friis,N. et. al. 1974; Bataille,P. et. al. 1990). Emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PVAc'ın da polidispersitesi oldukça yüksektir ve yüksek dönüşümlerde polimerin dallanması giderek artar (Napper,D.H. et. al. 1962). Friis,N. et. al. (1976) da bu sonuca varmıştır. Yüksek dönüşümlerde polidispersitedeki artış polimer reaksiyonları için etkili bir transferin olduğunu gösterir (Dube,M.A. et. al. 1995).

6.6. ETOKSİLASYON SAYISININ LATEKSLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Lateks filmlerin yüzey karakterizasyonu için yapılan yüzey gerilim çalışmalarında; etoksilasyon sayısı ile yüzey gerilim ilişkisi bulunmaya çalışılmış ve Tablo 6.3'de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre persülfatla başlatılmış VAc'ın emülsiyon polimerizasyonu için emülsiyondaki (emülgatör / monomer) oranı ile yüzey gerilimin önemli ölçüde değişmediği ve (emülgatör / monomer) oranının azalmasından yüzey gerilimin çok ciddi etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Benzer sonuç Gulbekian (1968) tarafından da bulunmuştur.



Tablo 6.3. Etoksilasyon Sayısı ile Yüzey Gerilimin Değişimi

Etoksilasyon Sayısı	γ (dyn/cm)				
	10	20	30	40	50
Emülgatör Ağ. % si sabit	41.7	41.7	43.0	43.2	42.4
Emülgatör molar konsantrasyonu sabit	36.5	41.9	43.0	43.2	43.2
Birim etoksilasyon konsantrasyonu sabit	37.5	-	43.0	-	44.0

Değme açıları ölçülerek de latekslerin toplam serbest yüzey enerjileri hesaplanmış ve sonuçları Tablo 6.4’de toplu olarak gösterilmiştir.

Tablo 6.4. Etoksilasyon Sayısı İle Yüzey Enerjilerin Değişimi

a) Emülgatör Molar Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda (0.52×10^{-3} M)

Etoksilasyon Sayısı	γ_s^+	γ_s	γ_s^{AB}	γ_s^{LW}	γ_s^{TOT}
10	0.63	49.66	11.19	27.92	39.08
20	1.25	57.98	17.03	26.83	43.83
30	2.85	26.11	17.25	27.50	44.76
40	1.35	45.60	15.69	26.83	42.52
50	1.81	36.96	16.36	26.92	43.26

b) Birim Etoksilasyon Konsantrasyonu Sabit Tutulduğunda

Etoksilasyon Sayısı	γ_s^+	γ_s	γ_s^{AB}	γ_s^{LW}	γ_s^{TOT}
10	2.31	22.79	14.51	26.26	40.78
30	2.85	26.11	17.25	27.50	44.76
50	1.41	56.11	17.79	26.26	44.05



Buna göre, etoksilasyon sayısı artışından γ_s^{TOT} leri çok fazla etkilenmez. Ancak etoksilasyon sayısı arttıkça γ_s^{TOT} çok az artar. Emülgatör molar konsantrasyonu artmasıyla γ_s^{TOT} değeri artmaktadır. Burada esas fark, asetat grubundaki karbonil bağlarındadır. Bu gruplar elektron verme eğilimindedir, elektron alması (γ_s^+) ihmal edilebilecek kadar küçüktür. 30 etoksilasyona kadar elektron verme eğilimi artar, daha sonra azalır. Bu durum da latekslerin toplam yüzey enerjilerinde ciddi bir farka neden olmaz. Asıl etki ise birim etoksilasyon konsantrasyonu sabit olduğunda ortaya çıkmaktadır. Bunun için emülgatörlerin molekül ağırlıklarına göre etoksilasyon sayısı sabit olacak şekilde yapılan çalışmalarda; etoksilasyon sayısı artışı ile elektron verme yatkınlığının ciddi bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Bu bir ölçüde beklenen bir özelliktir. Çünkü etoksilasyon sayısının artışı, polimer film yüzeyindeki emülgatör moleküllerinin üzerindeki oksijen gruplarını arttırdığından bununla orantılı olarak elektron verme yatkınlığı da artmaktadır.



BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Endüstriyel önem taşıyan VAc monomeri kullanılarak PVOH ve non-iyonik emülgatörler varlığında sentezlenen PVAc lateksler;

- 1) Açıklanan mekanizma ve oluşan graft yapı nedeniyle hiçbir çözücüde tamamen çözünmemiştir (Donescu,D. et. al. 1985a; Donescu,D. et. al. 1985b; Donescu,D. et. al. 1989; Donescu,D. et. al. 1990; Donescu,D. et. al. 1993) de de bu sonuç doğrulanmıştır.
- 2) İyi bir karşılaştırma için sabit bir katı madde içeriğinde yapılan viskozite ölçümlerinden de anlaşılabacağı gibi, partikül boyutu azaldıkça viskozite de azalmıştır.
- 3) Polimerizasyonda özellikle PVOH ve non-iyonik emülgatör kullanıldığında polimerizasyon hızı azalmakta (dolayısıyla partikül boyutu küçülmekte) dır.
- 4) Etoksilasyon sayısı artışı ile M_v 'sının artması da reaksiyonun yavaş ilerlediğini göstermektedir.
- 5) Etoksilasyon sayısı artışı ile graflaşma arttığından M_w artmakta ve molekül ağırlığı dağılımı unimodal'dan bimodal'e değişmektedir. PVAc-PVOH graft yapısının oluştuğu bu tür latekslerde; molekül ağırlığı sayı ortalaması ve molekül ağırlığı ağırlık ortalamasının belirlenmesi için, sentezlenen bu yeni PVAc latekslerinde fraksiyonlandırma ve THF ekstraksiyonu yapıldı ve M_n , M_w değerleri GPC ile belirlenerek bir yenilik getirildi. Zira daha önceki çalışmalarda graflaşmış PVAc latekslerinin molekül ağırlık dağılımı, kolonların tıkanmasından dolayı GPC ile yapılamamaktaydı. Latekslerin polidispersite değerleri EK 2'de verilmiştir.
- 6) Etoksilasyon sayısı artışı ile yüzey gerilim ve toplam yüzey enerji değerleri çok fazla değişmemekte, ancak latekslerde etoksilasyon sayısı artışı ile elektron verme yatkınlığı belirgin biçimde artmaktadır.



KAYNAKLAR

Abad, C. ; Cal, J.C. ; Asua, J.M., 1994 , “Emulsion Copolymerization in Continuous Loop Reactors” , Chem.Eng.Sci. , 49(24B) , 5025-5037.

Baade, W. ; Moritz, H.U. ; Reichert,K.H. , 1982 , “Kinetics of High Conversion Polymerization of Vinyl Acetate. Effects of Mixing and Reactor Type on Polymer Properties” , J.App.Polym.Sci. , 27 , 2249-2267.

Badran, A.S. ; Moustafa, A.B. ; Yehia, A.A. ; Shendy, S.M.M. , 1990 , “Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Initiated by Potassium Persulfate-Cyclohexanone Sodium Bisulfite Redox Pair System” , J. Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. , 28 , 411-424.

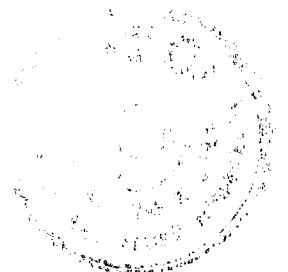
Barnett, G.W. ; Chen, T.T. , 1989 , “Small Particle Size Latex Based on Vinyl Acetate Polymers” , US Patent 4,812,510.

Bataille, P. ; Van, B.T. ; Pham, Q.B. , 1978 , “On Semicontinuous Polymerization of Vinyl Acetate” , J. App. Polym.Sci. , 22 , 3145-3161.

Bataille, P. ; Dalpe, J.F. , 1989 , “Loop Polymerization of Vinyl Acetate” , J.App.Polym.Sci. , 38, 2237-2244.

Bataille, P. ; Dalpe, J.F. ; Dubuc, F. ; Lamoureux, L. , 1990 , “The Effect of Agitation on the Conversion of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization” , J. App.Polym. Sci. , 39 , 1815-1820.

Baysal, B. , 1994 , “Polimer Kimyası” , 2. Baskı , ODTÜ Yayınları.



Bennett, H. ; Bishop, Jr.J.; Wulfinghoff, M.F. , 1968 , “Ingredients and Additives” , Practical Emulsions , Vol.1 , Chapter 3 , 3.Edition , Chemical Publishing Company , New York , 37-62.

Biehn, G.F. ; Ernsberger, M.L. , 1948 , “Polyvinyl Alcohol as an Emulsifying Agent” , Ind.Eng.Chem. , 40 , 1449-1453.

Blackley, D.C. , 1975 , “Emulsion Polymerisation Theory and Practice” , John Wiley & Sons , New York-Toronto.

Brandrup, J. ; Immergut, E.H. , 1989 , “Polymer Handbook” , Chapter V ve VII/13 , 3.Edition , John Wiley & Sons , New York.

Chern, C.S. ; Hsu, H. , 1995 , “Semibatch Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate” , J. App.Polym.Sci. , 55 , 571-581.

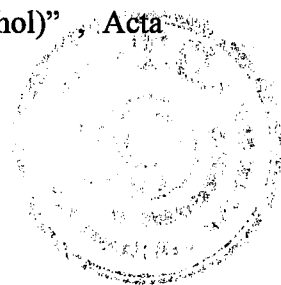
Chern, C.S. ; Poehlein, G.W. , 1987 , J. App. Polym. Sci. 33, 2117-

Dittman-McBain, C.B. ; Piirma, I. , 1989 , “Influence of Length in Electrosteric Surfactants on Emulsion Polymerization” , J.App.Polym.Sci. , 37(5) , 1415-1422.

Donescu, D. ; Goşa, K. ; Ciupituiu, A. ; Languri, J. , 1985a , “Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part I. Homopolymerization with Poly(Vinyl Alcohol) and Nonionic Coemulsifier” , J.Macromol.Sci.Chem. , A 22(5-7) , 931-940.

Donescu, D. ; Goşa, K. ; Languri, J. ; Ciupituiu, A. , 1985b , “Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part II. Copolymerization with Dibutyl Maleate” , J.Macromol.Sci.Chem. , A 22(5-7) , 941-954.

Donescu, D. ; Goşa, K. ; Languri, J. , 1989 , “Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part IV. Homopolymerization with Poly(Vinyl Alcohol)” , Acta Polym. , 40(1) , 49-52.



Donescu, D. ; Goşa, K. ; Languri, J. , 1990 , “Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part VIII. Copolymerization with di-2-ethylhexyl maleate” , Acta Polym. , 41(4) , 210-214.

Donescu, D. ; Ciupitoiu, A. Goşa, K. ; Languri, J. , 1993 , “Water Polymer Interaction during Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate” , Rovue Roumaine de Chimie , 38(12) , 1441-1448.

Donescu, D. ; Fusulan, L. ; Goşa, K. ; Ciupitoiu, A. , 1994 , “Semicontinuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part XII. Copolymerization with Acid Comonomers” , Rovue Roumaine de Chimie , 39(7) , 843-849.

Dube, M.A. ; Pendilis, A. , 1995 , “A Systematic Approach to the Study of Multicomponent Polymerisation Kinetics: Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate/Vinyl Acetate. III. Emulsion Homopolymerisation and Copolymerisation in a Pilot Plant Reactor” , Polym.Int. , 37 , 235-248.

Dunn, A.S. ; Taylor, P.A. , 1965 , “The Polymerization of Vinyl Acetate in Aqueous Solution Initiated by Potassium Persulphate at 60⁰C.” , Makromol.Chem. , 83 , 207-219.

Dunn, A.S.; Tonge, C.J. ; Anabtawi, S.A.B. , 1976 , “The Effects of Polyvinyl Alcohols on the Polymerization of Vinyl Acetate” , ACS Symp.Ser. , 24 , 24-33.

El-Aasser, M.S. ; VanderHoff, J.W. (Editors) , 1981 , “Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate” , Applied Science Publishers , London and New Jersey.

Elgood, B.G. ; Gulbekian, E.V. ; Kinsler, D. , 1964 , “Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate” , J.Polym.Sci.Polym.Lett. , 2 , 257-261.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology , 1966 , 5 , 801-859.



Encyclopedia of Polymer Science and Technology , 1970 , 13 , 477-486.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology , 1971 , 15 , 531-677.

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering , 1986 , 2. Edition , 6 , 1-51.

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering , 1989 , 2. Edition , 17 , 393-425.

Farmer, D.B. ; Edser, M.H. , 1983 , “Dispersions Based on Copolymers of Vinyl Acetate with Ethylene and Vinyl Chloride” , Chem. Ind. , 21 , 228-235.

French, D.M. , 1958 , “Mechanism of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization” , J.Polym.Sci. , 32 , 395-411.

Friis, N. ;Goosney, D. ; Wright, J.D. ; Hamielec, A.E. , 1974 , “Molecular Weight and Branching Development in Vinyl Acetate Emulsion Polymerization”, J.App.Polym.Sci., 18 , 1247-1259.

Friis, N. ;Hamielec, A.E. , 1975 , “Kinetics of Vinyl Chloride and Vinyl Acetate Emulsion Polymerization” , J.App.Polym.Sci. , 19 , 97-113.

Friis, N. ; Hamielec, A.E. , 1976 , “Gel-Effect in Emulsion Polymerization of Vinyl Monomers” , ACS Symp.Ser. , 24 , 82-91.

Furuta, M. , 1974 , “Microstructure of Emulsion Particle of Poly(Vinyl Acetate) by Electron Microscopy” , Polym.Lett. Ed. , 12 , 459-466.

Gardon, J.L. , 1968a , “Emulsion Polymerization. II. Review of Experimental Data in the Context of the Revised Smith-Ewart Theory” , J.Polym.Sci. , A-1 , 6 , 643-664.



Gardon, J.L. , 1968b , “Emulsion Polymerization. III. Theoretical Prediction of the Effects of Slow Termination Rate within Latex Particles” , J.Polym.Sci. , A-1 , 6 , 665-685.

Gardon, J.L. , 1968c , “Emulsion Polymerization. VI. Concentration of Monomers in Latex Particles” , J.Polym.Sci. , A-1 , 6 , 2859-2879.

Gardon, J.L. , 1971 , J.Polym.Sci. , A-1 , 9 , 2763-2783.

Gavat, I. ; Dimonie, V. ; Donescu, D. ; Hagiopol, C. ; Munteanu, M. ; Goşa, K. ; Deleanu, TH. , 1978 , “Grafting Process in Vinyl Acetate Polymerization in the Presence of Nonionic Emulsifier” , J.Polym.Sci.Polym.Symp. , 64 , 125-140.

Geddes, K. , 1983 , “The Loop process” , Chem. Ind. , 21, 223-228.

Geddes, K.R. , 1989 , “Start-up and Growth Mechanisms in the Loop Continuous Reactor” , British Polymer Journal, 21 , 434-441.

Gilmore, C.M. ; Poehlein, G.W. ; Schork, F.J. , 1993a , “Modeling Poly(Vinyl Alcohol) - Stabilized Vinyl Acetate Emulsion Polymerization. I. Theory” , J. App.Polym.Sci. , 48 , 1449-1460.

Gilmore, C.M. ; Poehlein, G.W. ; Schork, F.J. , 1993b , “Modeling Poly(Vinyl Alcohol) - Stabilized Vinyl Acetate Emulsion Polymerization. II. Comparison with Experiment” , J. App.Polym.Sci. , 48 , 1461-1473.

Graessley, W.W. ; Mittelhauser, H.M. , 1967 , “Intrinsic Viscosity of Polydisperse Branched Polymers” , J.Polym.Sci. , A-2 , 5 , 431-454.



Greene, R.K. ; Gonzales, R.A. ; Poehlein, G.W. , 1976 , "Continuous Emulsion Polymerization-Steady State and Transient Experiments with Vinyl Acetate and Methyl Methacrylate" , ACS Symp.Ser. , 24 , 341-358.

Gulbekian, E.V. , 1968 , "The Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Factors Controlling Particle Surface Area and Rate of Polymerization" , J.Polym.Sci.Polym. Chem.Ed. , A-1 , 6 , 2265-2280.

Gulbekian, E.V. ; Reynolds, G.E.J. , 1973 , "Polyvinyl Alcohol in Emulsion Polymerization" , Polyvinyl Alcohol Properties and Applications , Finch, C.A. (Editor) , Chapter 17 , John Wiley & Sons , 427-459.

Hamielec, A.E. ; Ouano, A.C. , 1978a , "Generalized Universal Molecular Weight Calibration Parameter in GPC" , J.Liq.Chrom. , 1(1) , 111-120.

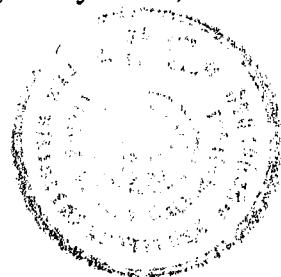
Hamielec, A.E. ; Ouano, A.C. ; Nebenzahl, L.L. , 1978b , "Characterization of Branched Poly(vinyl acetate) by GPC and Low Angle Laser Light Scattering Photometry" , J.Liq.Chrom. , 1(4) , 527-554.

Harkins, W.D., 1945 , "A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization" , J.Chem. Phy. , 13(9) , 381-382.

Harkins, W.D. , 1946 , "A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization. II " , J.Chem. Phy. , 14 , 47-48.

Harkins, W.D. , 1947 , "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization" , J.Am.Chem. Soc. , 69 , 1428-1444.

Harriot, P. , 1971 , "Kinetics of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization" , J.Polym.Sci., A1 , 9 , 1153-1163.



Hayashi, S. ; Iwase, K. ; Hojo, N. , 1972 , “Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of Poly(vinyl alcohol) as Emulsifier” , Polym.J. , 3(2) , 226-233.

Hayashi, S. ; Hojo, N. , 1976 , “Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate” , Makromol.Chem. , 177 , 1215-1219.

Hayashi, S. ; Komatsu, A. ; Hirai, T. , 1989 , “Seeded Polymerization of Vinyl Acetate Using Monodisperse Poly(vinyl acetate) Latex Particles” , J.Polym.Sci.Polym.Chem. Ed., 27 , 157-169.

Iabbadene, A. ; Bataille, P. , 1994 , “Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate in a Tubular Loop Reactor” , J.App.Polym.Sci. , 51 , 503-511.

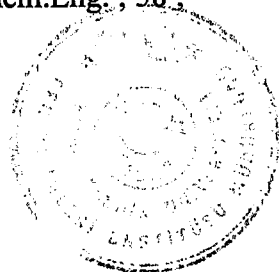
Joshi, G.C. ; Chatterjee, A.K. ; Murthy, P.S.N. , 1989 , “High Yield Synthesis of Low Molecular Weight Poly(vinyl acetate) in Aqueous Acidic Media” , J.Macromol.Sci.Chem. , A 26(12) , 1661-1664.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology , 1969 , 2.Edition , Vol.19 , 507-590.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology , 1970 , 2.Edition , Vol. 21 , 317-353.

Kiparissides, C. ; Mac Gregor, J.F. ; Hamielec, A.E. , 1979 , “Continuous Emulsion Polymerization. Modeling Oscillations in Vinyl Acetate Polymerization” , J.App.Polym.Sci. , 23 , 401-418.

Kiparissides, C. ; MacGregor, J.F. ; Hamielec, A.E. , 1980a , “Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part I. Experimental Studies” , J.Can.Chem.Eng. , 58 , 48-55.



Kiparissides, C. ; MacGregor, J.F. ; Hamielec, A.E. , 1980b , "Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part II. Parameter Estimation and Simulation Studies" , J.Can.Chem.Eng. , 58 , 56-64.

Kiparissides, C. ; MacGregor, J.F. ; Hamielec, A.E. ; Singh, S. , 1980c , "Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part III. Detection of Reactor Performance by Turbidity Spectra and Liquid Exclusion Chromatography" , J.Can.Chem.Eng. , 58 , 65-71.

Klein, A. ; Kuist, C.H. ; Stannett, V.T. , 1973 , "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization. I. Effect of Ionic Strength and Temperature on Monomer Solubility in the Ionically Stabilized Polymer Particle" , J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. , 11 , 2111-2126.

Kominami, T. , 1966 , "Process for Producing Poly(vinyl acetate) Polymers", US Patent 3,278,505.

Lee, C.H. ; Mallinson, R.G. , 1988 , "A Model for Molecular Weights in Vinyl Acetate Emulsion Polymerization" , AIChE J. , 34(5) , 840-848.

Lee, C.H. ; Mallinson, R.G. , 1989 , "Molecular Weight Distribution in Continuous Stirred Tank Vinyl Acetate Emulsion Polymerization" , J.App.Polym.Sci., 37 , 3315-3327.

Lee, C.H. ; Mallinson, R.G. , 1990 , "Surfactant Effects in the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate" , J.App.Polym.Sci., 39 , 2205-2218.

Levy, L.B. ; Hinojosa, L.Jr. , 1992 , "Effect of Oxygen on Vinyl Acetate Polymerisation" , J.App.Polym.Sci. , 45 , 1537-1544.



Lepizzera, S.M. ; Hamielec, A.E. , 1994 , "Nucleation of Particles in Seeded Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Poly(Vinyl Alcohol) as Emulsifier" , *Macromol.Chem.Phy.* , 195 , 3103-3115.

Lissant, K.J. (Editor) , 1974 , "Emulsions and Emulsion Technology", Part 2 , Chapter 9, Marcel Dekker , Inc. , New York , 442-515.

Litt, M. ; Patsiga, R. ; Stannett, V. , 1970 , "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part II." , *J.Polym.Sci.* , A 1 , 8 , 3607-3649.

Matsumoto, M. ; Ohyanagi, Y. , 1960 , "Viscosity-Molecular Weight Relationship for Polyvinyl Acetate" , *J.Polym.Sci.* , 46 , 441-454.

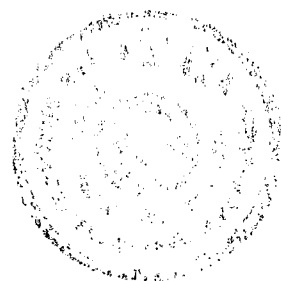
Min, K.W. ; Ray, W.H. , 1974 , "On the Mathematical Modeling of Emulsion Polymerization Reactors" , *J.Macromol.Sci.Revs.Macromol.Chem.* , C 11(2) , 177-255.

Nagasubramanian, K. ; Saito, O. ; Graessley, W.W. , 1969 , "Intrinsic Viscosity in Branched Free-Radical Polymers" , *J.Polym.Sci.* , A 2 , 7 , 1955-1964.

Nagasubramanian, K. ; Graessley, W.W. , 1970 , "Continuous Reactors in Free-Radical Polymerization with Branching. I. Theroretical Aspects and Preliminary Considerations" , *J.Chem.Eng.Sci.* , 25 , 1549-1559.

Napper, D.H. ; Parts, A.G. , 1962 , "Polymerization of Vinyl Acetate in Aqueous Media. Part I. The Kinetic Behavior in the Absence of Added Stabilizing Agents" , *J.Polym.Sci.* , 61 , 113-126.

Napper, D.H. ; Alexander, A.E. , 1962 , "Polymerization of Vinyl Acetate in Aqueous Media. Part II. The Kinetic Behavior in the Presence of Low Concentrations of Added Soaps" , *J.Polym.Sci.* , 61 , 127-133.



Napper, D.H. ; Netschey, A. ; Alexander, A.E. , 1971 , "Effects of Nonionic Surfactants on Seeded Polymerizations" , J.Polym.Sci. , A 1 , 9 , 81-89.

Netschey, A. ; Napper, D.H. ; Alexander, A.E. , 1969 , "Polymerization of Vinyl Acetate in Seeded System" , Polym.Lett. , 7 , 829-834.

Netschey, A. ; Alexander, A.E. , 1970a , "Polymerization of Vinyl Acetate in Aqueous Media. Part III. Distribution of Free Monomer and its Effect upon the Particle Size of Poly(vinyl acetate) Latices" , J.Polym.Sci. , A 1 , 8 , 399-405.

Netschey, A. ; Alexander, A.E. , 1970b , "Polymerization of Vinyl Acetate in Aqueous Media. Part IV. Influence of Preformed ("Seed") Latex upon Polymerization Kinetics and Particle Size" , J.Polym.Sci. , A 1 , 8 , 407-413.

Netschey, A. ; Napper, D.H. ; Alexander, A.E. , 1973 , Polym.Lett. , 11 , 115-120.

Nomura, M. ; Harada, M. ; Eguchi, W. ; Nagata, S. , 1976 , "Kinetics and Mechanism of the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate" , ACS Symp.Ser. , 24 , 102-121.

Nomura, M. ; Harada, M. , 1981 , "Rate Coefficient for Radical Desorption in Emulsion Polymerization" , J.App.Polym.Sci. , 26 , 17-26.

Noro, K. , 1970 , "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in Relation to the Chemical Structure of Polyvinyl Alcohol" , Br.Polym.J. , 2 , 128-134.

Nozakura, S.I. ; Morishima, Y. ; Murahashi, S. , 1972 , "Long Branching in Poly(vinyl acetate) and Poly(vinyl alcohol). III. Kinetic Study of the Branching Reaction in the Radical Polymerization of Vinyl Acetate" , J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. , 10 , 2853-2866.



O'Donnell, J.T. ; Mesrobian, R.B. ; Woodward, A.E. , 1958 , "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization" , J.Polym.Sci. , 28 , 171-177.

Okamura, S. ; Motoyama, T. , 1962 , "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate" , J.Polym.Sci. , 58 , 221-227.

Okaya, T. ; Tanaka, T. ; Yuki, K. , 1993 , "Study on Physical Properties of Poly(Vinyl Acetate) Emulsion Films Obtained in Batchwise and in Semicontinuous Systems" , J.App.Polym.Sci. , 50 , 745-751.

Patsiga, R. ; Litt, M. ; Stannett, V. , 1960 , "The Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part I. " , J.Phy.Chem. , 64 , 801-804.

Pendilis, A. ; MacGregor, J.F. ; Hamielec, A.E. , 1988 , "Effect of Impurities on Emulsion Polymerisation: Case I Kinetics" , J.App.Polym.Sci. , 35 , 2023-2038.

Piirma, I. (Editor) , 1982 , " Emulsion Polymerisation" , Academic Press, Inc. , New York.

Pişkin, E. , 1987 , "Polimer Teknolojisine Giriş" , Anka Ofset A.Ş. , İnkilap Kitapevi.

Poehlein, G.W. ; Dougherty,D.J. , 1977 , "Continuous Emulsion Polymerization" , Rubber Chem. Techn. , 50 , 601-640.

Poehlein, G.W. , "Emulsion Polymerization and Copolymerization in Continuous Reactor Systems" , Polym. Int. , 30 , 243-251.

Priest,W.J. , 1952 , "Particle Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate" , J.Phy.Chem. , 56 , 1077-1082.



Richard, J. , 1993 , “Thermomechanical Behaviour of Composite Polymer Films Obtained from Poly(Vinyl Acetate) Latexes Sterically Stabilized by Poly(Vinyl Alcohol)” , Polymer , 34(18) , 3823-3831.

Saito, O. ; Nagasubramanian, K. ; Graessley, W.W. , 1969 , “Molecular Weight Distribution in Branched Polymers” , J.Polym.Sci. , A-2 , 7 , 1937-1954.

Smith, W.V. ; Ewart, R.H. , 1948 , “Kinetics of Emulsion Polymerization” , J.Chem.Phy. , 16(6) , 592-599.

Stevens, J.D. ; Funderburk, J.O. , 1972 , “Design Models for Continuous Emulsion Polymerization and Preliminary Experimental Evaluation” , Ind.Eng.Chem.Process.Des. Develop. , 11(3) , 360-369.

Taylor, T.W. ; Reichert, K.H. , 1985 , “The Influence of Reactor Type and Operating Conditions on the Molecular Weight Distribution in Vinyl Acetate Polymerization” , J.App.Polym.Sci. , 30 , 227-250.

Trivedi, M.K. ; Rajagopal, K.R. ; Joshi, S.N. , 1983 , “Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate” , J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. , 21 , 2011-2016.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry , 1992 , A21 , 373-389.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry , 1993 , A22 , 1-10.

Urquiola, M.B. ; Dimonie, V.L. ; Sudol, E.D. ; El-Aasser, M.S. , 1992a , “Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. I. Kinetic Studies” , J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. , 30 , 2619-2629.

Urquiola, M.B. ; Dimonie, V.L. ; Sudol, E.D. ; El-Aasser, M.S. , 1992b , “Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. II. Polymerisation Mechanism” , J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. , 30 , 2631-2644.



Urquiola, M.B. ; Dimonie, V.L. ; Sudol, E.D. ; El-Aasser, M.S. , 1993 , "Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. III. Mathematical Model" , J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. , 31 , 1403-1415.

VanderHoff, J.W. , 1985 , "Mechanism of Emulsion Polymerization" , J.Polym.Sci. Polym.Symp. , 72 , 161-198.

Van Oss, C.J. , 1994 , "Interfacial Forces in Aqueous Media" , Chapter VII.

Wada, T. ; Machi, S. , 1973 , "Bimodal Molecular Weight Distribution of Poly(vinyl acetate) Produced in n-Hexane by Radiation" , Polym.Lett.Ed. , 11 , 115-120.

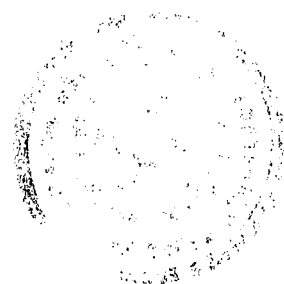
Wagner, R.H. , 1947 , "Intrinsic Viscosities and Molecular Weights of Polyvinyl Acetate" , J.Polym.Sci. , 2(1) , 21-35.

Wang, S. ; Schork, F.J. , 1994 , "Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Nonionic Surfactant" , J.App.Polym.Sci. , 54 , 2157-2164.

Warson, H. , 1983 , "Grafting and Morphological Problems in the Continuous Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate" , Chem.Ind. , 21 , 220-222.

Yamamoto, T. ; Fukae, R. ; Saso, T. ; Sangen, O. ; Kamachi, M. ; Sato, T. ; Fukunishi, Y. , 1992 , "Synthesis of High-Molecular Weight Poly(vinyl alcohol) of Various Tactic Contents through Photo-Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Vinyl Pivalate" , Polym.J. , 24(1) , 115-119.

Zollars, R.L. , 1979 , "Kinetics of the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate" , J.App.Polym.Sci. , 24 , 1353-1370.

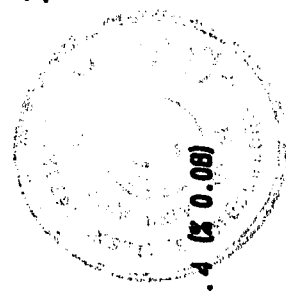
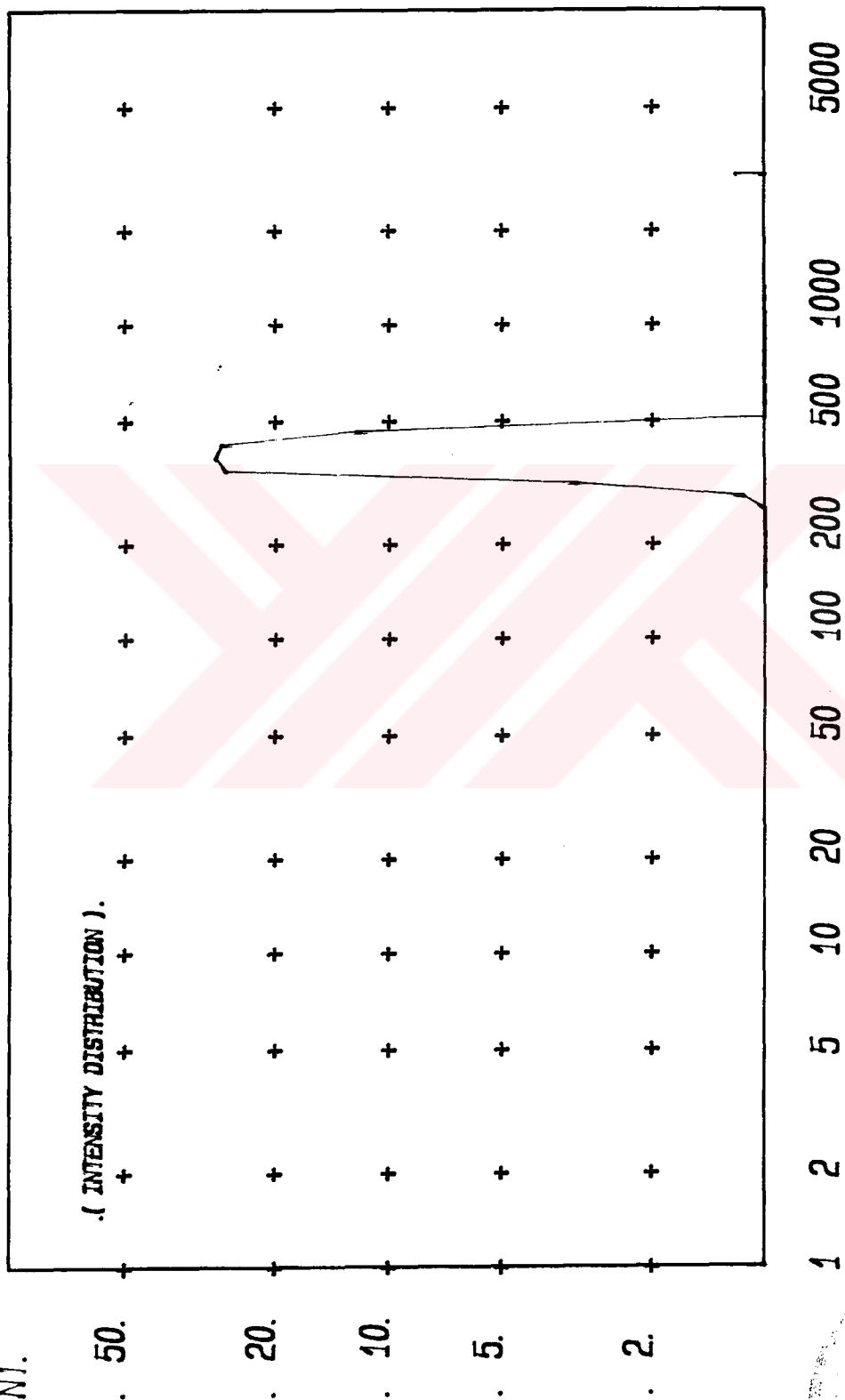




EK 1. LATEKSLERE AİT ZETA-SIZER GRAFİKLERİ



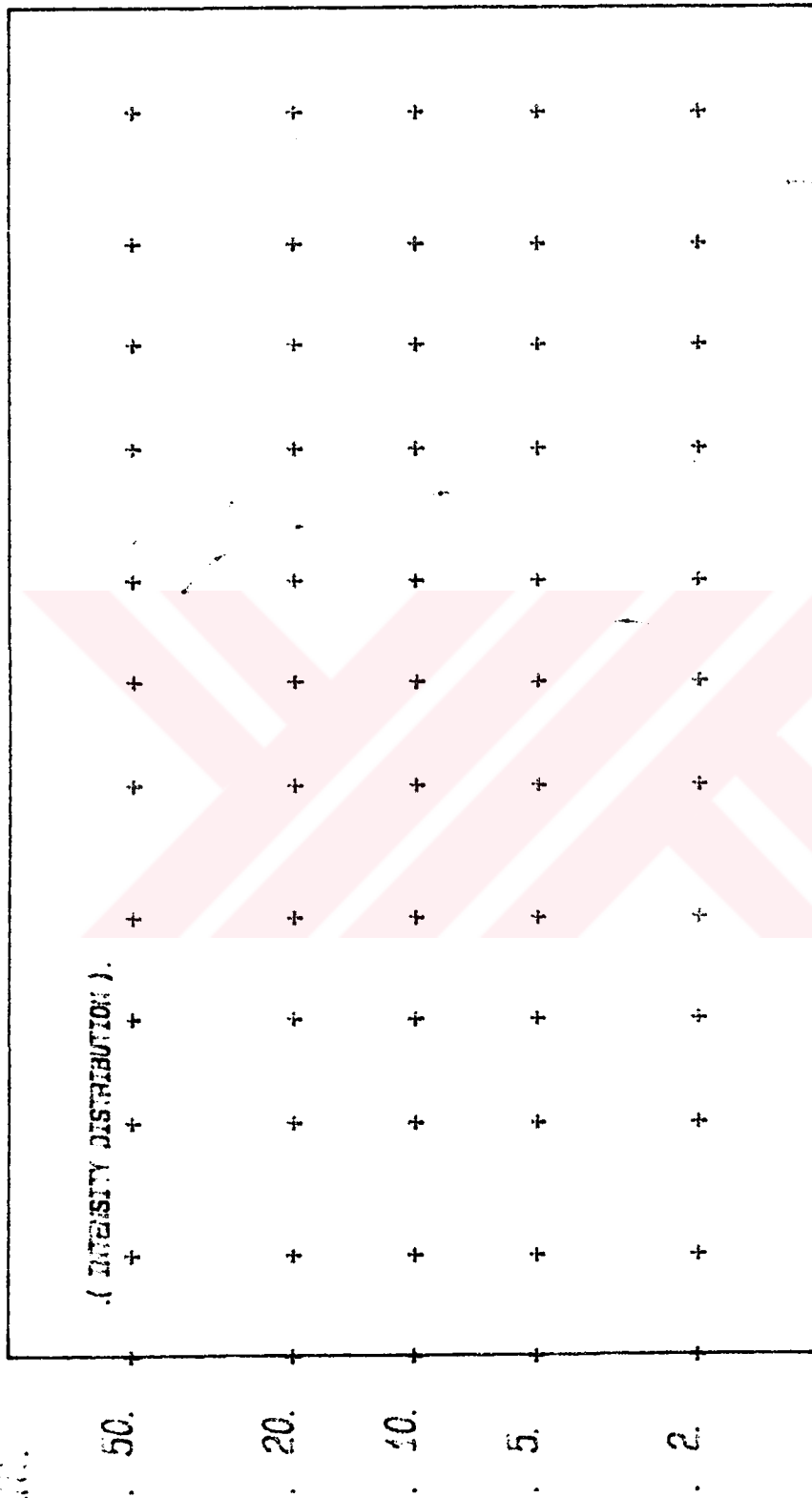
. PER CENT.



Data from accumulation file z Average Mean 456.5 Poly 1.000.

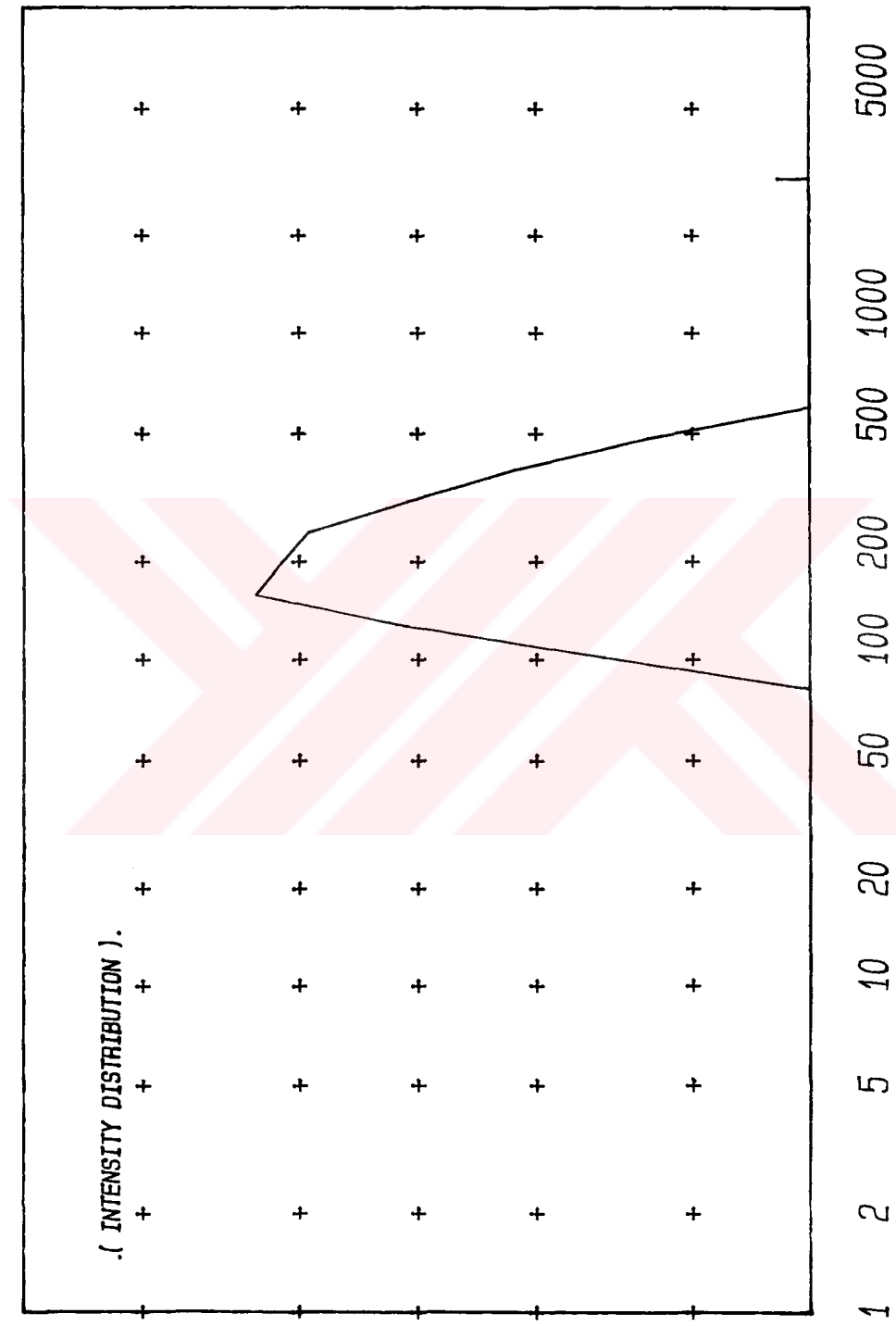
. 4 (X 0.08)

. PER CEN.



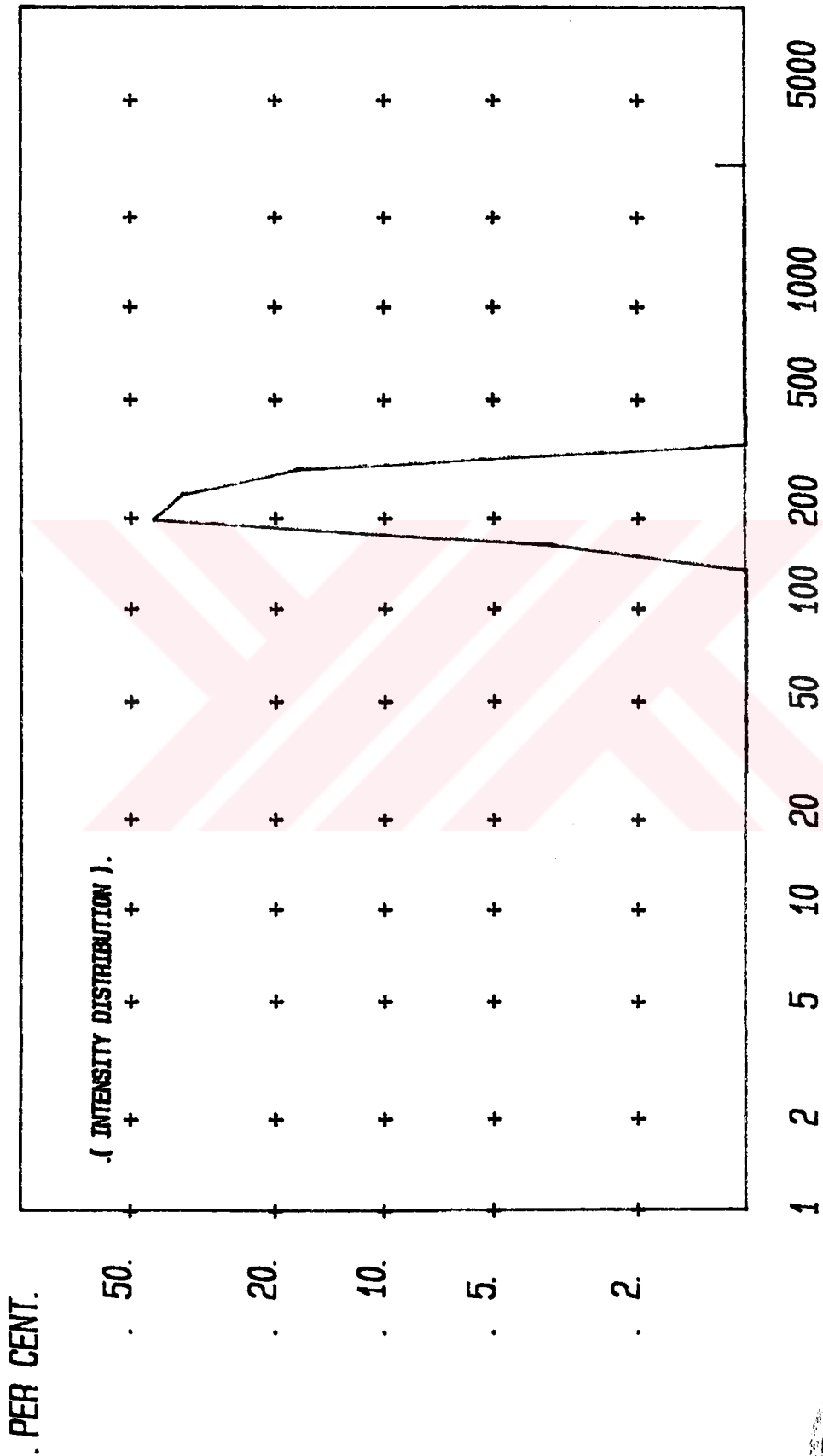
1970-6 (5 0.08)

Data from accumulation file Average Mean 360.8 Poly 1.000.

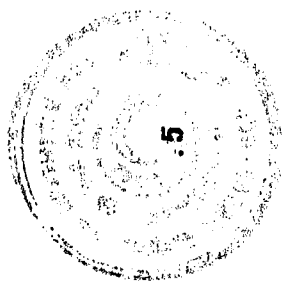


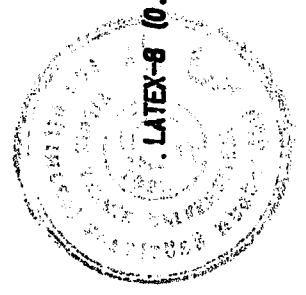
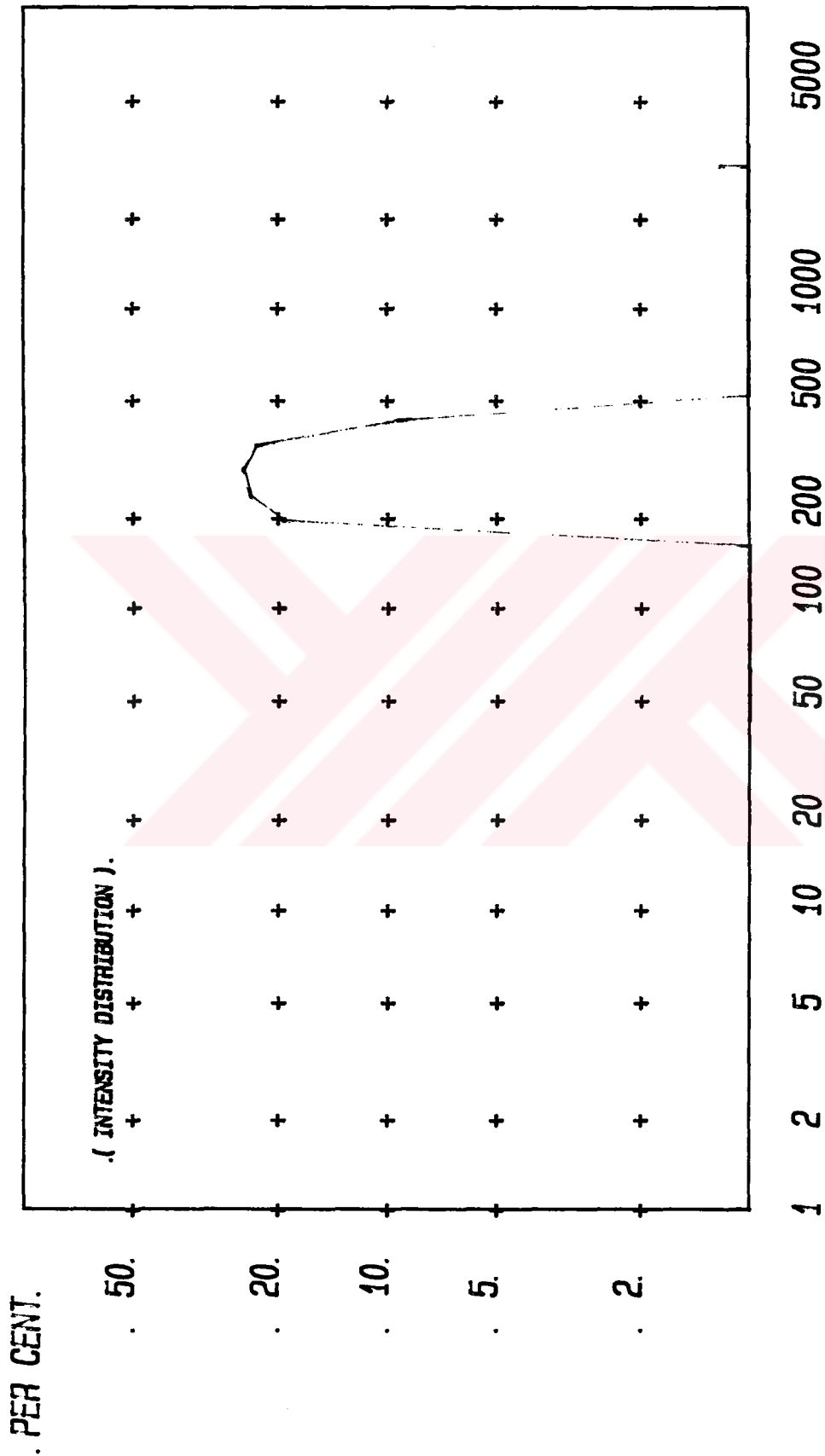
Default data z Average Mean 196.8 Poly 0.084.





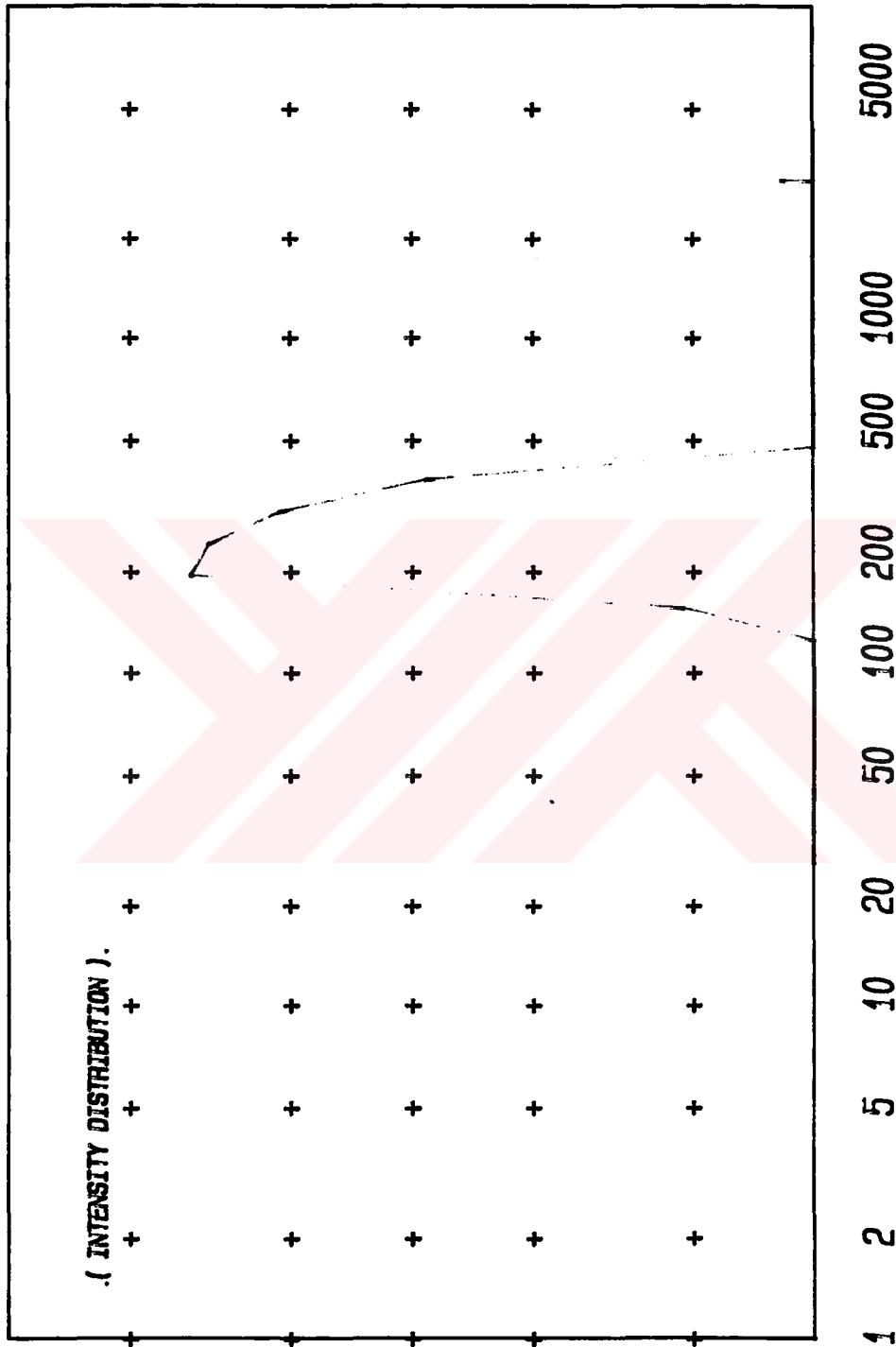
Default data z Average Mean 289.7 Poly 1.000.



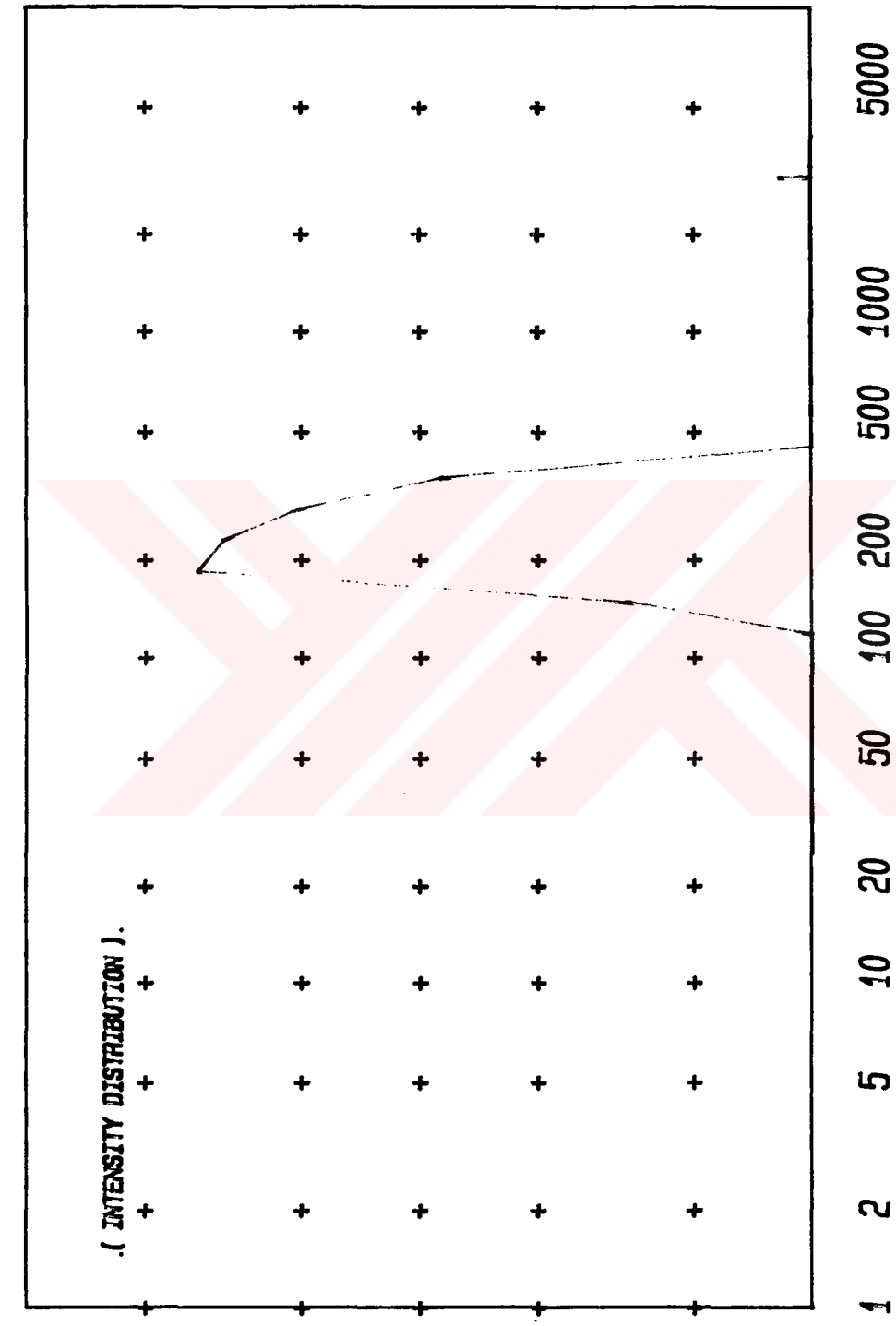


LATEX-8 (0.08) TERBRAR Data from accumulation file z Average Mean 423.6 Poly 1.000.

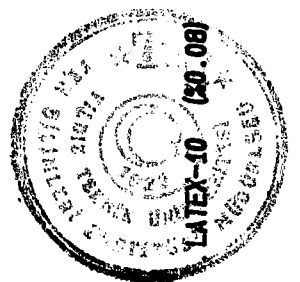
. PER CENT.



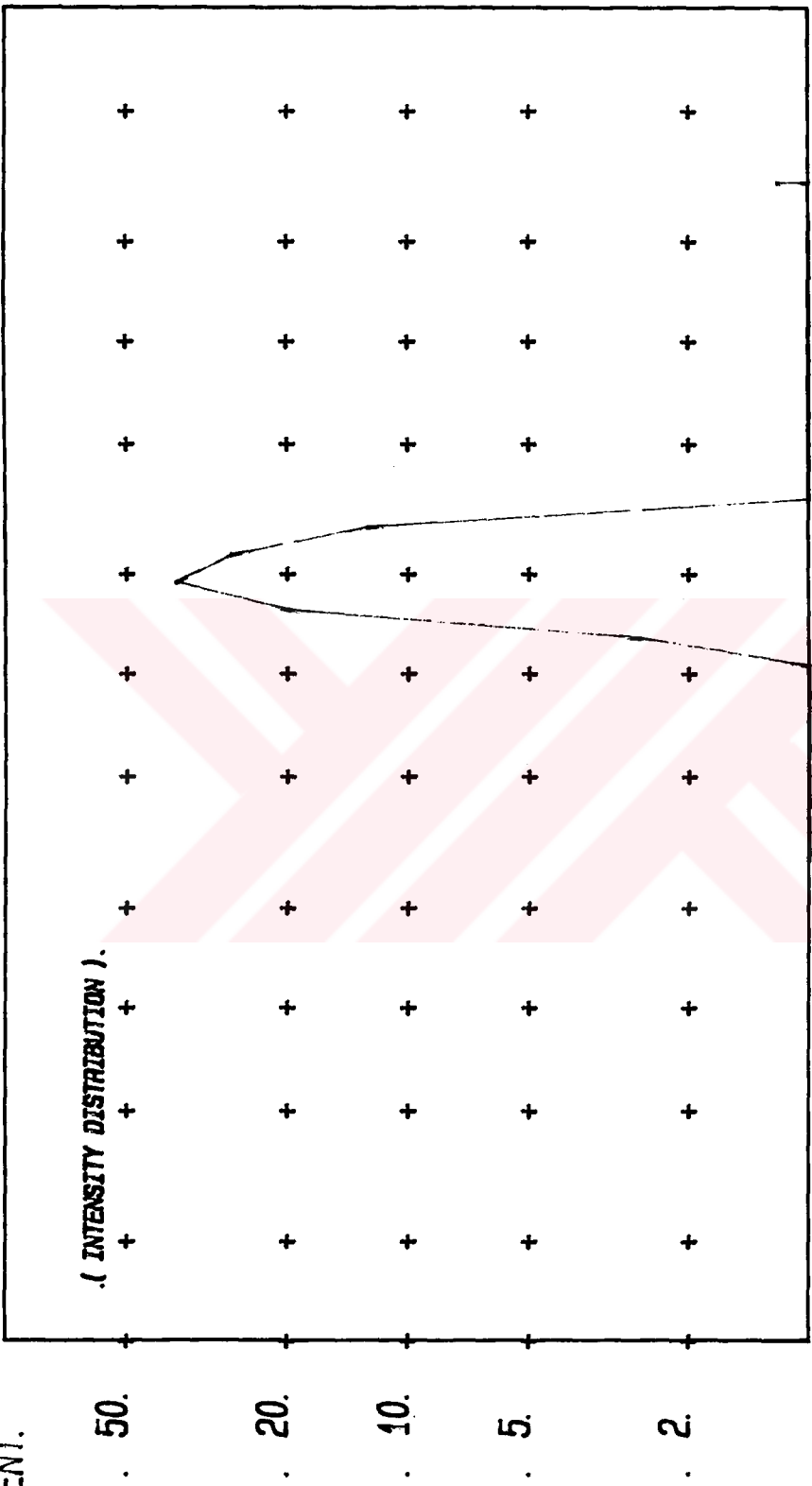
Data from accumulation file z Average Mean 377.3 Poly 1.000.



Data from accumulation file z Average Mean 356.9 Poly 1.000.

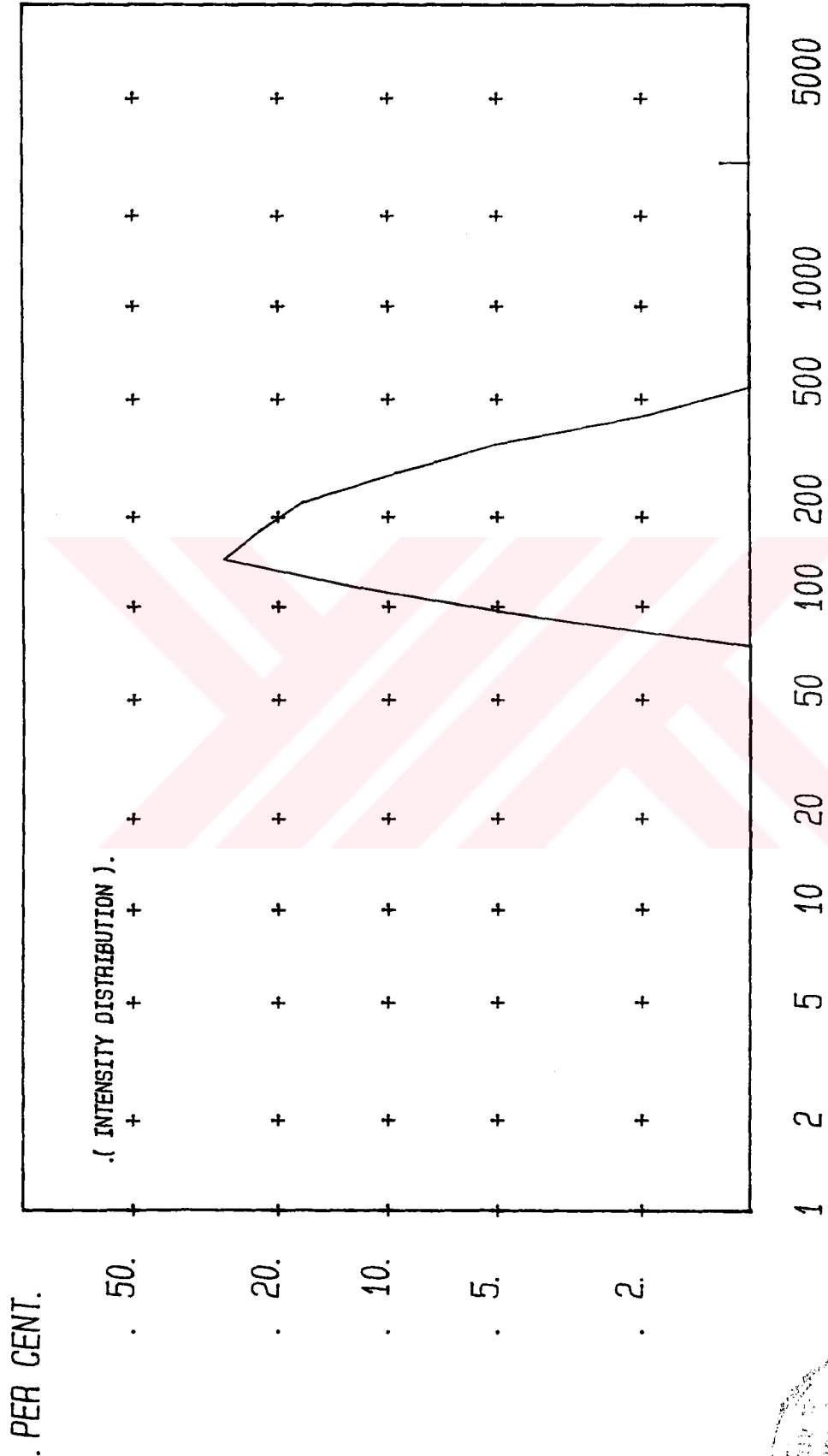


. PER CENT.



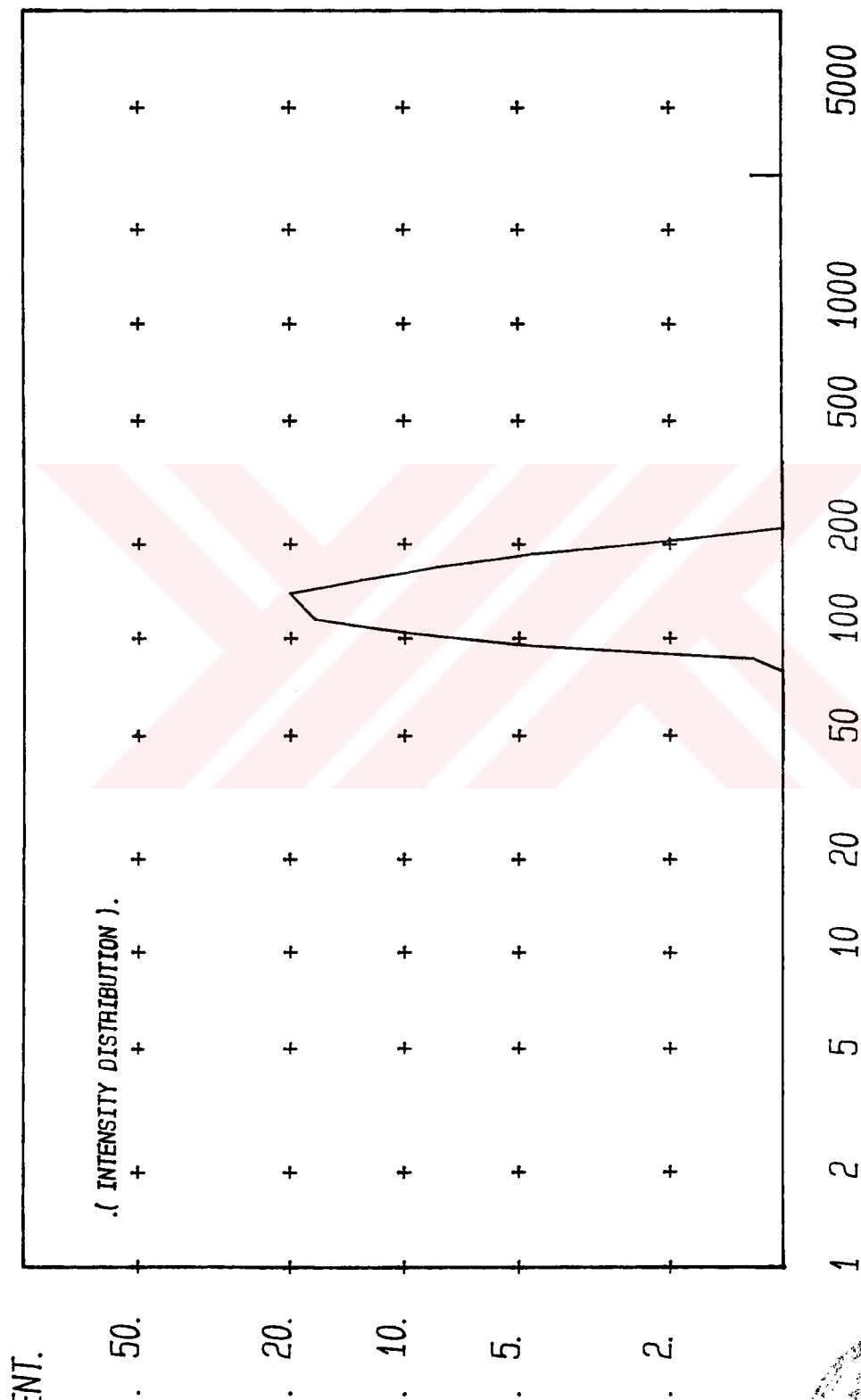
Data from accumulation file z Average Mean 276.3 Poly 1.000.

. LATEX-11 (\$0.08)



Default data z Average Mean 179.1 Poly 0.104.





Default data z Average Mean 126.8 Poly 0.078.





**EK 2. LATEKSLERE AİT M_n , M_w Ve POLİDİSPERSİTE
DEĞERLERİ VE TOPLU SONUÇLAR**



Etoksilasyon Sayısı	Emülgatör Konsantrasyonu (%wt)	Emülgatör Konsantrasyonu (mol)	Brookfield Viskozitesi (cP, %50 katı mad.)	Tane Boyutu (nm)	Molekül Ağırlığı		M_w/M_n	Polidispersite M_w/M_n
					İntrinsik Vis.	GPC M_w, M_n		

EMÜLGATÖR AĞIRLIK KONSANTRASYONU SABİT

10	0.8	1.21×10^{-3}	47.000	456.5	61.000	249.000, 32.500	0.245	1.877	7.66
20	0.8	0.73×10^{-3}	26.000	360.8	77.500	339.000, 40.000	0.228	1.938	8.48
30	0.8	0.52×10^{-3}	15.000	161.4	90.000	380.000, 25.000	0.237	3.60	15.20
40	0.8	0.40×10^{-3}	14.000	196.8	123.000	456.000, 46.000	0.270	2.674	9.91
50	0.8	0.33×10^{-3}	12.000	289.7	128.000	489.000, 45.500	0.262	2.813	10.75

EMÜLGATÖR MOLAR KONSANTRASYONU SABİT

10	0.3425	0.52×10^{-3}	22.000	423.6	127.750	369.500, 39.000	0.346	3.276	9.47
20	0.57125	0.52×10^{-3}	20.000	377.3	130.000	444.500, 36.500	0.293	3.570	12.18
30	0.8000	0.52×10^{-3}	15.000	161.4	90.000	380.000, 25.000	0.237	3.60	15.20
40	1.02875	0.52×10^{-3}	14.000	356.9	131.500	485.000, 29.500	0.271	4.458	16.44
50	1.2575	0.52×10^{-3}	11.000	276.3	145.000	568.000, 39.500	0.329	4.734	14.38

BİRİM ETOKSİLASYON KONSANTRASYONU SABİT

10	1.86625	2.83×10^{-3}	18.000	179.1	50.000	191.500, 27.500	0.225	1.564	6.96
30	0.8000	0.52×10^{-3}	15.000	161.4	90.000	380.000, 25.000	0.237	3.60	15.20
50	0.50875	0.21×10^{-3}	13.000	126.8	106.600	593.000, 33.500	0.149	2.645	17.70



ÖZGEÇMİŞ

ADI : Ayfer
SOYADI : SARAÇ
DOĞUM TARİHİ : 2 Nisan 1965
DOĞUM YERİ : İstanbul
EĞİTİM DURUMU : 1972-1977 Yeşilköy Halil Vedat Fıratlı Pansiyonlu İlkokulu
1977-1982 İstanbul Kız Lisesi, İstanbul Etiler Lisesi
1982-1987 Yıldız Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü
1987-1990 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst.,
Kimya Mühendisliği Programında Yüksek Lisans
1991- Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst.,
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bilim Dalında
Doktora

