

154193

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**VİNİLASETAT VE BUTİL AKRİLAT  
KOPOLİMERİZASYONU ÜZERİNE FARKLI  
EMÜLGATÖRLERİN ETKİSİ**

Kimya Öğretmeni Bilgen AKGÜN

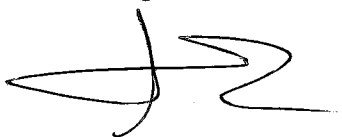
FBE, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programında  
Hazırlanan

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM**

**İSTANBUL, 2004**

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM



Prof. Dr. Hüseyin AVŞAR



Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR



# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ .....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERİZASYON.....	3
2.1. Polimerizasyon Reaksiyonları .....	4
2.1.1. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu.....	5
2.1.1.1. Radikal Zincir (Katılma) Polimerizasyonu.....	5
2.1.1.2. İyonik Zincir (Katılma) Polimerizasyonu.....	8
2.1.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	9
2.2. Polimerizasyon Prosesleri .....	9
2.2.1. Kütle Polimerizasyonu.....	10
2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu .....	11
2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu .....	12
2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu .....	12
2.2.5. Dispersiyon Polimerizasyonu.....	14
3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU.....	15
3.1. Genel Bilgi .....	15
3.2. Emülsiyon Polimerizasyonu Türleri .....	16
3.2.1. Klasik Emülsiyon Polimerizasyonu .....	16
3.2.2. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu .....	20
3.3. Kopolimerizasyon .....	20
3.3.1. Kopolimerizasyon Mekanizması ve Eşitlikleri.....	21
3.4. Başlatıcılar .....	24
3.5. Yüzey Aktif Maddeler (Emülgatörler) .....	27
3.5.1. Noniyonik Emülgatörler.....	30
3.5.2. Anyonik Emülgatörler.....	31
3.5.3. Katyonik Emülgatörler.....	31
3.5.4. Amfoterik Emülgatörler.....	32
3.5.5. Emülsiyon Polimerizasyonunda Emülgatörün Rolü.....	32
3.6. Monomerler.....	34
3.7. Koruyucu Kolloidler .....	36
3.8. Kullanılan Su .....	37
3.9. Emülsiyon Polimerizasyonuna Etki Eden Faktörler.....	37
3.9.1. Sıcaklık .....	38
3.9.2. Basınç .....	39
3.9.3. pH .....	39
3.9.4. Karıştırma ve Karıştırma Hızı .....	40

4.	VİNİL ASETAT VE BUTİL AKRİLAT'IN EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU.....	42
4.1.	Vinil Asetat Monomeri. ....	42
4.1.1.	Vinil Asetatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	42
4.2.	Butil Akrlat Monomeri .....	43
4.2.1.	Butil Akrlatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	43
4.3.	Vinil Asetat ve Butil Akrlat Emülsiyon Kopolimerizasyonu .....	45
4.3.1.	Genel Bilgi... ..	45
4.3.2.	Çeşitli Başlatıcıların Kullanıldığı Emülsiyon Kopolimerizasyonu .....	47
4.3.3.	Çekirdek Kabuk Modeli.....	48
5.	DENEYSSEL ÇALIŞMA .....	50
5.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	50
5.2.	Kullanılan Cihazlar .....	51
5.3.	Deney Düzenegi.....	52
5.4.	Deneyisel Yöntem. ....	54
5.4.1.	Latekslerin Sentezi .....	54
5.4.2.	Latekslerin Karakterizasyonu .....	56
5.4.2.1.	Latekslerin Viskozitelerinin Belirlenmesi .....	56
5.4.2.2.	Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi .....	57
5.4.2.3.	Dönüşümün Belirlenmesi .....	57
5.4.2.4.	Latekslerin Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi.....	57
5.4.2.4.1.	İntrinsik Viskozite ile ( $M_v$ ).....	58
5.4.2.4.2.	GPC ile ( $M_n$ , $M_w$ ).....	58
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	59
6.1.	Farklı Emülgatörlerin Viskoziteye Etkisi .....	59
6.2.	Farklı Emülgatörlerin Katı Madde Miktarına Etkisi .....	61
6.3.	Farklı Emülgatörlerin Molekül Ağırlığına Etkisi .....	62
6.3.1.	Farklı Emülgatörlerin Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığına Etkisi .....	62
6.3.2.	Farklı Emülgatörlerin Sayı Ortalama Molekül Ağırlığı, Ağırlık Ortalama Molekül Ağırlığı Ve Heterojenlik İndisine Etkileri.....	63
7.	SONUÇLAR .....	66
	KAYNAKLAR.....	67
	ÖZGEÇMİŞ .....	69

## SİMGE LİSTESİ

I	Başlatıcı
R●	Radikal
M	Monomer
k	Reaksiyon Hız Sabiti
f	Başlatıcının Etkinlik Kesri
r	Reaksiyon Hızı
<i>f</i>	Kopolimeri Oluşturan Monomerlerin Başlangıç Mol Kesri
<i>F</i>	Kopolimerdeki Monomerlerin Mol Kesri
P <sub>1</sub>	Radikalin Genel Reaktiflik Ölçümü
Q <sub>2</sub>	Monomerin Genel Reaktiflik Ölçümü
e <sub>1</sub>	Radikalin Polarlığı
e <sub>2</sub>	Monomerin Polarlığı
A <sub>0</sub>	Başlangıç Polimeri İçin Suyun Yüzeyler Arası Bölgesi
γ <sub>0</sub>	Birleşmiş Yüzeyler Arası Enerji
A <sub>i</sub>	i'nci Yeni Yüzey Arası Bölge
γ <sub>i</sub>	İlgili Yüzeyler Arası Enerji
T <sub>g</sub>	Camsı Geçiş Sıcaklığı
ΔG	Serbest Enerji

## KISALTMA LİSTESİ

HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
PAN	Poliakrilonitril
PVAc	Polivinil Klorür
PAA	Polieakrilik Asit
PVP	Polivinil Prolidon
PVOH	Polivinil Alkol
SBR	Stiren Bütadien Kauçuğu
CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
CSTR	Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör
Ph	Fenil
HLB	Hidrofil Liyofil Dengesi
VAc	Vinil Asetat
BuA	Butil Akrlat
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
THF	Tetra Hidro Furan
HI	Heterojenlik İndisi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TEM	Geçirgen Elektron Mikroskopisi
APS	Amonyum Persülfat
PPS	Potasyum Persülfat
NP-n	Nonilfenol Etoksilatlar
SDBS	Sodyumdodesilbenzensülfonat
$M_n$	Sayı Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_w$	Ağırlık Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_v$	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. Emülsiyon Polimerizasyonunun Aşamaları .....	18
Şekil 3.2. Emülgatörün Genel Şekli .....	29
Şekil 5.1. Deney Düzeneği .....	54
Şekil 6.1. Noniyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile Brookfield Viskozitesi değişimi .....	60
Şekil 6.2. Noniyonik+anyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile Brookfield Viskozitesi değişimi.....	60
Şekil 6.3. Noniyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile $M_v$ değişimi.....	62
Şekil 6.4. Noniyonik+anyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile $M_v$ değişimi.....	63
Şekil 6.5. Noniyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile $M_n$ değişimi.....	64
Şekil 6.6. Noniyonik+anyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile $M_n$ değişimi .....	64
Şekil 6.7. Noniyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile $M_w$ değişimi.....	65
Şekil 6.8. Noniyonik+anyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile $M_w$ değişimi.....	65

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları .....	26
Çizelge 3.2. Emülgatörlerin Sudaki Çözünürlükleri ve HLB Skalası .....	31
Çizelge 3.3. Emülsiyon Sistemi İçerisinde Homopolimerize veya Kopolimerize Olabilen Monomerler .....	35
Çizelge 4.1. VAc'ın Fiziksel Özellikleri .....	42
Çizelge 4.2. BuA'ın Fiziksel Özellikleri .....	44
Çizelge 5.1. VAc ve BuA'ın Emülsiyon Kopolimerizasyonu İçin Örnek Reçete .....	56
Çizelge 6.1. Latekslerin Brookfield Viskoziteleri .....	59
Çizelge 6.2. APS ve farklı emülgatörler ile elde edilen kopolimerlerin yüzde dönüşümleri...	61
Çizelge 6.3. PPS ve farklı emülgatörler ile elde edilen kopolimerlerin yüzde dönüşümleri....	61

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında endüstriyel önemi çok fazla olan vinil asetat ve butil akrilat monomerleri, farklı yapıda emülgatörler (anyonik, noniyonik ve anyonik+noniyonik), farklı başlatıcılar (amonyum persülfat ve potasyum persülfat) ve yeni bir koruyucu kolloid olan Amol (kısmi polimerleştirilmiş akrilamid) kullanılarak kopolimerleştirilmiştir. Polimerizasyon yarı kesikli bir cam reaktörde gerçekleştirilmiş ve elde edilen kopolimerlerin fizikokimyasal özelliklerinin saptanması ve birbirleriyle karşılaştırılması için yüzde dönüşüm, viskozite, molekül ağırlıkları ( $M_v$ ,  $M_n$ ,  $M_w$ ) ve heterojenlik indisi sonuçları kullanılmıştır.

Deneysel çalışmada yapılan işlemlerin anlaşılması için öncelikle teorik olarak polimerizasyon, polimer, kopolimer terimleri, polimer ve polimerizasyon sistemleri, polimerizasyon reaksiyonları ve bunların kinetikleri, monomerlerin özellikleri, emülgatörlerin yapı ve özellikleri açıklanmış ve kullanılan monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu ve kopolimerizasyonu ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamda yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a; tezime ve bana çok şey katan, bilgi ve görüşleriyle beni aydınlatan Sayın Yard. Doç. Dr. Ayfer SARAÇ'a ve her zaman olduğu gibi beni yalnız bırakmayan ve maddi, manevi herşeyini benimle paylaşan aileme, yanımda olan veya yanımda olduğunu hissettiren tüm dostlarıma, kuzenime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

Vinil asetat çeşitli akrilik monomerlerle emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimerleştirilir. Kopolimerizasyon için bütül akrilat, 2-etil hekzil akrilat en fazla tercih edilen akrilik monomerlerdir. Lateks yapısındaki vinil asetat-bütül akrilat kopolimerleri mimari amaçlı iç ve dış cephe boyaları için mükemmel bağlayıcılardır. Kopolimer lateksler ayrıca tekstil ve kağıt sanayiinde yaygın olarak kullanılırlar.

Bu çalışmada; amonyum persülfat ve potasyum persülfat termal başlatıcıları, çeşitli emülgatörler ve emülgatör karışımları (anyonik, non-iyonik ve anyonik+noniyonik), koruyucu kolloid olarak kısmi polimerleştirilmiş akril amid (Amol) kullanılarak poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat) lateksleri sentezlendi. Vinil asetat ve bütül akrilat monomerleri saflaştırılmadan kullanıldı. Anyonik, non-iyonik ve (anyonik+noniyonik) karakterde farklı özelliklere sahip emülgatörler ile sentezlenen poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat) latekslerinin fizikokimyasal özellikleri üzerine non-iyonik ve (anyonik+noniyonik) emülgatörlerde artan etoksilasyon sayılarının, anyonik emülgatörler kullanılması durumunda ise emülgatörün yapısındaki sodyum iyonu sayısının etkileri araştırıldı. Dönüşümler gravimetrik metotla, orijinal latekslerin viskoziteleri Brookfield viskozimetresi, molekül ağırlıkları viskozimetrik ve GPC yöntemleri ile belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat), Amol, anyonik ve noniyonik emülgatörler, emülgatör karışımları, yarı-sürekli emülsiyon kopolimerizasyonu.

## **ABSTRACT**

Vinyl acetate is copolymerized with various acrylic monomers by applying emulsion polymerization. Butyl acrylate and 2-ethyl hexyl acrylate are most preferable monomers for this purpose. Vinyl acetate and butyl acrylate copolymers in latex form are excellent binders for architectural interior and exterior paints. Copolymer latexes are also widely used in textile and paper (coatings) industries.

In this study, poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) latexes were synthesized using with ammonium and potassium persulfate thermal initiators, various emulsifiers and emulsifier mixtures (anionic, nonionic and anionic+nonionic), and partially polymerized acrylamide (Amol) which is the novel protective colloid. Vinyl acetate and butyl acrylate monomers were used without purified. The effects of emulsifiers having different properties (such as anionic, nonionic, and anionic+nonionic characters) on the physicochemical properties of poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) latexes were investigated according to the ethoxylation degree increased for the nonionic and anionic+nonionic emulsifiers, and the number of natrium ion in the anionic emulsifiers. Conversions were pointed out by gravimetric method, original latex viscosities by Brookfield viscometer, molecular weights of copolymers by viscometer and GPC methods.

**Keywords:** poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate), Amol, anionic and nonionic emulsifiers, emulsifier mixtures, semi-continuous emulsion copolymerization.

## 1. GİRİŞ

Emülsiyon polimerizasyonu polimerlerin endüstriyel amaçlı üretimi için yaygın kullanılan önemli bir prosestir. Yöntem; su ortamında ekonomik ve güvenilir olmanın yanı sıra bir çok uygulamada direkt olarak kullanılabilen yüksek molekül ağırlıklı mükemmel ürünlerin hızlı, kolay kontrol edilebilen polimerizasyon reaksiyonlarıyla üretimini sağladığı için diğer polimerizasyon yöntemlerine göre pek çok üstünlükler taşır.

Elde edilen son ürün polimerlerin sulu ortamdaki kararlı ve kolloidal bir dağılımıdır ve "lateks" adını alır. Temelleri 1910 yılında atılmış olan emülsiyon polimerizasyon prosesi ile bağlayıcı (binder) olarak kullanılan polimer emülsiyonların endüstriyel ölçekteki ilk üretimi ise 1925-1930 yılları arasında gerçekleşmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile butadien ve izopren gibi konjuge dienler, vinil asetat, vinil klorür, çeşitli akrilatlar, metakrilatların polimerizasyonu ve bu monomerlerin farklı kopolimerleri üretilebilmektedir (Eliseeva vd., 1981; Erbil, 2000).

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi sentetik polimer ve kopolimerlerin üretiminde uzun yıllardan beri kullanılmakta ise de reaksiyon mekanizmasının tüm ayrıntıları tam olarak açıklanamamıştır (El-Aasser vd., 1981). Bunun nedeni, emülsiyon sistemine katılan maddelerin fazlalığı, çeşitli fiziksel ve kimyasal olayların aynı sistem içinde yer almasıdır. Son yıllarda vinil asetatın çeşitli uygulamalardaki (boya, kaplama, yapıştırma v.b.) üstün özelliklerini daha da geliştirmek için kopolimerleri (özellikle vinil asetat-etilen (EVA), vinil asetat-bütül akrilat, vinil asetat-metil metakrilat v.b.) ve hatta terpolimerleri de yapılmıştır (Abad vd., 1995).

Bu çalışmada, vinil asetat ve bütül akrilatın emülsiyon kopolimerizasyonu yarı-kesikli bir besleme ile gerçekleştirildi. Kopolimerizasyonlarda; termal başlatıcılar olan amonyum ve potasyum persülfat, farklı emülgatörler (non-iyonik, anyonik ve non-iyonik + anyonik) ve yeni bir koruyucu kolloid olan Amol (kısmi olarak polimerleştirilmiş akril amid) kullanıldı. Aynı kopolimerizasyon reçetesi her iki termal başlatıcı için üç farklı seri emülgatör kullanılarak uygulandı ve böylelikle altı farklı seri kopolimer lateksler sentezlendi. Elde edilen kopolimer latekslere, non-iyonik, anyonik ve non-iyonik + anyonik emülgatörler ve herbir emülgatör türü ile farklı başlatıcılar (APS, PPS) kullanılarak çok değişik özellikler kazandırıldı.. Sonuçta; kopolimer lateksler hem kendi içlerinde (örneğin aynı başlatıcı kullanıldığında anyonik emülgatörlerin değişen HLB değerlerine göre) hem de aynı emülgatör

türü için iki seri birbirine göre (başlatıcı farklılığından dolayı) farklılaştırılmış oldu. Vinil asetat-ko-bütül akrilat latekslerin karakterizasyonları; gravimetrik yöntem ile katı madde miktarı ve dönüşüm yüzdeleri, jel geçirgenlik kromatografisi ve viskozite yöntemi ile molekül ağırlıkları ölçülerek yapıldı. Bulunan sonuçlar; non-iyonik ve non-iyonik+anyonik emülgatörler kullanıldığı durumlarda artan etoksilasyon sayısına, anyonik emülgatörler kullanıldığında ise yapıdaki sodyum iyonu sayısına göre yorumlandı. Ayrıca bu emülgatör türleri ile elde edilen latekslere başlatıcıların etkisi de incelendi.



## BÖLÜM 2. POLİMERİZASYON

Polimerlerin endüstriyel uygulanmasında ilk aşama doğal polimerik maddelerin (doğal kauçuk, selüloz, nişasta gibi) kullanılmasıdır. İlk olarak 1770’de kullanılmaya başlanan 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 (Pişkin, 1987).

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.

Polimerler amaca uygun olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılır:

- a) Molekül ağırlığına göre (oligomer, polimer)
- b) Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, sentetik)
- c) Kimyasal bileşimlerine göre (organik, anorganik)
- d) Monomer yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- e) Oluşan polimer 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 (amorf, kristalin, yarı kristalin)
- i) Kullanım yerine göre (plastik, kauçuk, fiber, kaplama, yapıştırıcı vb.)

Molekül ağırlığı 500-600 dolayında olan polimerlere “oligomer” denir.

Aynı monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerler homopolimerleri, iki ya da 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-A-	Homopolimer
-A-B-A-B-A-B-A-B-	Seçenekli Kopolimer
-A-A-A-B-B-B-B-	Blok Kopolimer
-A-A-B-A-B-B-B-A-	Rastgele
-A-A-A-A-A-A-A-	Graft Kopolimerler
B   B   B	
B   B   B	

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

-A-A-A-A-A-

Doğrusal Polimer



-A-A-A-A-A-

Dallanmış Polimer

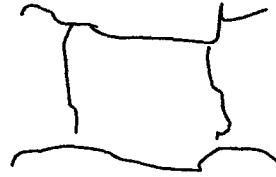
|   |  
A   A



-A-A-A-A-A-

Çapraz Bağlı Polimer

|   |  
B   B  
|   |



-A-A-A-A-A-

## 2.1. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

Polimer sentezi Carothers'in sınıflandırmasına göre; zincir (katılma) polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir (Baysal,1994).

### 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 parçalanmasıyla oluşur. Zincir polimerizasyonunda, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Oluşan serbest radikal, bir vinil monomerlerinin 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 ( $10^5-10^7 \text{ g mol}^{-1}$ ) ulaşılır. Sonuçta iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur.

#### 2.1.1.1. Radikal Zincir Katılma Polimerizasyonu

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

##### Başlama Basamağı

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür.

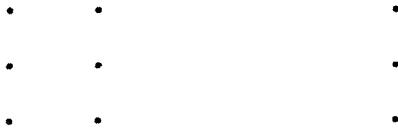
Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir:



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 sabitleridir.

### 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.

### Sonlanma Basamağı

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

Birleşmeyle sonlanma:



Orantısız sonlanma :



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

Radikal polimerizasyonunda reaksiyon kinetiğinin ifadesi için genellikle aşağıdaki bağıntı kullanılmaktadır.

$$R_p = -d[M]/dt = k_p (f.k_i/k_t)^{0.5} [M] [I] \quad (2.8)$$

Burada,  $R_p$  polimer oluşum hızını,  $[M]$  ve  $[I]$  sırası ile 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 2.8'deki hız sabitleri daha basit bir gösteriş için tek bir hız terimi,  $k$  içinde toplanır ve başlatıcı konsantrasyonunun zamanla çok fazla değişmediği varsayılırsa ifadenin integrasyonu ile aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\ln ([M]_0/[M]) = k.[I]^{0.5}.t \quad (2.9)$$

Bu ifadede,  $[M]_0$  monomerin başlangıçtaki konsantrasyonudur.

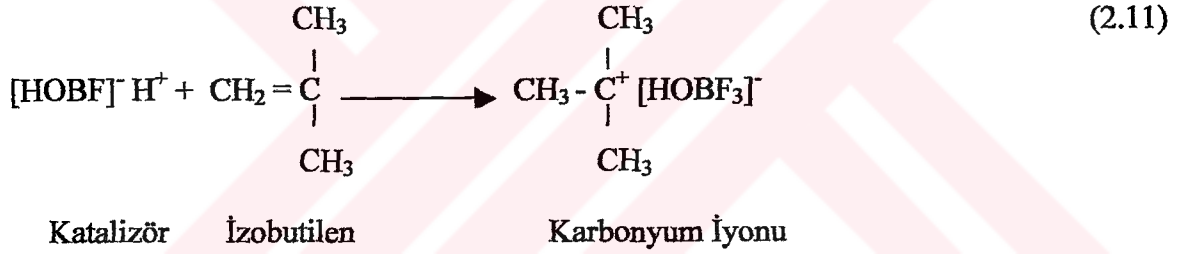
Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla polimerleşme yavaşlatılabilir, hatta durdurulabilir. Polimerleşmeyi tamamen önleyen maddelere "inhibitör" denir. Özellikle monomerlerin taşınması ve depolanması sırasında polimerleşmeyi önleyen önemli inhibitörler hidrokinon ve difenil amindir (Pişkin, 1987).

Polimer üretimine başlanmadan önce inhibitörlerin distilasyon, ekstraksiyon, vb. gibi yöntemlerle ortamdaki uzaklaştırılması gerekir. Oksijen de birçok serbest radikal polimerizasyonunda radikal söndürücü (inhibitör) olarak rol alır.

### 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 hızlıdır. Reaksiyon hızlarının kontrol edilebilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için 0°C'in altında çok düşük sıcaklıklarda çalışılır.

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 alkoller (butil lityum, vb.), metal amidler, metal alkoksitler, hidroksitleri, siyanürleri, vb. dir.

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

İyonik polimerizasyonunun serbest radikal polimerizasyonundan farkı polimerizasyon reaksiyonlarının serbest radikaller yerine karbonyum veya karbanyon iyonları üzerinden yürütmesidir.

### 2.1.2. Kondenzasyon ( Basamaklı ) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, benzer ya da farklı yapıdaki en az iki fonksiyonlu gruba sahip monomerlerin reaksiyona girerek genellikle su gibi küçük bir molekülün ortamdan ayrılmasıyla elde edilirler. Burada en önemli koşul monomerlerin iki yada daha fazla fonksiyonel grup içermesidir.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{COOH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla genellikle  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  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 katılmasıyla yürüten kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

Polikondenzasyon reaksiyonları "basamaklı polimerizasyon" olarak da adlandırılır. Çünkü, bu tür polimerizasyonda önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerlerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır.

Polikondenzasyon reaksiyonlarının başka bir özelliği de reaksiyonlarının geri dönüşümlü (reversible) olmasıdır. Reaksiyon ürünlerinin ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer uçlarına kayar ve böylece ürünün molekül ağırlığı arttırılır.

## 2.2. POLİMERİZASYON PROSESLERİ

Monomerlerden polimerlerin elde edilmesi için kullanılan polimerizasyon tekniklerine "polimerizasyon prosesleri" denir ve endüstriyel üretimde genellikle 4 teknik kullanılır:

- 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 uğratan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleştirilir. Prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin elde edilebilmesidir. Oluşan ürün; kendi monomerinde çözünebilir, üretim sonunda ayırma ve saflaştırma gibi ek işlem gerektirmeden doğrudan kullanılabilir. Diğer polimerizasyon yöntemlerine göre daha az makine ve teçhizat gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir prosestir.

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; kumin 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.

Basamaklı polimerizasyonlarda oldukça kolay olan ve büyük güçlük göstermeyen kütle polimerleşmesi, vinil monomerlerinde büyük güçlükler gösterir. Tepkime ortamının viskozitesi pek yüksek değilse kendiliğinden karışma, ısı transferi ve gaz çıkışı gibi olaylar olur. Vinil monomerlerinde polimerizasyon oldukça ekzotermik olduğundan kütle polimerizasyonu da güç olur. Tepkimenin başlarında bile viskozitede büyük artışlar olduğundan ısı transferi güçleşir, bunun sonucunda hız artar, ani patlamalar olur.

Kütle polimerleşmesinin endüstriyel açıdan bazı kolaylıkları vardır. Hazırlanan polimer erimiş halde doğrudan kullanıma alınmak üzere işlenebilir. Örneğin bir poliesterin erimiş polimerinden lif çekimine girmesi, metil metakrilatın veya uygun bir monomer-polimer karışımının doğrudan bir kalıp içinde polimerleştirilerek kullanılması (plastik diş yapımı) gibi uygulamalarda, kütle polimerizasyonu uygulanır (Akovalı, 1984).

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

İyonik kütle polimerizasyonlarında başlama reaksiyonlarının 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.

### 2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyon, kütle prosesinde ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Polimerizasyon uygun bir çözücü ya da seyreltici içinde, gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir.

Bu tür prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca, bu yöntemde ölü polimerlere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve 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 yoğunluklu 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, etilenin dönüşüm oranı %10-20 civarında tutulur, dolayısıyla dönüşmeyen etilen seyreltici görevi görür. Böylece, hem ısı transferi kolaylaşır hem de molekül ağırlığı kontrol edilebilir. Yüksek yoğunluklu 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 kullanılır. Günümüzde, sabit yatak yerine akışkan yatak kullanılan 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.

### 2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu polimetilmetakrilat, polivinilklorür, polistiren ve stiren – akrilonitril kopolimerleri ve iyon değiştirme reçineleri gibi ticari polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir heterojen polimerizasyon tekniğidir. Düzgün küresel tanecik oluşturması nedeniyle teknik, “boncuk” yada “inci polimerizasyonu” olarak da adlandırılır (Arshady, 1993, Mark, 1985). Bu teknikte monomer veya monomerler sürekli karıştırma ile suda asılı damlalar halinde bulunur, böylelikle birbiri ile karışmayan iki ayrı faz oluşu; monomer fazı ve sürekli fa. Sürekli faz olarak genellikle su kullanılır. Ancak suda çözünen monomerler için, monomerin çözümediği bir organik madde seçilir ve bu durumda teknik, ters faz süspansiyon polimerizasyonu adını alır. Polimerizasyon süresince ortam sürekli karıştırılarak süspansiyonun devamlılığı sağlanır. Ayrıca damlaların kararlılığını korumak için süspansiyon kararlı kılıcılarını kullanılır. Sistem parametrelerin ayarlanması ile 100 – 500m boy aralığında mikroküre sentezi mümkün olmaktadır (Grulke, 1989).

Bu yöntemin avantajları; düşük ortam viskozitesi, sıcaklık kontrolünün iyi yapılabilmesi daha homojen bir moleköl ağırlılığı dağılımını elde edilebilmesidir. Süspansiyon polimerizasyonunda reaksiyon alanı küçük damlalara bölündüğünden polimerizasyon ısısı daha kolay uzaklaştırılabilir (Elias, 1977). Dağıtma ortamının su olması dolayısıyla teknik, su soğutmali kütle polimerizasyonu gibi düşünülebilir. Ayrıca suyun ucuz olması yanında yanma, patlama ve toksik etkisinin olmaması süspansiyon polimerizasyonunun endüstriyel olarak kullanımını yaygınlaştırır. Ancak sürekli karıştırma gerekmesi, süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren yardımcı işlemler içermesi, veriminin düşük olması, ürün yüzeyine adsorbe olan kararlı kılıcı maddelerin ürünü kirletmesi, tane boyu dağılımının dar olmaması ve homojen kopolimer kompozisyonunun elde edilmesinin zor olması bu yöntemin dezavantajıdır.

### 2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu mikron altı kürelerin üretiminde kullanılan bir heterojen polimerizasyon tekniğidir. Bu teknikle üretilen kolloidal tanecikler genellikle “lateks” olarak adlandırılırlar. Emülsiyon polimerizasyonunda 0.05-5  $\mu\text{m}$  boyutlarında, süspansiyon polimerizasyonu ürününe göre daha küçük partiküller elde edilir.

Emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon yüzey aktif maddelerin varlığında oluşturulan miseller içerisinde yürür (Stöver, 1996). Bu nedenle polimerizasyon kinetiği süspansiyon polimerizasyonununkinden farklıdır (Namura, 1993). Emülgatörler anyonik, katyonik, non-iyonik, amfoterik veya polimerik yapıda olabilir. Oluşan miseller sürekli fazda (genellikle su) eş boyutlu olarak dağıtılır. Reaksiyon ortamındaki aynı yüklü emülgatörlerin birbirlerini itmeleri, lateksin kararlılığını sağlar. Emülsiyon polimerizasyonunda, suda çözünen iyonik başlatıcılar kullanılır. Polimerizasyon üç aşamadan oluşur. Birincisi “çekirdeklenme” adı verilen basamaktır ve misel oluşumu bu basamakta gerçekleşir. Monomer bu damlaların dışındadır. Çekirdeklenme sulu fazda başlar. Burada oluşan radikaller polaritenin azalmasından ötürü misel yapısı içine girerler. İkinci aşamada monomer molekülleri sulu fazdan misel içine difüzenirler ve polimerizasyon başlar. Bu basamağın hızı oldukça yavaştır. Son basamakta, misel yapısı içinde bütün monomerler tamamıyla kullanıldığında uzun zincirli radikaller birleşerek polimerizasyonun sonlanmasını sağlarlar. Tüm miseller aynı boyda olduğu için elde edilen mikroküreler de eş boyutludur. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunda tane boyu dağılımı çok dardır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra zincirlerin içindeki emülgatörleri uzaklaştırmanın yolu iyon değiştiricileri kullanmaktır.

Emülsiyon polimerizasyonunda, gözeneksiz, sıkı (compact) yapıda polimer oluşur. Elde edilen küreler ise 1 µm den küçüktür. Ancak “şişirilmiş emülsiyon polimerizasyonu” adı verilen teknikle 1 – 50 µm boyutunda monodispers, gözenekli veya gözeneksiz yapıda küre sentezi gerçekleştirilebilmektedir (Dunn, 1982). Yöntemin temeli, genellikle emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış bir çekirdek lateksin (seed latex) düşük molekül ağırlıklı bir ajan ile şişirilmesine dayanır. Bu organik ajanın çözünürlük parametresi çekirdek lateksinkine çok yakın olmalıdır. Dikkat edilmesi gereken en önemli unsurlardan biri organik ajan ile partikülün şişirilmesi sırasında monodispersitenin korunmasıdır. Şişme işlemi, sulu emülsiyon ortamında yürür. Organik ajan zincirleri açar. Burada partiküller artık kararlı katı yapıda değildir. Bu yapıya monomer ve başlatıcı ilave edilir. Başlatıcının monomerde çözünür yapıda olması gerekir. Böylece polimerizasyon tekrar başlar ve katı polimer elde edilir. Şişirilmiş emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajları, polimerizasyon süresinin daha uzun olması, kullanılan şişirme maddelerinin ürünü kirletmesi, buna bağlı olarak özellikle biyolojik uygulamalarda toksit etki riskinin ortaya çıkması ve işlemin pahalı olmasıdır.

### 2.2.5 Dispersiyon Polimerizasyonu

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

Dispersiyon polimerizasyonunda başlangıçta tek faz vardır. Monomerin çözüldüğü ancak polimerin çözünmediği bir dağıtma ortamı seçilir, bunun için genellikle alkol karışımları kullanılır. Bu faza belirli oranda su eklenir. Başlatıcı olarak radikalik başlatıcılar, emülgatör olarak da polimerik maddeler tercih edilir. Polimerizasyon başladıktan bir süre sonra belirli bir molekül ağırlığına ulaşılır ve bu tanecikler dağıtma ortamında çökerler. Bu çökme olayını ve partikül boyutunu, alkol/su karışımı kontrol eder. Çözünmeyen yapı oluştuktan sonra büyüme (molekül ağırlığında artma) devam eder.

## BÖLÜM 3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

### 3.1 GENEL BİLGİ

Emülsiyon polimerizasyonu, suda çözünmeyen bir monomerin su içinde emülsiyon halinde dağıtılarak polimerleştirilmesidir. 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, polivinilasetat, polivinilklorür gibi çeşitli radikal polimerizasyon ürünleri bu prosesle üretilen polimerlere örnektir.

Emülsiyon prosesinin, emülsiyon yapıcı (emülgatör) olarak reaksiyon ortamına katılan maddenin yarattığı sakınca dışında, diğer polimerizasyon proseslerine göre belirgin bazı üstünlükleri vardır.

Emülsiyon polimerizasyonun 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 ağırlığına çıkılabilmektedir.
- Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük (0-80°C) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Diğer yöntemlere göre ortamın viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı 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 olup, doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk, vb. gibi 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.

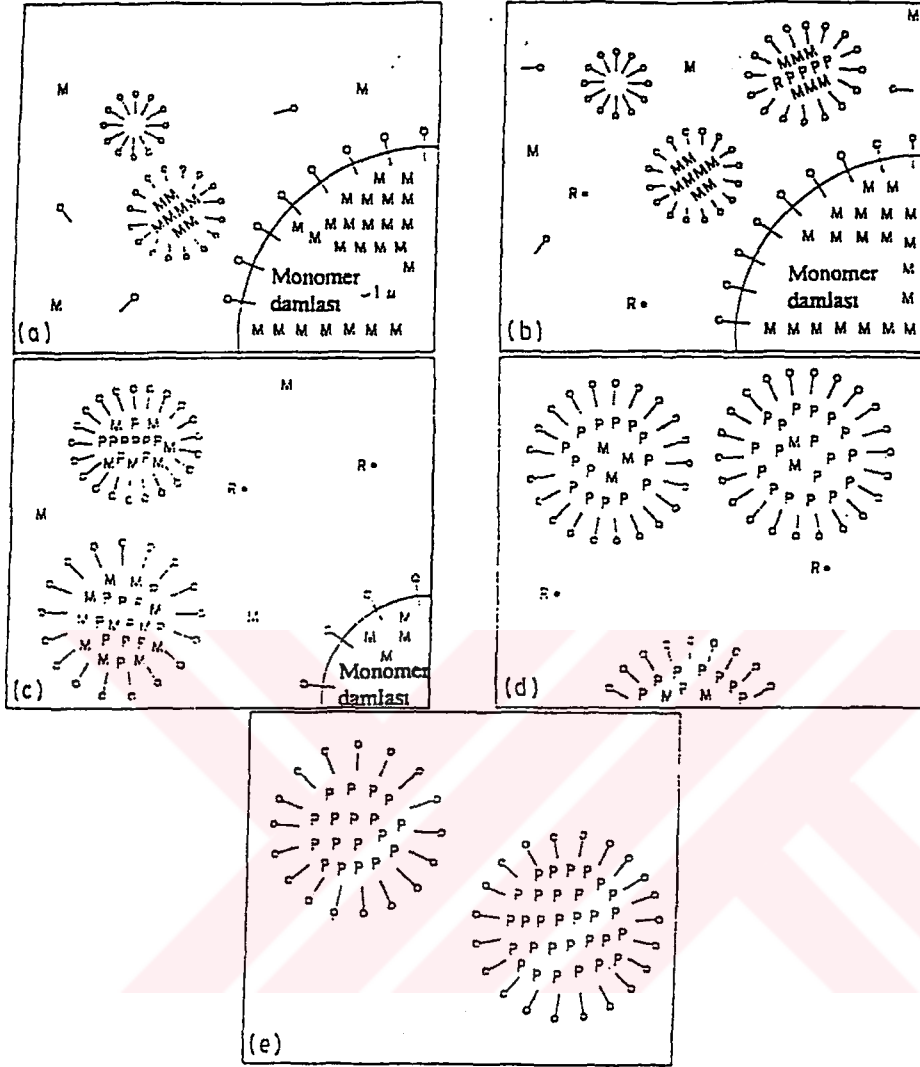
## **3.2. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONUN TÜRLERİ**

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

### **3.2.1. Klasik Emülsiyon Polimerizasyonu**

Klasik emülsiyon polimerizasyonu sisteminde; sürekli faz olarak su, suyun içinde monomer veya 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'ı, su ve partikül fazı arasındaki hidrokinon gibi çeşitli safsızlıklardan bir kısmını etkileyebilir. Sonuçta partikül boyutunu, molekül ağırlığını ve polimerizasyon hızını etkiler.

İdeal bir emülsiyon polimerizasyonu için reaksiyon aşamaları Şekil3.1'de gösterilmiştir. 50-100 µm'den büyük partiküller özel tekniklerle üretilebilir ( 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 molekülü ;

R• : serbest radikal

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

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

Polimerizasyon sistemi ; sürekli karıştırılmalı tank reaktör (CSTR), bir seri CSTR, loop ya da boru reaktör sistemlerinden herhangi biri ya da kombinasyonundan oluşabilir (VanderHoff, 1985). Ancak loop reaktörler son yıllarda geliştirilmiş ve bu reaktör için ayrıntılı çalışmalar devam etmektedir (Warson, 1983; Geddes, 1983; Enc.Poly.Sci.Eng. 1986; Bataille, 1989; Geddes, 1989 ; Pochlein, 1993 ; Abad, 1994).

Daha önce de bahsedildiği gibi emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı *misel* denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Her misel taneciği 50-100 emülsiyon yapıcı madde molekülünden oluşur. Misellerin boyu 0.1-0.3  $\mu$  arası, çapları ise yaklaşık iki emülgatör molekülü uzunluğundadır. Miseli oluşturan bu moleküller, hidrokarbon kuyrukları miselin içine iyonik uçları ise suya doğru dönmek üzere düzenlenmişlerdir.

Emülsiyon sisteminde polimerizasyon misellerin içinde ilerler. Miseller organik monomer molekülleri ile suda çözünen başlatıcıdan üretilen radikallerin buluşma yeridir. Sistem içerisinde dağılmış olan monomer damlacıklarının yüzeyinde absorblanmış olan emülgatör molekülleri ise stabilizatör etkisi yaparak, emülsiyonun bozulmasını önler. Büyüklükleri karıştırmanın hızına bağlı olan monomer damlacıklarının çapı ise genellikle 1 mikrondan (10 000 Å<sup>0</sup>) büyüktür.

Başlatıcı genellikle uygun bir ısıtıcı sistem ile serbest radikallere parçalanır. Oluşan radikaller monomer molekülleri ile sulu fazda, dimer ve trimer yapısında yeni radikaller meydana getirmek üzere reaksiyona girer. Bu yolla oluşan yeni radikallerin miseller içine difüzyonu

ile miseller aktifleşmiş olur ve polimerizasyon reaksiyonu başlar. Bu durumda sistemde 3 çeşit tanecik bulunur;

- 1- Monomer damlacıkları
- 2- Aktifleşmemiş miseller
- 3- Polimerleşmenin sürdürüldüğü aktif miseller

Miseller içinde polimerizasyon başladığında, sulu fazda çözülmüş monomer molekülleri misellere akın eder. Sulu fazdaki monomer konsantrasyonunu çözünürlük düzeyinde tutabilmek için monomer molekülleri, damlacıklardan ayrılıp sulu faza geçer. Polimer ve monomer içeren aktifleşmiş miseller büyürken, çözeltideki emülgatör moleküllerini yüzeylerinde adsorblarlar. Çözeltideki emülgatör konsantrasyonu kısa sürede kritik misel konsantrasyonunun altına düşer. Emülsiyon yapıcı madde konsantrasyonu bu konsantrasyon değerinin altına düşerse aktifleşmemiş miseller kararsız hale geçerler ve sulu fazda dağılırlar.

İncelenen polimerizasyon sistemine bağlı olmak üzere, dönüşüm % 2-15 ilerlediğinde, aktif misellerin başlangıçtaki misellere göre çok fazla büyüdükleri görülür. Bu tanecikler misel olmaktan çıkarak birer polimer taneciği oluştururlar. Gerçekte bu tanecikler monomer ile şişmiş bulunan polimer tanecikleridir. Bunun sebebi polimerin oluşturduğu ortamda daha çok monomer molekülünün rahatça barınabilmesidir.

Polimerizasyonun ileri aşamalarında serbest radikallerin saldırısına uğramayan bütün miseller dağılır ve sistemdeki emülsiyon yapıcı maddenin tümü polimer taneciklerinin ve monomer damlacıklarının yüzeyinde adsorblanmış olur. Polimerizasyon polimer taneciklerinin içerisinde homojen bir biçimde sürdürülür. Monomer damlacıklarından diffüzyon yolu ile sulu faza geçen monomer molekülleri polimer taneciklerini sürekli olarak besler, böylelikle tanecikler içinde monomer konsantrasyonu sabit kalır. Polimerizasyon süresince polimer taneciklerinin sayıları da sabit kalır. Polimer tanecikleri büyürken monomer damlacıkları da küçülür. Polimerleşme % 50-80 ilerlediğinde monomer damlacıkları tükenir. Monomer moleküllerinin tümü, bu aşamada, polimer taneciklerinin içine girmiş haldedir.

Sonlanma reaksiyonları ile polimer tanecikleri içinde zincir reaksiyonu sona erer. Genellikle monomerlerin tümü zincir reaksiyonuna katılır ve % 100 polimerleşmeye erişilir. Polimerizasyon sonunda, tanecik çapı 500-2000 Å arasında olan bir polimer emülsiyon sistemi oluşur.

### 3.2.2. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu bir yağ-su (oil-in-water) emülgatör kullanarak sürekli bir su ortamı içinde suda karışmayan bir monomerin emülsiyonlaştırılması ile ve suda polimer partiküllerinin kolloidal dağılmasını sağlama için yağda veya suda çözünen bir başlatıcı kullanılarak polimerleştirilmeden oluşur.

Ters (inverse) emülsiyon polimerizasyonu bir su-yağ (water-in-oil) emülgatör kullanılarak sürekli bir yağ ortamında (organik çözücüler), genellikle sulu çözelti içinde, bir suda karışabilir monomerin emülsiyonlaştırılması ve yağ içinde suda şişen polimer partiküllerinin kolloidal dağılımını elde etmek için bir yağda çözünen bir başlatıcı kullanarak polimerleştirilmesi olayıdır. Ters emülsiyon polimerizasyonunun amaçlarından biri lateksin inversiyonu ile suda şişen polimer partiküllerinin sulu faza hızla transfer edilmesidir (VanderHoff, 1985)

### 3.3. KOPOLİMERİZASYON

İki farklı monomerin kimyasal bağlarla bağlanması olayına “kopolimerizasyon”, elde edilen ürüne de “kopolimer” denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde veya bir tek kopolimer molekülünün değişik karışımlarında farklı monomer birimlerinin birbirine göre hep aynı oranda olması gerekli değildir.

Basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlerin çoğunda iki farklı monomer kullanılmaktadır. Dolayısıyla polimerler kopolimer yapısındadır. Zincir reaksiyonları ile ilerleyen polimerizasyonlarda ise sadece bir monomerin reaksiyona girmesi ile polimer elde edilebilir. Zincir reaksiyonları iki farklı monomerin birleşmesi ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

Endüstride kopolimerizasyon reaksiyonları ile istenilen özellikte polimerik madde elde edilebilmektedir. Herhangi bir polimer sert, kırılğan ve düşük darbe dirençli ise bu polimerin monomeri ile uygun başka bir monomer kopolimerizasyona uğratarak daha dayanıklı ve istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kopolimer meydana getirilebilir. Örneğin Stiren sert bir malzemedir, eğer stiren butadien ile bir kopolimerleşme reaksiyonuna sokulursa

elde edilen ürünün elastikiyeti artmış olacaktır. Bu şekilde nihai ürünün son özellikleri istenilen duruma getirilmektedir.

Kopolimerlerin bir başka üstünlüğü de kopolimeri oluşturan bileşenlerden birinin miktarını azaltmak veya arttırmak ile istenilen mekanik ve termal özelliğe sahip olan plastiklerin elde edilmesidir (Baysal,1994). Örneğin; etilen-propilen kopolimerinde ikinci bileşenin miktarının değiştirilmesi ile plastik özelliklerden elastomer özelliklerine geçen polimer elde etmek mümkündür.

### 3.3.1. Kopolimerizasyon Mekanizması ve Eşitlikleri

Kopolimerizasyona uğrayacak olan monomerlerin  $M_1$  ve  $M_2$  olduğunu varsayarsak, bir katalizör yardımıyla polimerizasyon başlar ve reaksiyon süresince büyümekte olan iki tür radikal söz konusu olur:  $M_1\bullet$  ve  $M_2\bullet$ . Dört tip büyüme reaksiyonu olabilir:



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

Kararlı halde radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları birbirine eşittir. Bu kurala "kararlı hal koşulu (steady-state)" denmektedir.

$$r_{21} = r_{12} \quad (3.5)$$

$$k_{21} [M_2\bullet] [M_1] = k_{12} [M_1\bullet] [M_2] \quad (3.6)$$

$M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin harcanma hızları için,

$$- d[M_1] / dt = k_{11} [M_1\bullet] [M_1] + k_{21} [M_2\bullet] [M_1] \quad (3.7)$$

$$- d[M_2] / dt = k_{12} [M_1\bullet] [M_2] + k_{22} [M_2\bullet] [M_2] \quad (3.8)$$

Bu iki denklem taraf tarafa bölünürse,

$$d[M_1] / d[M_2] = \{k_{11} [M_1\bullet] [M_1] + k_{21} [M_2\bullet] [M_1]\} / \{k_{12} [M_1\bullet] [M_2] + k_{22} [M_2\bullet] [M_2]\} \quad (3.9)$$

Kararlı hal koşulu denkleminde,

$$[M_2\bullet] = \frac{(k_{12} / k_{21}) [M_1\bullet] [M_2]}{[M_1]} \quad (3.10)$$

ve

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad (3.11)$$

$$r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (3.12)$$

$r_1$  ve  $r_2$  parametreleri monomer reaktivlik oranlarını göstermektedir.

Monomer reaktivlik oranlarını tanımlayan ve  $k$  parametreleri verilen bir radikalın kendi monomerini reaksiyona sokma hızı sabitinin diğer monomeri katma hızı sabitine oranını göstermektedir.

Şu halde ana denklemimiz aşağıdaki durumu almaktadır;

$$d[M_1] / d[M_2] = \{[M_1] [M_2]\} \{r_1[M_1]+[M_2]\} / \{r_2[M_2]+[M_1]\} \quad (3.13)$$

- $r_1 > 1$  ise,  $M_1\bullet$  tercihen  $M_1$  monomerine katılır.
- $r_1 < 1$  ise,  $M_1\bullet$ ,  $M_1$  yerine  $M_2$  monomerine katılmayı tercih eder.  $r_1$  değerinin sıfır olması  $M_1$  monomerinin homopolimerizasyon gerçekleştiremeyeceğini belirtmektedir.

- $r_1 + r_2 = 1$  ise, büyümekte olan  $M_1\bullet$  ve  $M_2\bullet$  radikal türleri iki monomerden herhangi birini veya diğerini reaksiyona sokmak için aynı ilgiyi gösterir. Bu yüzden  $M_1$  ve  $M_2$  monomerleri zincire rastgele olarak dizilirler. Bu duruma “ideal kopolimerizasyon” denmektedir. Ne yazık ki  $r_1 + r_2$  genelde birden küçüktür.
- $r_1 = r_2 = 0$  durumundaysa büyümekte olan  $M_1\bullet$  ve  $M_2\bullet$  radikali kendisi dışındaki monomeri reaksiyona sokmak eğilimindedir. Bu nedenle kopolimerizasyon zincirinde  $M_1$  ve  $M_2$  monomerleri seçenekli olarak yerleşir.
- $r_1 > 1$  ve  $r_2 > 1$  ise blok kopolimerizasyon meydana gelir.

Terpolimerler için bu durumlar daha karmaşıktır.

### ***Reaktivlik Oranının Deneysel Olarak Belirlenmesi:***

Eğer kopolimerizasyonun tamamen kontrol altında olması isteniyorsa,  $r_1$  ve  $r_2$  değerlerinin bilinmesi gerekir. Çünkü bu faktörler kopolimerin bileşimini kontrol etmektedir.

Bir analiz metodunda, komonomer besleme bileşimine karşı anlık kopolimer bileşimi grafikte çizilmiş ve deneme yanılma yöntemi ile  $r_1$  ve  $r_2$  bulunmuştur. Çeşitli çalışmalardan sonra Fineman ve Ross veri analizi için uygun bir metot önermişlerdir. Eğer  $f_1$  ve  $f_2$  beslemedeki  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin kesirleri olarak, ve  $F_1$  ve  $F_2$  ‘yi belirli bir zamanda kopolimerdeki  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin mol kesirleri olarak tanımlarsak, tanımlama şu şekli alır:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (3.13)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (3.14)$$

Ayrıca,

$$f = f_1 / f_2 \text{ ve } F = F_1 / F_2 \quad (3.15)$$

Eşitlik 3.13, 3.14 ve 3.15 ‘in birleştirilmesi ile  $f(1-F) / F = r_2 - (f^2 / F) r_1$  eşitliği bulunur. Bu yolla deneysel incelemeler sonucu reaktivlik oranları bulunabilir veya reaktivlik oranları bilinen monomerlerin oluşturduğu kopolimerin yapısındaki monomerlerin mol kesirleri hesaplanabilir.

Monomer-radikal reaksiyonları rezonans, sterik ve polarlık etkilerine bağlıdır ve çok karmaşıktır. Bununla birlikte, daha kopolimerleşmemiş komonomer çiftleri için monomer reaktivite oranlarının bilinmesi arzu edilmektedir. Alfred ve Price bu amaç için Q-e parametrelerini geliştirmişlerdir (Erbil, 2000).  $M_1\bullet$  radikali –  $M_2$  monomeri için aşağıdaki hız sabiti denklemi yazılmıştır,

$$k_{12} = P_1 Q_2 e^{-(e_1 \cdot e_2)} \quad (3.16)$$

$P_1$ : radikalin genel reaktivite ölçümü

$Q_2$ : monomerin genel reaktivite ölçümü

$e_1$ : radikalin polarlığı

$e_2$ : monomerin polarlığı

P ve Q değerleri monomer ve radikaldeki rezonans yapıları tanımlamaktadır (Erbil, 2000). Aynı e değeri hem monomere hem de radikale uygulanarak,  $k_{11}$ ,  $k_{22}$  ve  $k_{21}$  için eşitlik 3.16 uygulanabilir. Bu yüzden, bunlar aşağıdaki reaktivite oranlarını elde etmek için birleştirilebilir.

$$r_1 = Q_1 / Q_2 e^{[-e_1 (e_1 - e_2)]} \quad (3.17)$$

$$r_2 = Q_2 / Q_1 e^{[-e_2 (e_2 - e_1)]} \quad (3.18)$$

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

### 3.4. BAŞLATICILAR

Başlatıcılar, monomer ya da çözücüdeki çözünürlüklerine ve polimerizasyon şartlarında redoks kombinasyonuna veya maddenin yarı ömrüne (dekompozisyonu) bağlı olarak seçilir. Dolayısıyla başlatıcı türü ve konsantrasyonu polimerizasyon hızını, başka bir ifadeyle polimerleşme derecesini etkiler. Genellikle, başlatıcı konsantrasyonunun artması ile polimerleşme hızı artar, ortalama molekül ağırlığı düşer. Polimerizasyonda çoğunlukla monomerin % 0,1–1'i kadar başlatıcı kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar Çizelge 3.1’de toplu olarak verilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözünen, serbest radikal üretici başlatıcılardan peroksit ve persülfatlar en çok tercih edilenlerdendir.

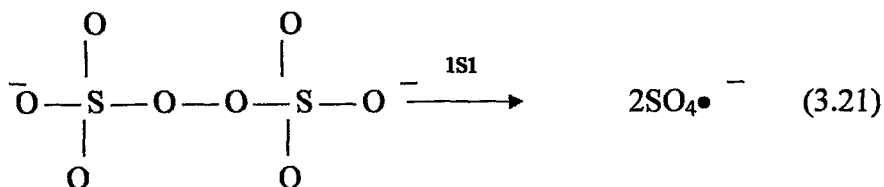
Çizelge 3.1 Radikal Polimerizasyon Başlatıcıları (Lissant, 1974)

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

Polimerizasyonun başlaması için gerekli olan serbest radikalın üretimi için iki yol vardır:

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

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



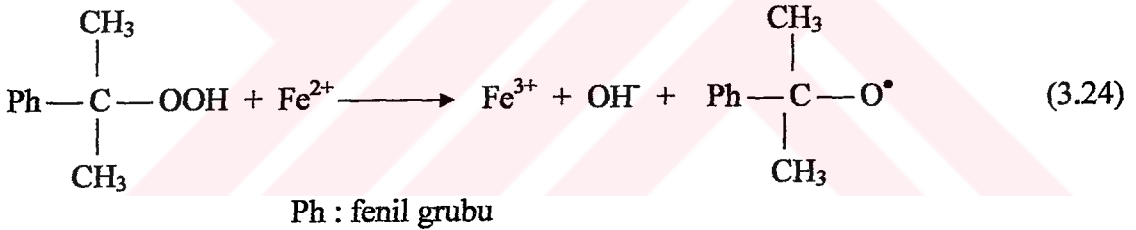
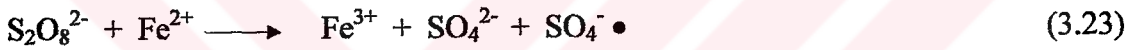
Bununla birlikte ikinci bir parçalanma reaksiyonu meydana gelebilir. Bunların büyük bir kısmı polimerleşebilen monomerlerin varlığıyla engellenmiştir.

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

Serbest radikal bir elektron transferi ile;



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



Persülfatların belirli bir sıcaklıktaki bozunma hızları, aktivatör gibi davranan belirli indirgen maddeler yada az miktarda çok değerlikli metal tuzlarının eklenmesiyle arttırılabilir. Redoks sistemlerinin ilk indirgeme bileşikleri düşük sülfüroksiasit tuzlarıdır. Bunlara örnek olarak sodyum bisülfid ( $\text{NaHSO}_3$ ) yada sodyum metabisülfid ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), sodyum sülfoksilat ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) gösterilebilir. Ferrosülfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) veya ferro amonyum sülfat ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) gibi demir tuzları en yaygın kullanılan aktifleştiricilerdir. Bu bileşiklerin varlığında persülfid anyonlarının dissosiasyonu için gereken aktivasyon enerjisi 140 kJ/mol'den 50 kJ/mol'e düşer. Bu termal olarak aktifleştirilmiş ayırma sistemlerinin başlatıcıları ile kimyasal olarak aktifleştirilmiş redoks sistemlerinin başlatıcıları arasında belirgin bir farkı göstermektedir.

Başlatıcı türlerin yapıları ile ilgili bilgiler polimer ürünlerinin son gruplarının analizi ile belirlenebilir. Kimyasal metodlar ve iz element araştırmaları, persülfatların ayrılması sonucu oluşan radikallerin son gruplarında sülfonatların da bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca sülfatlı ayırma prosesleri ile üretilen polimerler üzerinde yapılan kalometrik çalışmalarda, sülfat ve hidroksil son gruplarının her ikisinin de varlığı görülmüştür. Hidroksil gruplarının varlığı sülfat radikalleri ve su arasında ikinci bir reaksiyonun hidroksil radikalleri üretebileceği ve hatta polimerizasyonu başlatabileceğini gösterir.

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

### **3.5. YÜZEY AKTİF MADDELER (EMÜLGATÖRLER)**

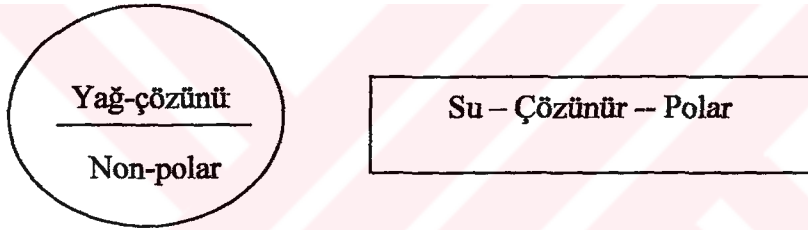
Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün seçimi, polimerizasyonu etkilediği için büyük önem taşır. Emülgatör, öncelikle monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyonun oluşmasını sağlamalıdır. Daha sonra, oluşan polimer taneleriyle (monomer-polimer karışımı) kararlı bir emülsiyon oluşturmalıdır.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

Genellikle, emülgatör miktarı son lateks partikülünün ortalama boyutu üzerinde etkilidir. Emülgatörün büyük bir miktarı küçük polimer partikülleri üretir. Partikül boyutunu azaltmak ve lateks vizkozitesini arttırmak için emülgatörlerin miktarını arttırmak gereklidir. Ağırlıkça % 0.05–2.00 konsantrasyonlu anyonik ve non-iyonik emülgatörler vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonu için uygundur ve bu konsantrasyonlar, monomerin ağırlıkça % 0.1- 4.0 olduğu bileşimler için kullanılır (Erbil, 2000).

Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonunda ikinci görevi, polimerizasyonun yürüyeceği miselleri oluşturmaaktır. Emülgatörler sulu ortamda, ancak belli bir konsantrasyonun üzerinde bulduklarında misel oluştururlar. Bu konsantrasyona “kritik misel konsantrasyonu” (CMC) denir. Birçok emülsiyon polimerizasyonunda bu değerin altında polimerizasyonun oluşmadığı gözlenmiştir.

Emülsiyon polimerizasyonunda, emülgatörler monomer ve su fazı arasındaki yüzey gerilimini azaltıcı etki yaparlar. Bu azaltılmış yüzeylerarası gerilim iç fazdaki kohezyonu azaltır. Monomer ve daha sonra oluşacak polimer partiküllerin kararlı emülsiyonu sağlamak üzere kullanılan emülgatörler, yüzey aktif maddelerdir ve moleküllerin bir tarafı hidrofilik, diğer tarafı hidrofobiktir. Bu moleküller sulu ortamda, hidrofobik uçları monomer tarafına, hidrofilik uçları dış tarafa (su tarafına) olmak üzere yönlendirilir. Böylece, monomer-su arasındaki yüzeye yerleşen bu ajanlar, damlacıkların birbiriyle birleşmesini engelleyerek monomerin su fazında dağılmasını sağlar ve kararlı emülsiyon oluştururlar.

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 3.2).



Şekil 3.2. Emülgatörün Genel Şekli

Emülgatörlerin altı temel karakteristiğe sahip olmaları gerekir :

- 1) Çözünürlük : Emülgatör, sistemin en azından bir fazında çözünmelidir.
- 2) Amfipatik (Amphipathic) yapı : Emülgatör molekülleri birbirine zıt çözünme eğilimi gösteren gruplardan oluşur.
- 3) Arayüzeyde yerleşme: Emülgatör molekülleri ya da iyonları arayüzeyde yönlendirilmiş tabakalar oluştururlar.
- 4) Arayüzeyde adsorpsiyon: Arayüzeydeki bir emülgatörün denge konsantrasyonu, ana çözültideki konsantrasyondan daha büyüktür. Dolayısıyla artan konsantrasyonlarında yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler.
- 5) Misel oluşumu : Emülgatörlerin ana çözültideki konsantrasyonunu her bir çözücü-çözünen sisteminin temel karakteristiği olan limit değeri aştığında, misel olarak adlandırılan molekül ya da iyon kümelerini oluşturur.

- 6) Isıtma, emülsiyonlaştırma, çözünürleştirme, dağıtma gibi fonksiyonel özellikleri göstermelidir (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969).

Emülgatörler, elektrik yüklerine göre dört ana gruba ayrılırlar: (Atıcı, 1991)

1- Anyonik Emülgatörler

Karboksilli asit ve tuzları

Sülfonik asit ve tuzları

Sülfirik asit esterleri ve tuzları

Fosfat esterleri ve tuzları

2- Non-iyonik Emülgatörler

Polioksietilen katkıları: Etoksillenmiş alkil fenoller

Etoksillenmiş alifatik alkoller

Etoksillenmiş gliserin esterler

Etoksillenmiş poliol esterleri

Etoksillenmiş yağ asitleri

Yağ asit amidleri

Alkilen oksit blok kopolimerleri

3- Katyonik Emülgatörler

Alifatik mono, di ve poli aminler

Amin oksitler ve süstitüe aminler

Kuarternar amonyum tuzları

4- Amfoterik Emülgatörler

Aynı molekül üzerinde; amino ve karboksil grupları

amino ve sülfirik ester grupları

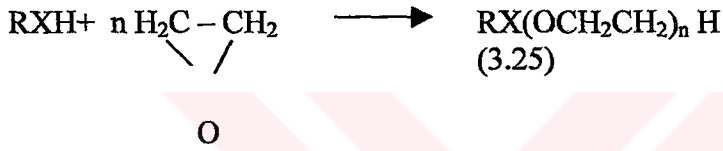
amino ve alkan sülfonik asit

amino ve aromatik sülfonik asit

### 3.5.1. Noniyonik Emülgatörler

Sulu ortamda çözüldükleri veya dispers oldukları zaman yüklü tanecik oluşturmeyen yüzey aktif maddelerdir. Hidrofilik eğilimleri, su molekülleri ile hidrojen bağı yapıp yapmadıklarına bağlıdır. Uzun bir hidrofobik alkil grup ile yüksek polariteli nötral grup veya grupların birleştirilmesiyle oluşturulurlar. Polar grup sulu çözeltilerde hidrofobik grup tutmaya yetecek kadar olmalıdır. Glukoz gibi şeker grupları böyle bir grup olabilir.

Non-iyoniklerdeki en kuvvetli parçacık şeker bazlı polioller ve eter bağlarıdır. Birçok non-iyonik grupta hidrofilik ester ve amid bağları da bulunur. En önemli grup polioksietilen yani eter bağları, R uzun bir hidrokarbon zinciri, X ise  $-O-$  veya  $-COO-$  gibi bağlanan bir grup ise, etilen oksit ile RXH substratının etkileşmesi ile üretilirler.



Eşitlik (3.25) deki reaksiyona “etoksilasyon reaksiyonları” denir. Oksietilenin zincir uzunluğu hem RXH’ın özellikleri hem de etoksilasyon şartları ile düzenlenir. Non-iyonik emülgatörler sıvı veya katı vakslardır. Özellikleri nedeniyle yüklü emülgatörlerin bazı önemli özelliklerini değiştirirler. Yüklü emülgatör ile aynı konsantrasyonda olduklarında yüzey gerilimi 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 adsorplanan ve miselde daha kolay kümelenen non-iyonik emülgatörler nedeniyle oluşmamasıdır. Bu emülgatörlerdeki polioksietilen grupları herhangi bir reaktif hidrojene sahip organik bileşiğe aktarırsa organik madde çözümlendirilebilir. Polioksietilen ile çözümlendirilmiş ürünlerin  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$  gibi polioksietilen zincirindeki eter bağlarına bağlıdır.

Sodyum iyonlarının fazla olduğu ortamlarda polioksietilenin çözünmesi azalır, oysa HCl ve kalsiyum iyonları çözünmeyi artırır, yani bileşiminden beklenmeyen şekilde sert sudan etkilenmez. Non-iyonik emülgatörler sulu çözeltilerde iyotu çözer ve insan üzerindeki toksik etkiyi azaltır, fakat biyolojik aktiviteyi azaltmaz. Polioksietilen emülgatörler orta derecede köpük verirler ve köpüğün fazla oluşmasına engel olurlar. Köpüğü polioksietilen içeriklerine göre oluştururlar. Düşük köpük veren non-iyonikler polipropilen gibi daha az çözünen gruplu

polioksietilen zinciri oluşturarak sağlanır. Yetersiz çözünmenin avantajı, hidrofilik-hidrofobik ayarını yapabilesidir.

### 3.5.2. Anyonik Emülgatörler

Anyonik emülgatörlerdeki hidrofilik parçacık negatif yüklenmiş polar bir gruptur ve bunlar;  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$ ,  $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{OPO}_3^{2-}$  gibidir. Negatif yüklü hidrofilik kısmın yapısı önemlidir, çünkü elektrostatik stabilizasyonun fazlalığını, çözeltinin pH değerinin bir fonksiyonu olarak emülgatörün davranışını, zaman, elektrolit ve sıcaklıkla poliVAc lateksin stabilitesinin değişimini etkiler (Erbil 2000). Molekülün hidrofobik kısmı,  $\text{C}_{12}-\text{C}_{24}$  den oluşan alkil ya da aril grupları olabilir (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993). Hidrofobik kuyruğun yapısı emülgatörün CMC değerini, su ve monomer arasındaki yüzey gerilimini, lateks partikül yüzeyindeki emülgatörün davranışını ve sterik stabilizasyonun büyüklüğünü etkiler (Erbil 2000).

Bu dört anyonik grubun Na-tuzlarının, yumuşak sudaki ve seyreltik çözeltideki çözünebilme gücü birbirleri ile yaklaşık olarak aynıdır. Nötral veya asidik ortamda veya ağır metal iyonlarının bulunduğu ortamda, karboksilatların çözünme gücü diğer gruplarınkinden daha azdır. Suda daha çok sodyum ve potasyum tuzları, hidrokarbonlarda da kalsiyum, baryum ve magnezyum tuzları daha çok çözünme gücüne sahiptir. Amonyum ve amin tuzları su ve hidrokarbonlarda uygun bir şekilde assosiyel olurlar. Bu yüzden emülsiyonlaştırma ve deterjan uygulamalarında geniş bir şekilde kullanılırlar. Miseller çözünme, assosiyel katyonların benzerliği ve iyonik kuvvetlerle sağlanır. Üretilen anyonik emülgatörlerin %96 'sı sülfonatlar ve karboksilatlardan oluşur.

### 3.5.3. Katyonik Emülgatörler

Katyonik emülgatörler bir hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Bu grubun endüstriyel önemi olan bileşikler primer amin, sekonder amin ve kuarterner amonyum tuzlarıdır (Kırk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969). Genellikle asidik pH'larda aktivite gösterirler (Baysal, B. 1994). Katyonik emülgatörler, asidik çözeltilerde ve noniyonik sistemlerde dağıtıcı, emülsiyon yapıcı, ıslatıcı, tekstil için kaydırıcı ve yumuşatıcı, köpük

kararlılığını sağlayıcı ve korozyon inhibitörü olarak oldukça geniş bir şekilde kullanılırlar. Katyonik emülgatörler ; oksijen içermeyen aminler, oksijen içeren aminler, amid içeren aminler ve kuarterner amonyum tuzları olmak üzere 4 ana grupta toplanabilir.

Katyonik emülgatörler VAc'ın emülsiyon polimerizasyonunda, anyonik emülgatörlerle veya negatif yüklü lateks parçacıkları ile uyumlu olmadıkları için pek tercih edilmezler (Erbil 2000).

#### **3.5.4. Amfoterik Emülgatörler**

Amfoterik emülgatörler, asidik ortamda katyonik, bazik ortamda anyonik emülgatör gibi davranan, dolayısıyla yapılarında hem asidik hem de bazik hidrofilik parçacıkları içerirler. Genellikle bu tür emülgatörler, alkil amino veya alkilimino propiyonik asitlerdir. Temel olarak; temizleme, emülsiyon etme, ıslatma, yumuşatma, antistatik etki kazandırma ve köpük yapıcı olarak kullanılırlar. Emülsiyon polimerizasyonunda pek tercih edilmezler.

#### **3.5.5. Emülsiyon Polimerizasyonunda Emülgatörün Rolü**

Emülgatörler, emülsiyon polimerizasyon reçetelerine emülsiyon oluşturmak üzere ilave edilirler. Emülsiyon polimerizasyonu genellikle su veya çözücü, emülgatör, ortamdaki diğer çözünenler (ve tanımlanmış fiziksel çevre) içeren bir sistemdeki misel oluşumunun başlangıcı olan konsantrasyon olarak tanımlanan “kritik misel konsantrasyonu” (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 oluşturdukları çözeltinin yüzey gerilimine etki etmezler. Emülsiyon polimerizasyonunda miselin rolü ; monomerin çözünmesini ve polimerizasyonun ilk kademesinde misel kümelerinin oluşmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla monomeri çözmek üzere monomer ya da monomer karışımını emülsiyon eden reaktifin seçimi en önemli noktadır. CMC'na ulaşılar, ulaşılmaz misel oluşumu başlar ve monomerin çözünürlüğü artar.

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 non-polar kısımları arasındaki dengeye (hidrofil-liyofil dengesi) bağlıdır. HLB skalası emülgatörlerin sudaki çözünürlüklerini karakterize eden parametredir. Hidrofil-liyofil dengesi (HLB), özellikle non-iyonik emülgatör kullanıldığında belirlenen dağıtıcı faz için uygun bir emülgatör sistemi seçiminde yararlıdır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2.Emülgatörlerin Sudaki Çözünürlükleri ve HLB Skalası (Saraç,1998.)

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

Ayrıca bir seri emülsiyonda katı madde içeriği sabit tutulursa, aynı miktar monomer daha fazla sayıda polimer partikülüne dağılacığından, bu durum partikül sayısında bir azalma ile sonuçlanır. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün zincir uzunluğu ile partikül büyüklüğü arasında da bir ilişki vardır.

Emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün etkisi iki başlık altında özetlenebilir:

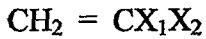
- 1) Miseller içindeki çözünürlük nedeni ile su fazına daha çok monomerin çekilmesi sağlanır. Çözünmeyen monomerin kararlı küçük damlacıklar içinde emülsiyon halinde kalması sağlanır.

- 2) 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).

Emülsiyon polimerizasyonunda genelde noniyonik ve anyonik-nonyonik emülgatörler tercih edilmektedir. Bu emülgatörlerin kullanımındaki en önemli amaç dispersitenin düşürülmesidir. Anyonik emülgatörler reaksiyonu hızlandırıcı etkiye sahiptir ve bu etki emülgatörün hidrofobik kısmının uzunluğu ile artar. Ayrıca anyonik emülgatörlerin lateks partiküllerin sayısını arttırdığı bulunmuştur. Bu etkiler emülgatör ile sulu fazda büyüyen ve negatif olarak yüklenen oligomerik vinil asetat radikalleri arasındaki iyonik etkiden kaynaklanmaktadır. Nonyonik emülgatörler polimere kararlılık ve donma-erime kararlılığı ve elektrolitlere karşı direnç verir (Erbil, 2000). Nonyonik-anyonik emülgatörlerin kullanılmasının sebebi iki tür emülgatörün ihtiyaç duyulan özelliklerinin tek bir emülgatör karışımında toplamak ve bu emülgatörlerin nihai ürünün (lateks) özellikleri üzerine olan olumlu etkilerini arttırmak olabilir.

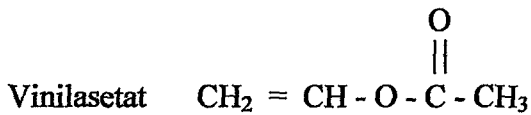
### 3.6. MONOMERLER

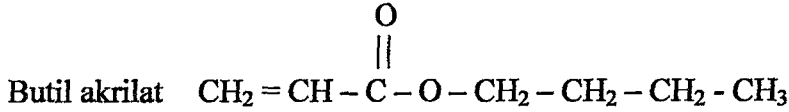
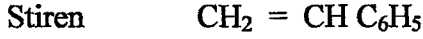
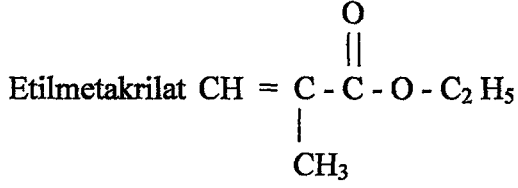
Serbest radikal mekanizması ile polimerleşme yeteneğine sahip monomerler, emülsiyon polimerizasyonu için uygun olarak tanımlanırlar. Bu amaçla monomerin doymamış, çifte bağ içeren bir yapıda olması istenir.



$\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{Çeşitli yapıdaki substitüentler.}$

Örnek;





Ancak tüm vinil monomerlerin de emülsiyon sistemi içerisinde bir serbest radikal başlatıcısı ile polimerleşmesi söz konusu değildir. Göreceli olarak elektronegatif davranan veya etilen molekülüne direkt olarak elektron çekici özellikte bir substitüent bağlı olan monomerler serbest radikal mekanizması ile kolayca polimerleşirken, polar olmayan, elektropozitif veya yapısında elektron verici grupları bulunduran monomerler katyonik başlatıcılar ile daha iyi polimerize olurlar. Çizelge 3.3'de emülsiyon sistemi içerisinde polimerize olabilen bazı monomerlerin listesi verilmiştir.

$\alpha$  - metilstiren, isopropilen asetat ve allil asetat gibi bazı monomerler emülsiyon polimerizasyon prosesi ile başarılı bir biçimde polimerleşemezler. Bunun sebebi, bu monomerlerin zincir transferlerini engelleyerek polimerizasyon reaksiyonlarında geciktirici olarak hareket etmeleridir. Büyüyen bir serbest radikal zincirinin bir monomer molekülü ile reaksiyona girerek sonlanmaya uğraması buna örnek olarak gösterilebilir.

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

Çizelge 3.3. Emülsiyon sistemi içerisinde homopolimerize veya kopolimerize olabilen monomerler

MONOMER	EMÜLGATÖR TİPİ (TERCİH EDİLEN)	BAŞLATICI SİSTEM (TERCİH EDİLEN)
Akrilonitril	A	HP, OP, PS
Butadien	ys,	RS, PS
Alkilakrilatlar	A	OP, PS
Alkilmetakrilatlar	a, n	PS
Stiren	aas, ys, , k	HP, OP, PS, RS
Vinil asetat	as, aas, kk, n	HP, OP, PS

a : anyonik emülgatörler

aas : alkilarenstülfonatlar

as : alkil sülfat veya sülfonatlar

k : katyonik emülgatörler

kk : koruyucu kolloidler

n : nonyonik emülgatörler

ys : yağ asidi sabunları

HP : Hidrojen peroksid

OP : Organik peroksid

PS : Peroksidisülfatlar

RS : Redoks sistemleri

### 3.7. KORUYUCU KOLLOİDLER

Emülsiyon polimerizasyonunda koruyucu kolloidler genelde emülsiyon partiküllerinin stabilizasyonu için kullanılır. Önceleri; 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, hidrosimetilselüloz ve karboksimetil selüloz gibi sentetik ya da yarı-sentetik polimerler koruyucu kolloid olarak kullanılmaktadır. (Enc.Polym.Sci.Tech. 1966; Lissant, 1974).

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 graflaşır. Graflaşmış bir koruyucu kolleidle üretilen bir emülsiyon polimeri; su dayanıklılığı, film oluşturma yeteneği ve film geriliminde graflaşmamış bir koruyucu kolloid içeren emülsiyon polimerlerinden daha üstün özelliklere sahiptir (Lissant, 1974). Bu nedenle emülsiyonun özellikleri üzerinde koruyucu kolloidler ve emülgatörlerin seçimi önemli rol oynar.

VAc'ın persülfatla başlatılmış emülsiyon polimerizasyonunda genellikle latekslerin stabilize edilmesi için bir koruyucu kolleide (PVOH, hidroksietilselüloz (HEC), poli(akrilik asit) vb.) ihtiyaç vardır (Barnett, 1989).

### **3.8. KULLANILAN SU**

Emülsiyon polimerizasyonunda su, emülsiyon sisteminin oluşturulmasında dağıtıcı ortam olarak görev alır. Sistem içersinde yüzey aktif madde molekülleri sulu fazda dağılırken, yine sistemin önemli bileşenlerinden olan başlatıcı da sulu fazda çözünür. Ayrıca su, proseste ısı transferini kolaylaştırır ve sistemin kolayca denetlenebilmesini sağlar.

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan suyun kalitesi önemlidir. Doğal sularda bulunan çok değerlikli metal iyonlarının, polimerizasyon reaksiyonları üzerinde oldukça kuvvetli geciktirme-önleme etkisi vardır. Bu da polimer emülsiyonlarında veya bunlardan üretilen ürünlerde topaklanmaya neden olabilir. Aşırı miktarda tek değerlikli iyonlar da misel oluşumunu ve polimer tanecikleri üzerinde stabilize edici yüzey aktif madde moleküllerinin adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkileyebilir. Bu sebeplerden dolayı emülsiyon polimerlerinin üretiminde deiyonize suyun kullanılması tavsiye edilir.

### **3.9. EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONUNA ETKİ EDEN FAKTÖRLER**

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan hammadde tüm reaksiyon aşamaları ve son ürünün özellikleri üzerinde etkilidir. Bununla beraber, aynı reçeteler buna karşılık farklı reaktör modelleri ve üretim usulleri kullanarak, farklı yürüyen reaksiyonlar ve farklı nitelikte son

ürünler elde etmek mümkündür. Emülsiyon kopolimerizasyonu da bir emülsiyon polimerizasyonu olduğu için emülsiyon polimerizasyonunu etkileyen aşağıdaki unsurların tümü emülsiyon kopolimerizasyonunu da benzer şekilde etkilemektedir.

### 3.9.1. Sıcaklık

Ekzotermik olan polimerizasyon reaksiyonlarında sıcaklık, reaksiyon hızı ve sıcaklık kontrol sistemleri üzerinde etkilidir. Bir emülsiyon polimerizasyonu prosesinde kullanılacak olan başlatıcı sistemin seçimi de yine aynı şekilde sıcaklık ile ilgilidir. Yüksek reaksiyon sıcaklığı, persülfat gibi daha az reaktif sistemlerin kullanılmasına izin verirken, soğuk polimerizasyon proseslerinde redoks sistemlere ihtiyaç duyulur. Üretimde sıcaklık değişiklikleri polimerizasyon reaksiyonlarının mutlak ve göreceli hızlarının değişmesine neden olur. Soğuk polimerizasyon proseslerinde çok daha karmaşık sıcaklık kontrol sistemlerine ihtiyaç duyulur. Bu tip sistemlerde sudan farklı çeşitli soğutucu akışkanlar kullanılır. Emülsiyon polimerizasyonunda çok yüksek sıcaklıklar istenmemektedir. Çünkü aşırı sıcaklık polimerde çapraz bağlanmaya neden olabilmektedir. Bu sıcaklıklarda polimeri oluşturan bağlar çapraz yapıda olmakta ve moleküller matriks yapı oluşturacak şekilde dizilmektedir. Bu duruma “koagülasyon” da denmektedir. Oluşan bu çapraz bağlı polimerler geri dönüşümlü olmadığı için yeniden işlenip eski konumlarına getirilemezler ve elde edilen madde istenen özelliklere sahip olamayacağı için sonuçta atıl bir ürün oluşur.

Ticari sistemlerde polimerizasyon ısısının uzaklaştırılması genellikle hız sınırlayıcı bir faktördür. Üretim reaktörlerinden ısının alınması için en çok kullanılan metot, reaktör ceketleri içersinden soğutucu akışkanlar sirküle etmektir. Geometrik olarak benzer ceketli reaktörlerde birim reaksiyon hacmine karşılık ısı transfer yüzeyi reaktör büyüklüğüne bağlı olarak düşer. Bu sebeple büyük reaktörlerde üretim hızı ısı transferi kısıtlamaları ile sınırlıdır.

Isı transfer hızı birkaç teknik ile yükseltilebilir. Bu teknikleri şöyle sıralayabiliriz;

- Reaktörün içersine levhalar ve soğutma helezonları yerleştirmek suretiyle veya sisteme dışarıdan bir ısı değiştirici ilavesiyle ısı transfer yüzeyini arttırmak.
- Geometrik olmayan reaktör hesaplamaları ile ısı transfer yüzeyi / hacim oranındaki düşmeyi azaltmak. Örneğin; ticari reaktörlerde daha yüksek, yükseklik - çap oranı ile.

- İç yüzü cam sırlı olan reaktörler yerine paslanmaz çelik reaktörler kullanarak ceketli reaktörlerde ısı transfer hızını arttırmak.
- Karıştırma ve soğutucu akış hızını arttırmak ve ceket modelini değiştirmek sureti ile daha büyük ısı transfer katsayısı elde etmek
- Düşük sıcaklıklı soğutucular kullanarak ısı transfer gücünü arttırmak.
- Soğutulmuş (veya soğuk) besleme çıkışları kullanarak sürekli veya yarı kesikli reaktörlerde hissedilir ısı etkilerini arttırmak.

Bahsedilen bu yöntemlerden bazıları tanecik topaklanması, ilave edilen maddelerin karıştırılması gibi polimerizasyonun diğer bazı yönlerini de etkileyebilir.

### 3.9.2. Basınç

Polimerizasyon proseslerinde basınç, eğer monomer(ler) gaz halinde veya düşük kaynama noktasına sahip ise önemli bir değişken olarak ele alınır. Üretim sırasında uygulanacak basınç miktarı; kullanılacak monomer(ler), reaksiyon sıcaklığı ve üretim metotlarına bağlıdır.

İki veya daha çok monomer içeren sistemlerde, kopolimerizasyon veya terpolimerizasyonda serbest monomer fazındaki kompozisyon değişimi bazı basınç değişmelerine neden olur. Monomerlerden daha yüksek buhar basıncına sahip olan, diğer monomerlere göre daha yavaş reaksiyon verdiğinde basıncın yükseldiği görülür.

Atmosfer basıncından daha yüksek basınç değerlerinde yürütülen proseslerde genellikle kompleks ve pahalı reaktör ve besleme sistemlerine ihtiyaç duyulur. Kesikli reaktör modellerinde üretim yapılırken önemli olan reaktörün çalışma basıncına dayanıklı olmasıdır. Yarı kesikli sistemlerde ise basınç daha önemli bir değişkendir. Burada basınç, monomer reaksiyon karışımı içerisindeki çözünürlüğü üzerinde etkilidir, bu da polimer kompozisyonu ve son ürün özellikleri üzerine etki eder.

### 3.9.3. pH

pH değerinin, üretilen birçok spesifik polimerin polimerizasyon hızı üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. Bununla beraber tüm polimer sistemlerine uygun, ideal bir pH aralığı yoktur.

Örneğin; vinil asetat, pH değerinin 4 ile 5 arası olduğu bir sahada hızla polimerleşirken, akrilikler alkali sahada iyi polimerize olurlar.

pH değeri, asidik veya bazik fonksiyonlu gruplar gibi kolay iyonlaşabilen gruplara sahip monomerlerin polimerizasyonunda oldukça önemli bir parametredir. pH 5'in altında, akrilik ve metakrilik asidin hidrojen peroksit veya persülfat başlatıcılar ile yürütülen kopolimerizasyonunda reaksiyon hızının hızla düştüğü görülür. Bu sebeple bir takım tamponlayıcılara ihtiyaç duyulur.

pH değerinin, polimerizasyonda kullanılan başlatıcı sistem üzerinde de oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Bu sebeple pH kullanılan başlatıcı sisteme göre denetlenmelidir. Ayrıca hidrolize yatkın herhangi bir monomer ile polimerizasyon için uygun pH aralığının seçimi önemlidir. Örneğin akrilik esterler nötral veya asidik pH'da hidrolize dirençli iken, alkali ortamda oda sıcaklığında bile kolaylıkla sabunlaşabilmektedirler.

#### **3.9.4. Karıştırma ve Karıştırma Hızı**

Karıştırma işleminde amaç, ilave edilen hammaddelerin karıştırmanın yanında polimerizasyon süresince açığa çıkan ısının, içinden soğutucu akışkan sirküle edilen reaktör ceketi ve helezonlar ile uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktır. Karıştırma sırasında akışkan karışım içersinde meydana gelen ufak düzeyde türbülans emülsiyonlaştırma ve karıştırmayı geliştirir. Bu sebeple her sistem için farklılık gösteren ince bir düzgün akış-türbülanslı akış dengesine ihtiyaç duyulur.

Kesikli reaktörlerde karıştırıcılar değişken devirlidir. Bu tip reaktörlerde emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilirken, polimerizasyonun başlangıcında düşük devirli bir karıştırma gerekir. Zira başlangıçta çekirdek polimer oluşur. Çekirdek polimerlerin birbirleri ile sonlanarak polimerizasyonu engellememesi için karıştırıcının devri düşük tutulur. Genellikle bu karıştırıcı devri 20-40 devir/dakika'dır. Çekirdek polimerizasyon gerçekleştikten sonra ise reaksiyonun ekzotermik olması sebebi ile ısının kolaylıkla ortamdaki uzaklaştırılabilmesi için bu aşamada karıştırıcı hızının artırılması gerekir. Genellikle karıştırıcının devri 40-80 devir/dakika'dır. Bununla beraber ön-emülsiyonlaştırma tankının bulunduğu sistemlerde, polimerizasyonun gerçekleştiği reaktörde karıştırma işlemi sadece dispersiyonu muhafaza etmek ve ısı transferini kolaylaştırmak için gereklidir. Reaktöre

beslenen, başlatıcı sistem bileşenleri, emülsiyonlaştırıcı ve monomer akışlarının iyice karıştırılmış olması özellikle önemlidir. Konsantre besleme akışları birçok lateks sisteminde topaklanmaya neden olur. Bu sebeple bahsedilen besleme akışlarının seyreltilmesi ve hızlıca reaktör içerisindeki karışıma ilave edilmesi gerekir. Ayrıca karışım içerisinde emülgatör konsantrasyonunun yüksek olduğu yerel bölgelerin bulunması arzulanmayan yeni tanecik çekirdeklenmelerine neden olur. Bununla beraber uygun bir monomer dispersiyonu polimer / monomer taneciklerinin içerisine kütle transferini kolaylaştırır.



## BÖLÜM 4. VİNİL ASETAT VE BUTİLAKRİLAT'IN EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU

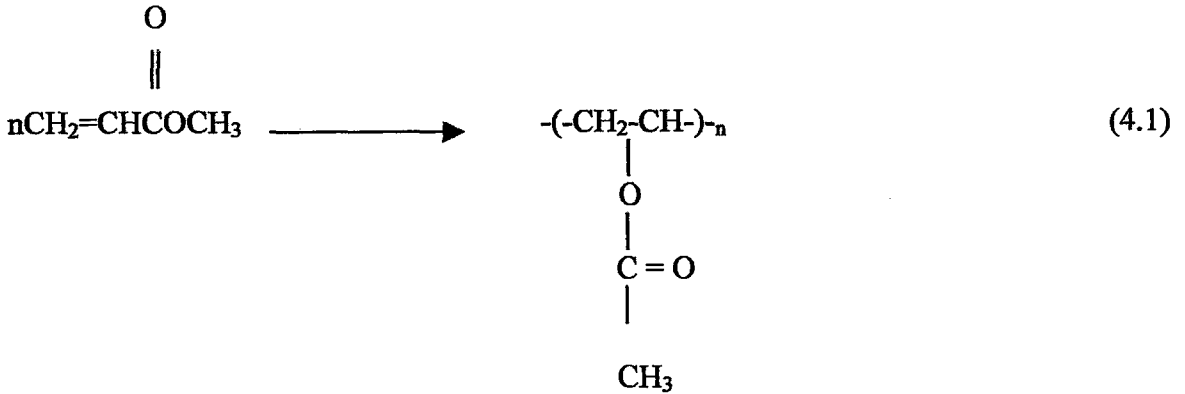
### 4.1. VİNİL ASETAT MONOMER

Vinil asetat (VAc);  $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$  formülünde, renksiz, hoş fakat keskin ve tahriş edici kokulu bir sıvıdır. Monomer olarak; poli(vinil asetat) (PVAc) ve VAc kopolimerleri non-woven bağlayıcılar, su bazlı boyalarda ve yapıştırıcılarda kullanılır.

#### 4.1.1. Vinil Asetatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Kullanım Alanları

PVAc'ın yapıştırıcı olarak ana kullanım alanları paketlenme-ambalaj ve ahşap yapıştırımadır. PVAc'ın emülsiyon formu, özellikle yapıştırıcılar için uygundur. PVAc ayrıca PVOH ve PVAc reçineleri için öncü olarak katkı sağlar. VAc ayrıca ikincil bileşen olarak vinil klorid ve etilen ile ticari polimer formunda kopolimerleşir. VAc akrilik fiber yapımı için ise, akrilonitrille kopolimerleştirilir.

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. VAc kütle (bulk), süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilebilir ve temel sonlanma basamağı orantısız sonlanmadır.

VAc'ın birçok fiziksel özelliği ölçülmüştür. Bunlardan en önemli olanlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 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	-
Spesifik Yoğunluk (20/20)	0,9338	0,9342	-
Kırılma İndisi (n <sub>p</sub> )	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	-
Buhar Basıncı (20°C de)	-	92 mmHg	12kPa
Yüzey gerilimi (dyne/cm)	-	25,5 (20°C)	-
T <sub>g</sub> (homopolimer için, 0°C)	-	29-31	33
Polimerizasyon Isısı (kcal/mol)	21,3	21+ 0,5	21,28
İnhibitör İçeriği (ppm)	-	-	3-20

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

## 4.2. BÜTİL AKRİLAT MONOMERİ

Kimyasal formülü CH<sub>2</sub>CHOCOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> olan bütül akrilat (BuA) berrak, renksiz bir sıvıdır ve meyvamsı bir kokuya sahiptir. Birçok organik çözücüyle karışabilir bir malzemedir.

### 4.2.1. Bütül Akrilatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Kullanım Alanları

BuA, toksik potansiyele sahiptir. Çalışma odalarının havalandırılması özellikle önem arz eden bir konudur. Sekiz saatlik zamandaki ortalama ağırlığa bağlı olarak önerilen endüstriyel hijyen muamelesi limiti 5 ppm'dir. Çok küçük miktarlarda bütül akrilatın ağız yoluyla vücuda karışması bile zararlı etkilere neden olur ve bu madde deri üzerinde tahriş edici etkiye sahiptir. Bu yüzden deri ile temas etmesinden kaçınılmalıdır.

BuA monomeri homopolimer ve kopolimer üretmek için kullanılmaktadır. BuA kopolimerizasyona girebilen monomerler akrilik asit ve bunların tuzları, amidleri, esterleri, metakrilat, akrilonitril, maleat, vinil asetat, bütadien, doymamış poliesterler, vinil klorür ve kuruyan yağlardır. BuA ayrıca reaksiyonlarda birçok organik ve anorganik bileşikle katılma reaksiyonu vermektedir.

BuA blok polimerizasyon, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi klasik tekniklerle polimerleşebilir. Kural olarak, polimerizasyondan önce inhibitörün uzaklaştırılması gerekli değildir. Eğer gerekirse, fazla miktarda katalizör kullanılarak inhibitörün etkisi giderilebilir. Ön polimerizasyonu önlemek için, BuA inhibitör varlığında saklanmalıdır. Eğer, güneş ışığından uygun bir şekilde korunursa ortalama oda sıcaklığında yaklaşık 1 yıl saklanması mümkündür. Paslanmaz çelik, alüminyum ve cam borulu tanklar BuA saklanması için en uygun olanlardır[1].

BuA akrilik esterler grubunun bir üyesidir. Akrilik esterlerin emülsiyon homopolimerleri iç ve dış kaplamalarda; derilerin, kağıt ve tekstil ürünlerinin bağlanmasında; PVC plastifikatörleri, yer cilası ve yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır.

Akrilik monomerler çok geniş oranda vinil asetat ve stiren ile kopolimer verebilirler ve son özellikleri bu değere bağlı olarak değişir. Bu özellikler arasında camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), minimum film oluşum sıcaklığı, çözünürlük ve biçim (morfolojik) özellikleri sayılabilir. BuA'nın fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2 BuA'nın fiziksel özellikleri

Özellik	Lovell – Aasser *	BASF
Kaynama Noktası (°C)	147,4	148
Donma Noktası (°C)	-	-64
Spesifik Yoğunluk (25 °C de $g/cm^3$ )	0,894	0,898
Kırılma İndisi ( $n_p$ )	1,4160	1,4150
Viskozite (cP)	0,81	0,75
Çözünürlük (25°C de, suda, %ağ.)	0,2	0,2
$T_g$ (homopolimer için)	-54	-

\* Tüm değerler 25°C için verilmiştir.

Bunların yanında BuA çok iyi ölçüde anlık yapışma (tack), oldukça düşük germe direnci ve yüksek uzama gösteren ve çok az miktarda su absorplayan bir monomerdır.

### 4.3 VİNİL ASETAT VE BUTİL AKRİLAT EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU

#### 4.3.1. Genel Bilgi

PVAc latekslerinin özellikleri diğer monomerler ile kopolimerizasyon yoluyla geliştirilmektedir. Endüstriyel önemi olan kopolimerlerden biri de vinil asetat ve butil akrilat (VAc-co-BuA) kopolimer lateksidir. Bu lateks tipi mimari kaplama pazarında oldukça geniş bir şekilde kullanılmaktadır ve bu yüzden bunların kütle özellikleri ve reolojik özellikleri önemlidir (Lovell vd., 1997).

Vinil asetat ve butil akrilat'ın ilk kopolimerizasyonu Chujo, Harada, Tokuhara ve Tanaka tarafından 1969 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu kopolimerizasyon sırasında noniyonik emülgatör ve hidroliz derecesi %88 olan polivinil alkol kullanılmıştır. Bu çalışmada heterojenlik değerleri monomer ekleme yolunun değişimi ile çok fazla farklılaşma göstermiştir. Devamlı komonomer ekleme metodu neredeyse homojen kopolimerlerin oluşmasını sağlarken, diğer komonomer ekleme metotları (kesikli-yarı kesikli) daha heterojen yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Eğer bütün komonomerler ilk başta reaksiyona sokulursa kopolimer oldukça heterojen olmaktadır. Kopolimerin homojenliğinin sertlik ve yapışma özelliklerine oldukça etki ettiği, homojenlik arttıkça sertlik azalmakta olduğu bulunmuştur.

Misra, Pichot, El-Aasser ve Vanderhoff 1979'da VAc ve BuA kopolimerleri hazırlamışlar ve bunların film özelliklerini incelemişlerdir (Erbil, 2000).

Makgawinata VAc-co-BuA kopolimer latekslerinin hazırlanışını incelemiştir. En önemli bulgusu, monomer karışımının besleme hızının oranının lateksin son özelliklerin üzerinde bir etkisi olduğudur. VAc'in reaktivite oranı 0,04 ve BuA'nın reaktivite oranı 5,50 olması dolayısıyla bu durum beklenmektedir. Lateksin heterojenliği yarı-kesikli polimerizasyonda, kesikli polimerizasyondan daha iyi bir şekilde kontrol edilmektedir. Partikül boyutu ve dağılımı, komonomer bileşimi ve besleme yoluyla çeşitlenmektedir, BuA'ya zengin

kopolimerlerde en küçük partikül boyutu elde edilmektedir. Yarı kesikli polimerizasyon sisteminde kesikli polimerizasyon sisteminden daha küçük partikül boyutuna ulaşılmıştır. Donescu ve Fusulan yarı kesikli sistem kullanarak dibütül maleat ile VAc'ı kopolimerleştirmiştir. Bu çalışmada komonomerin artırılması ile partikül boyutunda azalma olduğu da belirtilmiştir. Hem Makgawinata hem de Donescu daha fazla hidrofobik olan komonomerin partikül boyutunda azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir. Şu halde, BuA kullanılmasıyla lateksin partikül boyutunun düşmesi beklenmektedir. Yüzey aktif maddenin yüzey üzerinde daha kolay adsorplanması nedeniyle daha güçlü kararlılık için hidrofobikliğin artması istenebilir.

VAc ve BuA kopolimerlerinde BuA hidrofobik grupları, VAc ise hidrofilik grupları oluşturmaktadır. Reaktiflik oranları karşılaştırıldığında ilk önce BuA polimerleşir ve BuA üzerine VAc polimerleşerek son ürün oluşur. Böylece hidrofobik bir merkez ve hidrofilik bir kabuk bölgesinin oluşması beklenmektedir. Bölüm 4.2.2.'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi "çekirdek kabuk modeli" özellikle reaktiflikleri birbirinden çok farklı olan VAc-BuA gibi monomerlerin emülsiyon kopolimerizasyonu için oldukça önemlidir.

Yukarıda belirtilen daha yumuşak monomerlerin kopolimerizasyonu polimerlere dayanıklılık kazandırmaktadır, fakat bu monomerlerin yüksek konsantrasyonu sistemin yapışmasını (tack) artırır. Bu yüzden üçüncü bir monomerin katılması mümkündür.

Emülsiyon polimer sistemlerinin modellenmesi sırasında kritik parametre sadece reaktiflik oranı değil, monomerin suda çözünürlüğüdür. Monomerlerin farklı fazlarda dağılması bölgesel monomer konsantrasyonlarını değiştirir ve bu son ürünün bileşimine etki eder (Lovell vd.,1997).

VAc ve BuA kopolimerizasyonu sırasında kullanılacak suyun büyük önem vardır. Doğal suyun içindeki polivalent katyonlar polimerizasyonu engelleyici bir etki yapabilir ve sonuçta topaklanma oluşabilir, bu nedenle VAc ve BuA kopolimerizasyonunda hem deiyonize, hem de yumuşatılmış su kullanılmalıdır (Erbil, 2000).

Yukarıda belirtildiği gibi kopolimerin homojenliği besleme metodu ile önemli miktarda değişmektedir. Bunun yanında El-Aasser, Makgawinata, Vanderhoff ve Pichot VAc-co-BuA kesikli polimerizasyon sistemlerinde molekül ağırlığı dağılımının az bir oranda BuA içeriğine bağlı olduğunu vurgulamıştır.

Lateks partikül yüzeyindeki fonksiyonlu gruplar; (i)sülfat ve hidroksil grupları olarak başlatıcı parçaları, (ii) PVAc zincirinin verdiği hidroksil grupları, (iii) BuA zincirinin verdiği karboksilik asit gruplarıdır. Yarı kesikli latekslerde karboksilik ve sülfat asitli gruplarının toplam yüzey konsantrasyonları kesikli sistemlerden daha fazladır ve kopolimer bileşimine daha bağlıdır.

#### 4.3.2. Çeşitli Başlatıcıların Kullanıldığı Emülsiyon Kopolimerizasyonu

VAc'ın emülsiyon kopolimerizasyonunun çok kompleks bir proses olduğu uzun süredir bilinmektedir (Furuta, 1974; El-Aasser,1981; Chern,1987).

VAc ve BuA emülsiyon kopolimerizasyonunda suda veya yağda çözünebilen *başlatıcıların* kullanılması mümkündür. Suda çözünen başlatıcılardan daha çok amonyum persülfat (APS) seçilir (Lazaridis vd., 2001). Bunun nedeni emülsiyonu stabilize edici etkisidir. Potasyum persülfat (PPS) ve APS endüstriyel ve akademik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

VAc ve BuA'ın persülfatla başlatılan kopolimerizasyonunda sülfat anyonu ve hidroksil serbest radikalleri peroksidisülfatın bozunmasıyla üretilir ve çözülmüş monomerle reaksiyona girerek sulu fazda polimerizasyonu başlatır (Netschey, 1969; Warson 1983).

*Dönüşüm* gravimetrik (Hayashi,1976; Dittman-McBain 1989; Urquiola, 1992) ve toplam katı madde metodu (Furuta, 1974) ile belirlenir. Dönüşüm (%) arttıkça partikül çapı ve partikül sayısı artar.

Artan % dönüşümle, molekül ağırlığında artış olur (Friis,1974; Dude, 1995). *Lateks viskozitesindeki* değişim polimerizasyon şartlarına bağlıdır. Genelde viskozite, polimerizasyon sıcaklığı ile artar.

Kopolimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları ( $M_v$ ) 25°C de viskozimetrik yöntemle aseton kullanılarak, Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülür. Genel yöntemler olarak ozmometre ( $M_n$ ) ve ışık saçılması ( $M_w$ ) da kullanılabilir (Erbil, 2000). Ultrasantifritaj ve ışık saçılması yöntemleri ile ( $M_z$ ) ve GPC ile  $M_n$ ,  $M_w$  ve HI bulunabilmektedir. GPC ile THF çözücülerini ve polistiren standardı kullanılarak molekül ağırlıkları ve dağılımları hesaplanmaktadır (Erbil, 2000).

Molekül ağırlığı; reaksiyon süresi gibi kullanılan emülgatör miktarına da bağlıdır. (Bataille, 1990). Yüksek emülgatör konsantrasyonlarında yüksek  $M_w$  elde edilir, fakat düşük  $M_n$  gözlenir (Dittman-McBain, 1989). Ayrıca monomer konsantrasyonunun azalmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır ve molekül ağırlığı dağılımı genişler (Netschey, 1973).

Kopolimer lateksleri için partikül boyutu ve partikül boyut dağılımı elektron mikroskobu, ışık saçılması, sabun titrasyonu, bulanıklık ve size exclusion cromotography (SEC) yöntemleriyle belirlenebilir (Erbil, 2000).

### 4.3.3. Çekirdek-Kabuk (Core-Shell) Modeli

Latekslerde arzu edilen yapılardan biri, önceden oluşmuş polimer molekülü üzerine ikinci monomerin birleşmesiyle oluşan “çekirdek-kabuk polimerleri”dir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla dönüşüm prosesi kullanılarak çekirdek-kabuk lateksleri üretilmektedir (Erbil H.Y, 2000). Sert çekirdek-yumuşak kabuk ve yumuşak çekirdek-sert kabuk olmak üzere iki tip çekirdek kabuk kopolimeri mevcuttur (Vanderhoff, 1985).

“Ters çekirdek-kabuk prosesi olarak” adlandırılan prosesde ise ikinci monomer daha önceden oluşmuş polimer üzerinde polimerleşir, fakat çekirdek kabuk polimerlerinin çekirdek kısımlarını oluşturur. Hem çekirdek kabuk hem de ters çekirdek kabuk üretiminde polimerin son biçimi sistemin serbest enerjisindeki değişim ile oluşmaktadır:

$$\Delta G = \sum \gamma_i A_i - \gamma_0 A_0$$

$A_0$  : başlangıç polimeri için: suyun yüzeyler arası bölgesi

$\gamma_0$  : birleşmiş yüzeyler arası enerji

$A_i$  : i'nci yeni yüzey arası bölge

$\gamma_i$  : ilgili yüzeyler arası enerji,

bu sistemde  $T_g$  ve molar kütle ihmal edilmiştir.

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

Çekirdek kabuk latekslerinin gelişimi için önemli araştırmalar gerçekleştirilirken, çok azında VAc ve komonomerleri kullanılmıştır. Bu bölümdeki problemler VAc'ın suda var olan çözünürlüğü ve çok düşük  $T_g$  sinden kaynaklanmaktadır. BuA gibi monomerler ile karşılaştırıldığında VAc'ın daha yüksek su çözünürlüğü PVAc'ın lateks partiküllerinin yüzeyine göç etmesine neden olur. Birçok monomerin pratik polimerizasyon sıcaklığından daha düşük  $T_g$  değerine sahip olması sebebiyle PVAc, termodinamik olarak en uygun pozisyonda göç edebilir. Bunun yanında Vandezande ve Rudin ters çekirdek kabuk prosesi kullanarak VAc merkezli çekirdek vinil-akrilik (kabuk) latekslerinin üretildiği bir metot açıklamışlardır. Bu metot polimerleşebilen yüzey aktif maddeler kullanılarak VAc/BuA kopolimer latekslerinin yapımını içermektedir. VAc monomeri sonra hidrofobik noniyonik başlatıcı kullanılarak lateks partikülü varlığında polimerleştirilir (Lovell vd., 1997).

VAc-BuA kopolimerizasyonunda VAc'ın suda çözünürlüğü çok yüksek olduğu için polimerizasyonun başlangıç aşamasının su fazında başladığı kabul edilmektedir. (Erbil, 1995). Bu sistemde, oligomerik radikallerin çökmesi belli bir seviyeyi geçene kadar sıvı fazda oluşan radikaller monomer katar. Çöken oligomerik radikaller ana partiküller haline gelmek adına emülgatör ve monomer adsorplayan küresel partiküller oluşturur. Bu sistemde emülgatör sıvı fazda partiküllerin kararlılığını sağlamaktadır. Diğer yandan, suda çözünürlüğü daha düşük olan BuA monomerleri şişen monomer miselleri içersinde polimerizasyona katılır. Bu sistemde sıvı fazda oluşan radikaller şişen misellere girer ve monomer-şişen polimer partikülleri oluşturmak için polimerizasyona katılır. Her 100-1000 miselden yalnızca biri bir radikal yakalar ve polimer partikülü oluşur, ve diğer komşu miseller monomerlerini vererek polimer partiküllerini oluşturur (Erbil, 1996).

Çekirdek-kabuk kopolimerleri "ince tabaka kromatografisi (TLC)" ve geçirgen elektron mikroskopisi (TEM) ile karakterize edilebilir. (VanderHoff, 1985).

## 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.

**Bütül Akrilat (BuA)** 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.

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

**Potasyum Persülfat (PPS)** : Merck ürünü olan  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , deneylerde başlatıcı olarak herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanıldı.

**Amol:** Molekül ağırlığı dağılımını daraltmak ve emülsiyon kararlılığını sağlamak amacıyla kullanılan özel hazırlanmış bir koruyucu kolloiddir. Amol'ün hazırlanışı aşağıda verilmiştir.

*Amol Bileşimi (kütlece) :*

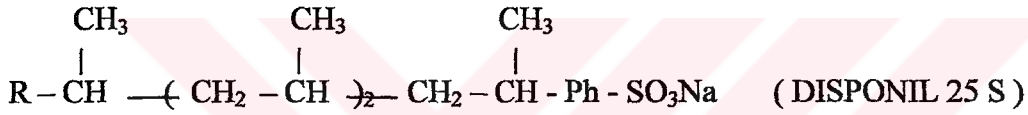
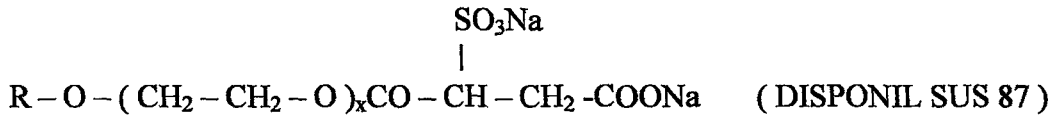
Su:	30,60
Metil Etil Hidroksikinon (1):	0,02
Akrilamid:	41,76
Formaldehit:	24,49
NaOH:	1,56
$\text{H}_2\text{SO}_4$ :	1,46
Metil Etil Hidroksikinon (2):	0,11
	<hr/>
	100.00 g

**Hazırlanışı:** Su, metil etil hidroksi kinon (1) ilave edilir ve 60'ye ısıtılır. Akrilat ilave edilerek çözünmesi sağlanır, çözünme tamamlandıktan sonra çözelti 20-30°C 'ye soğutulur. Formaldehit eklendikten sonra pH kontrol edilir. pH'ın 2,5-3,5 olması arzu edilmektedir. 20-30 °C de NaOH çözeltisinin %95'i ilave edilir ve sıcaklık 35-40 °C ye kendiliğinden yükselir. pH kontrol edilir, pH < 10.5 ise kalan NaOH çözeltisi eklenir. Elde edilen çözelti 1 saat

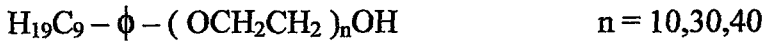
karıştırılır, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH: 5,5-6 ya ayarlanır, 15 dakika karıştırılır ve metil etil hidroksikinin (2) ilave edilerek 10 dakika kadar daha karıştırılır, pH kontrol edilir.

**Sodyum Bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>)** : Merck ürünü olan NaHCO<sub>3</sub>, deneylerde polimerizasyon çözeltisinin pH'ını ayarlamak için (pH=4-5), herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**Anyonik Emülgatörler** : Henkel Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş. ürünü olan Disponil 25 S (alkil aril poliglikol eter sodyum tuzu, SDBS) ve Disponil Sus 87 (poliglikol eter esaslı sulfosüksinat disodyum tuzu) anyonik emülgatörleri kullanılmıştır.



**Nonilfenol Etoksilatlar (NP)**: Türk Henkel Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş. ürünü olan non-iyonik emülgatörler Boysan A.Ş. 'den sağlanmıştır. NP'ler etoksilasyon sayısı 10 ile 40 arasında değişen bir seri olarak, hiçbir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanıldı.



**Su** : Tüm polimerizasyon reaksiyonlarında deiyonize su 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:** Hassasiyeti 1°C olan MLW U2 C marka termostat ile reaktöre sıcak-soğuk su giriş-çıkışı ve sirkülasyonu sağlandı. Bu şekilde hem ısıtma hem de aşırı ısınma sonrası soğuk su girişiyle reaktörün soğutulması gerçekleştirildi.

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

### **Viskozimetreler:**

a) **Brookfield Viskozimetresi :**Elde edilen latekslerin orijinal viskozitelerinin belirlenmesinde programlanabilir DV-II model bir Brookfield viskozimetre ve 4 numaralı spindl ile ölçümler yapıldı.

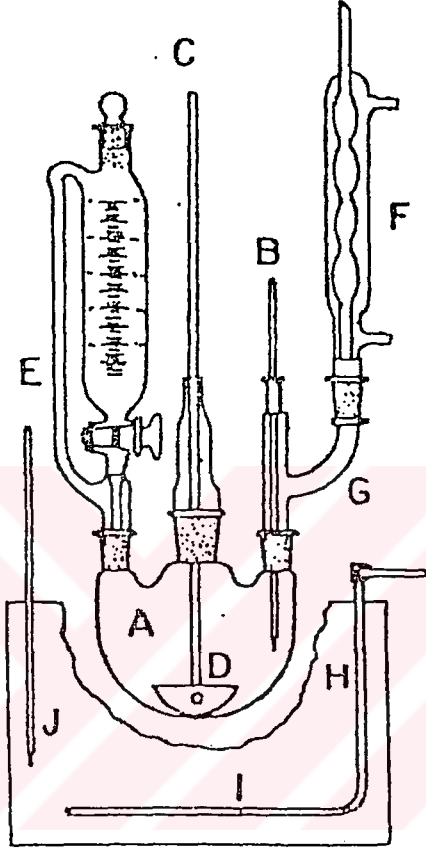
b) **Ubbelohde Viskozimetresi:** Elde edilen latekslerin molekül ağırlıkları viskozite ortalamalarının hesaplanmasında, 25 ±0,1°C'de saf aseton için 18,6 s akış süreli Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı.

**Etüv :** Katı madde tayinlerinde latekslerin kurutulması için 20-250°C (±2 °C) aralığında çalışan Heraeus marka etüv kullanıldı.

**Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC):** Kopolimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması, molekül ağırlığı ağırlık ortalaması, molekül ağırlığı dağılımları ve polidispersitelerinin belirlenmesi için refraktif indeks dedektörlü 3 adet polistiren standardı ile kalibre edilmiş 3 adet Waters silikajel kolondan (HR 4, HR 3 ve HR 2) oluşan Agilent model 1100 tip GPC kullanıldı. Seyreltici olarak 30 °C'de 0,3 ml/dak. Akış hızında THF kullanıldı.

### **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 5.1).



- |   |                          |   |                     |
|---|--------------------------|---|---------------------|
| A | 3- Girişli Reaktör       | F | Geri Soğutucu       |
| B | Termometre               | G | Adaptör             |
| C | Mekanik Karıştırıcı Mili | H | Termostatlı Isıtıcı |
| D | Teflon Karıştırıcı       | I | Daldırma Isıtıcı    |
| E | Damlatma Hunisi          | J | Banyo Termometresi  |

Şekil 5.1. Deney Düzenegi

- 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.

## 5.4. DENEYİN YAPILIŞI

### 5.4.1. Latekslerin Sentezi

Bu çalışmada; iki termal başlatıcı (APS, PPS) ve farklı emülgatörler kullanılarak sentezlenen kopolimer latekslerin fizikokimyasal özellikleri üzerine bu değişkenlerin etkileri incelendi. Çalışmalarda anyonik, non-iyonik ve anyonik+non-iyonik olmak üzere üç tür emülgatör kullanıldı. Non-iyonik ve anyonik+non-iyonik emülgatörler ile elde edilen kopolimer latekslerin özelliklerinin incelenmesi artan etoksilasyon sayısı ile yapıldı. Latekslerin sentezinde, VAc, BuA, Amol, NaHCO<sub>3</sub> deiyonize su, APS veya PPS, her bir polimerizasyonda ayrı bir emülgatör (SDBS, Disponil Sus 87, SDBS+NP 10, SDBS+NP 10+30, SDBS+NP 30, SDBS+NP 40, NP 10, NP 10+30, NP 30, NP 40) kullanıldı. Sentezlenen VAc ve BuA kopolimerlerinin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi Brookfield viskozitesi, molekül ağırlıkları ( $M_v$ ,  $M_n$ ,  $M_w$ ), molekül ağırlığı dağılımları (HI) ölçülerek gerçekleştirildi.

Denemelerde kullanılan emülsiyon reçetesine bir örnek Çizelge 5.1 de verilmiştir.

Çizelge 5.1. VAc ve BuA'ın Emülsiyon Kopolimerizasyonu İçin Örnek Reçete

% Ağırlık	
VAc	37,15
BuA	6,56
Amol	1,88
Noniyonik Emülgatör	3,69
APS	0,24
NaHCO <sub>3</sub>	0,12
Deiyonize su	50,36
<b>Toplam</b>	<b>100,00 g</b>

Latekslerin sentezi için uygulanan polimerizasyon işlemi aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Deneme öncesi termostat 70-75°C ye ayarlanarak reaktör içindeki sıcaklığın 70°C olması sağlandı (termostat sıcaklığı ile reaktör içindeki sıcaklık arasında yaklaşık olarak 4-5°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 30 dakika ısıtıldı ve sürekli sirkülasyon sağlandı.
- Reaksiyon başlamadan önce reaktöre; VAc, BuA, amol, toplam emülgatörün bir kısmı (2/3) ve suyun bir kısmı (117 ml) bir beherde ön emülsiyon oluşturmak için mekanik karıştırıcı kullanılarak 200 rpm hızda 30 dak. karıştırıldı. Reaksiyon öncesi yapılan bu işlemde amaç, hem emülgatörün tamamının çözünmesi hem de reaksiyona girecek olan monomerlerin iyi bir şekilde emülsiyon oluşturulmasını sağlamaktır. Hazırlanan bu karışım damlatma hunisine aktarıldı ve damlatma hunisi reaktöre yerleştirildi.
- Reaksiyona başlarken reaktöre emülgatörün geri kalan kısmı (1/3), suyun geri kalan kısmı (117 ml) ve NaHCO<sub>3</sub> eklenerek iyice karıştırıldı. Termostatlı su banyosu devreye sokularak emülgatörün (katı olduğu zaman) çözünmesi sağlandı.
- Reaktör ceketinin dışı, çevreye olan ısı transferini azaltmak ve minimum seviyeye indirmek için izole edildi.

- 70°C ye ısıtılan reaktördeki çözelti en az 10 dakika bu sıcaklıkta tutuldu.
- Reaktöre konulan emülgatörün tamamı çözüldükten sonra 0,12 g APS, 3 g su içinde çözülüp ilave edildi.
- İlk başlatıcının ilavesinden sonra, toplam monomer kütlelerinin %10 u 30 dakikada bitecek şekilde 70-72°C de verildi.
- Ön monomer ilavesinden sonra 0,2 g APS 3 g su içinde çözülüp verildi. Bu arada sıcaklık, kendiliğinden 70-74°C ye çıktı ve reaktör bileşimi bu sıcaklıkta sabit tutuldu.
- Reaksiyonun daha da hızlanıp sıcaklığın aşırı yükselmeye başladığı durumda ( $t \geq 76^\circ\text{C}$ ), reaktör ceketinden kontrollü olarak soğuk su geçirilerek sıcaklığın aynı değerde , genellikle ( $71.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ ), kalması sağlandı.
- Damlatma hunisindeki VAc ve BuA emülsiyonu, ortalama olarak 2,5 saatte verildi. Monomer karışımının ilavesi sırasında, gerektiğinde *yedirme* (monomer ilavesinin kesilerek biriken VAc ve BuA'ın emülsiyona karıştırılması) yapıldı.
- Emülsiyon ilavesi bittiğinde, 0,28 g APS 3 ml su içinde çözülüp eklendi, sıcaklık 78-79°C ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta en az 40 dakika tutuldu. Bu işlemde amaç, kopolimerizasyonda dönüşümün %100 olmasını sağlamaktır.
- Elde edilen lateks 30°C ye soğutuldu. Soğutma sırasında, reaktör ceketine 5 dakika ara ile soğuk su verilerek lateksin yavaş soğuması sağlanarak kaymak oluşumu önlenmiştir.
- Polimerizasyon sonucu elde edilen süt görünümlü lateks reaksiyonun bitiminde derhal cam şişeye boşaltılarak buharlaşma olması ve bu şekilde katı madde değişimi engellendi.

#### 5.4.2. Latekslerin Karakterizasyonu

##### 5.4.2.1. Latekslerin Viskozitelerinin Belirlenmesi

Orjinal latekslerin viskoziteleri, programlanabilir DV-II model Brookfield viskozimetresi ile 4 numara spindl kullanılarak 22,4°C'de ölçüldü. Ölçüm sırasında, her lateks en az 2 dakikalık bir karıştırma yapıldıktan sonra cihazın dijital göstergesinden cP olarak okundu.

#### 5.4.2.2. Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi

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

Darası belirlenmiş, alüminyum folyodan yapılmış küçük kaplar içersine, yaklaşık 1 g lateks mümkün olduğunca buharlaşma olmadan hassas terazide tartılarak konuldu ( $m_1$ ).

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

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

#### 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 Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi

Elde edilen latekslerin molekül ağırlıkları iki farklı yöntem ile bulundu.

#### 5.4.2.4.1. İntrensik Viskozite İle ( $M_v$ )

Polimerlerin linear, graft ve iç içe geçmiş ağ yapılı fraksiyonları ekstraksiyon yöntemi ile ayrılmadan direkt olarak aseton çözeltisinde tamamen çözülerek değişik konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı. Polimerlerin molekül ağırlıkları ortalamalarının hesaplanması için; Mark-Houwink eşitliği ve 25 °C'de aseton çözücüsü için  $K= 6,85 \times 10^{-5}$  (dl/g) ve  $a=0,75$  değerleri kullanıldı (Erbil, 1995).  $25 \pm 0,1$  °C'deki sabit sıcaklık banyosunda bulunan Ubbelohde viskozimetresi ile değişik konsantrasyonlarda seyreltilen kopolimer çözeltilerinin akış süreleri bulundu. Her çözelti için akış süreleri en az 3 kez tekrarlandı ve kendini tekrarlayan sonuçlar alındı.

Bulunan akış süreleri yardımıyla çözeltilerin spesifik viskoziteleri hesaplanarak spesifik viskozite-konsantrasyon grafikleri çizildi ve çizilen grafiklerden her bir lateksin intrinsk viskozitesi hesaplandı.

#### 5.4.2.4.2. GPC İle ( $M_n$ , $M_w$ )

Daha önceden cam plakalara çekilmiş olan lateks filmlerinin THF (ultra saf) çözeltisindeki % 1'lik çözeltileri hazırlandı ve elde edilen sonuçlar değerlendirildi.

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. FARKLI EMÜLGATÖRLERİN VİSKOZİTEYE ETKİSİ

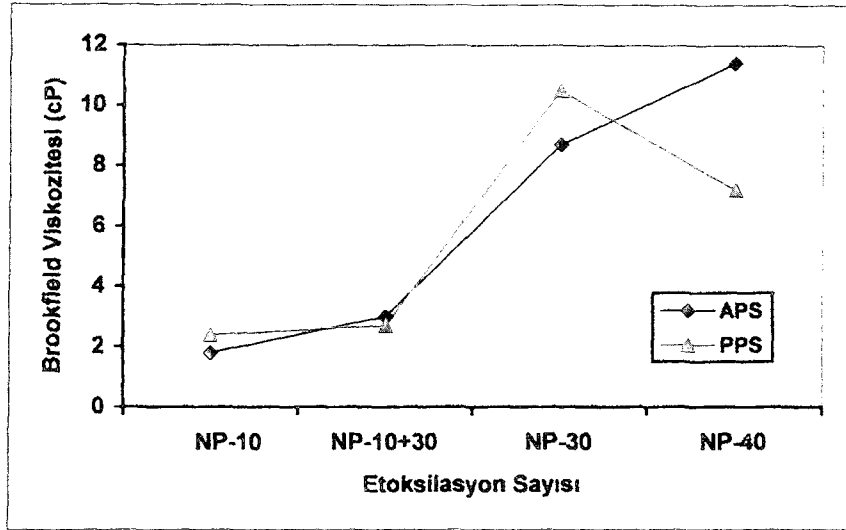
Noniyonik ve anyonik+noniyonik emülgatörlerin kullanıldığı çalışmalarda bu emülgatörlerin kopolimer viskoziteleri üzerine etkileri; sonuçlar hem iki farklı termal başlatıcıya hem de emülgatördeki artan etoksilasyon sayısına bağlı olarak belirlendi. Anyonik emülgatörlerin kullanıldığı çalışmalarda bu emülgatörlerin kopolimer viskoziteleri üzerine etkileri; sonuçlar hem iki farklı termal başlatıcıya hem de emülgatörün yapısındaki sodyum sayısına göre yorumlandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 6.1, Grafik 6.1 ve Grafik 6.2 de verildi.

Çizelge 6.1. Latekslerin Brookfield Viskoziteleri (cP)

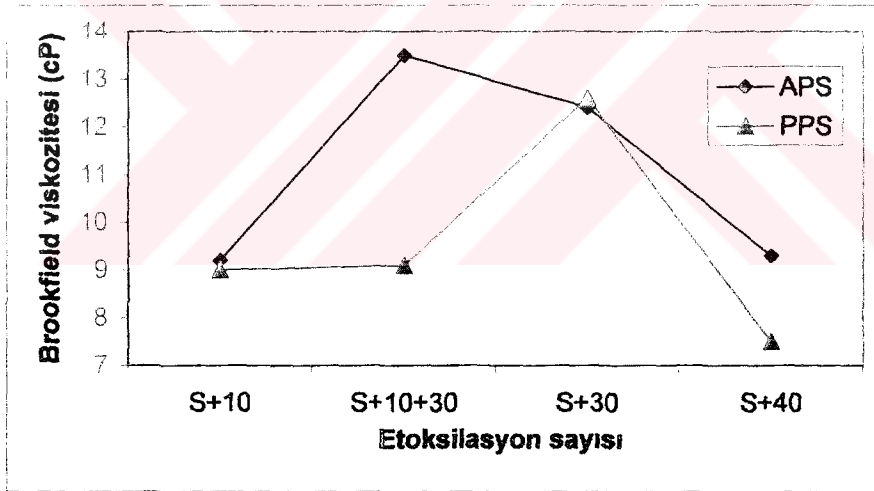
	Emülgatör Türü	APS	PPS
NP-10	Non-iyonik	1,80	2,40
NP- 10+30		3,00	2,70
NP-30		8,70	10,50
NP-40		11,40	7,20
SDBS	Anyonik	5,50	2,40
DİSPONİL SUS 87		6,90	2,40
SDBS+NP-10	Non-iyonik+Anyonik	9,20	9,00
SDBS+NP-10+30		13,50	9,10
SDBS+NP-30		12,40	12,60
SDBS+NP-40		9,30	7,50

Buna göre; üç farklı grup emülgatör kullanıldığında etoksilasyon sayısının artışı ile viskozitenin her iki başlatıcı için de arttığı belirlendi. Noniyonik emülgatörler varlığında PPS için APS den daha yüksek viskozite değerleri bulundu. Buna karşılık anyonik ve noniyonik+anyonik emülgatörler ve APS kullanılarak elde edilen kopolimer latekslerin viskoziteleri PPS ile başlatılan kopolimerlerin viskozitelerinden biraz daha yüksek bulundu. VAc-ko-BuA latekslerinin viskozitelerindeki artışın, bu kopolimerler için karakteristik olan çekirdek-kabuk (core-shell) yapısından da kaynaklandığı bilinmektedir (Lovell vd., 1997).

Anyonik emülgatörler kullanılan çalışmalarda bulunan viskozite değerleri her iki başlatıcı için pek değişmemekle birlikte APS için yapıdaki sodyum sayısı ile biraz artmaktadır.



Şekil 6.1. Noniyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile Brookfield Viskozitesi değişimi



Şekil 6.2. Noniyonik+anyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile Brookfield Viskozitesi değişimi (\*)

(\*) Anyonik emülgatörler ile çizilen grafiklerde SDBS yerine S kullanılmıştır.

## 6.2. FARKLI EMÜLGATÖRLERİN KATI MADDE MİKTARINA ETKİSİ

Latekslerin; Eşitlik 5.1'den hesaplanan deneysel katı madde miktarları başlatıcı tipine ve emülgatör cinsine bağlı olarak Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3'de verildi.

Çizelge 6.2. APS ve farklı emülgatörler ile elde edilen kopolimerlerin yüzde dönüşümleri

APS	Teorik Katı	Pratik Katı	% Dönüşüm
NP-10	48,66	48,61	99,89
NP-10+30	48,66	48,49	99,65
NP-30	48,66	48,47	99,61
NP-40	48,66	48,43	99,53
SDBS	48,66	44,03	90,50
Disponil SUS 87	48,66	44,39	91,12
SDBS+NP10	48,66	44,84	92,16
SDBS+NP10+NP30	48,66	46,37	95,28
SDBS+NP30	48,66	45,66	93,83
SDBS+NP40	48,66	44,61	91,67

Çizelge 6.3. PPS ve farklı emülgatörler ile elde edilen kopolimerlerin yüzde dönüşümleri

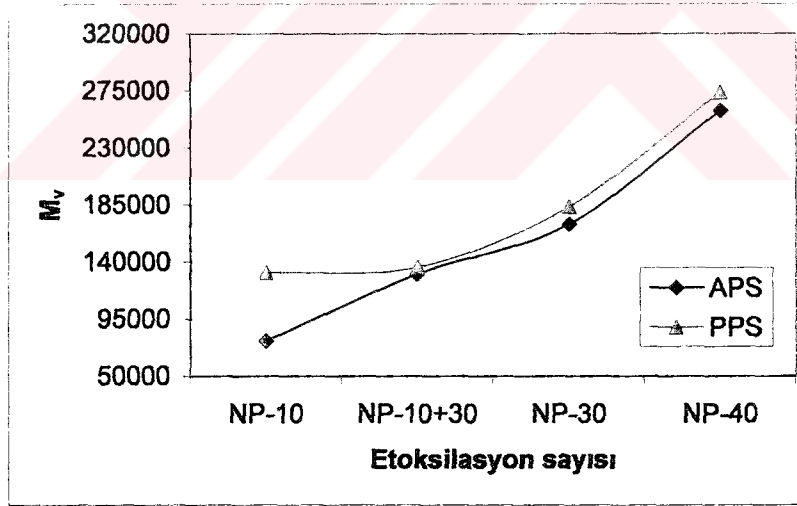
PPS	Teorik Katı	Pratik Katı	% Dönüşüm
NP-10	48,66	48,53	99,73
NP-10+30	48,66	48,43	99,53
NP-30	48,66	48,50	99,67
NP-40	48,66	48,42	99,51
SDBS	48,66	44,75	91,97
Disponil SUS 87	48,66	45,13	92,76
SDBS+NP10	48,66	44,37	91,18
SDBS+NP10+NP30	48,66	44,48	91,41
SDBS+NP30	48,66	45,75	94,02
SDBS+NP40	48,66	44,23	90,90

Bulunan deneysel ve teorik katı madde miktarlarına göre hesaplanan dönüşümler %90,5'in üzerinde olduğundan polimerizasyonun tamamlandığı anlaşıldı. Non-iyonik emülgatörler ile, anyonik ve anyonik+non-iyonik emülgatörlere göre daha yüksek dönüşümler elde edildi. Genel olarak APS ile elde edilen kopolimer latekslerin dönüşüm %'lerinin PPS ile bulunan sonuçlardan daha fazla olduğu belirlendi.

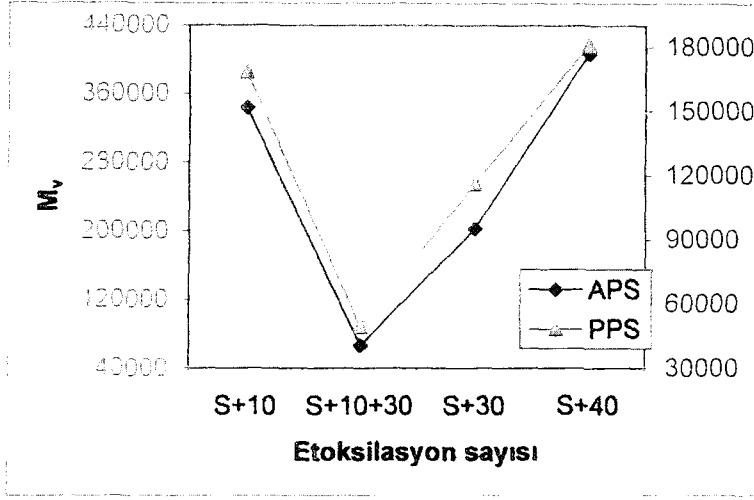
## 6.4. FARKLI EMÜLGATÖRLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞINA ETKİSİ

### 6.4.1. Farklı Emülgatörlerin Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığına Etkisi

Anyonik+noniyonik ve noniyonik emülgatörler ile sentezlenen VAc-ko-BuA latekslerinin Mark-Houwink eşitliği yardımıyla intrinsik viskoziteleri Bölüm 5.4.2.5.1.'de verilen a ve K sabitleri kullanılarak hesaplandı. İntirinsik viskozite değerleri kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlıkları bulundu ve emülgatördeki etoksilasyon sayısına karşı grafiğe geçirildi (Şekil 6.3 ve Şekil 6.4).



Şekil 6.3. Noniyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile  $M_v$  değişimi



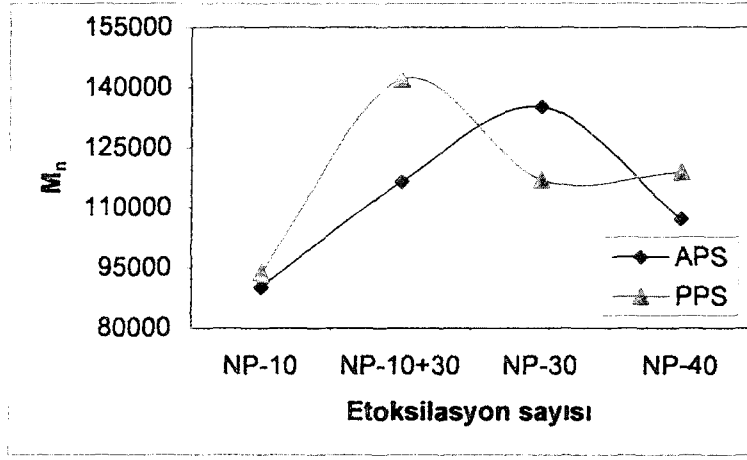
Şekil 6.4. Noniyonik+anyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile  $M_v$  değişimi

Buna göre; her iki durumda da emülgatördeki etoksilasyon sayısının artmasıyla molekül ağırlığında bir artış olduğu, bunun yanı sıra emülgatör karışımı kullanıldığında APS ile PPS'ye göre oldukça yüksek (yaklaşık 2 kat fazla)  $M_v$  değerleri elde edildi. Noniyonik emülgatörler kullanıldığında ise bu durumun tam tersine olduğu ve PPS ile APS'ye göre daha yüksek  $M_v$  değerleri bulunduğu gözlemlendi.

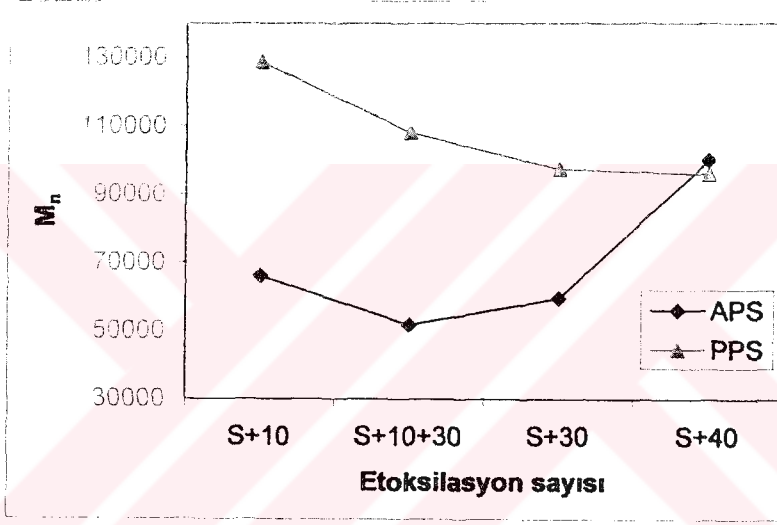
### 6.3.2. Farklı Emülgatörlerin Sayı Ortalama Molekül Ağırlığı, Ağırlık Ortalama Molekül Ağırlığı ve Heterojenlik İndisine Etkileri

Kopolimer filmler cam plakalara çekilerek kurutuldu ve THF çözücüsü ile % 1'lik çözeltileri hazırlanarak GPC ile sayı ve ağırlık ortalama molekül ağırlığı ölçümleri yapıldı. Elde edilen değerler APS ve PPS başlatıcılar için ayrı olarak Şekil 6.5, Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de verilmiştir.

Non-iyonik emülgatör ile elde edilen kopolimer latekslerin sayı ortalama molekül ağırlığı artan etoksilasyon sayısına bağlı olarak artma gösterdi ve PPS ile bulunan sonuçlar APS'den çok farklı olmamakla beraber biraz daha yüksek bulundu. Her iki başlatıcı ile bulunan sonuçlar belirli bir aralıkta yoğunlaşarak nerede ise sabit bir doğruyu izledi. Bu da reaksiyon kinetiğinin hemen hemen sabit bir hızla ilerlediğini ve kontrollü bir kopolimerizasyon olduğunu gösterdi. Ancak anyonik+noniyonik emülgatörlerle yapılan polimerizasyonlarda APS için reaksiyon hızı artan etoksilasyona bağlı olarak artarken PPS için azalma gösterdi.



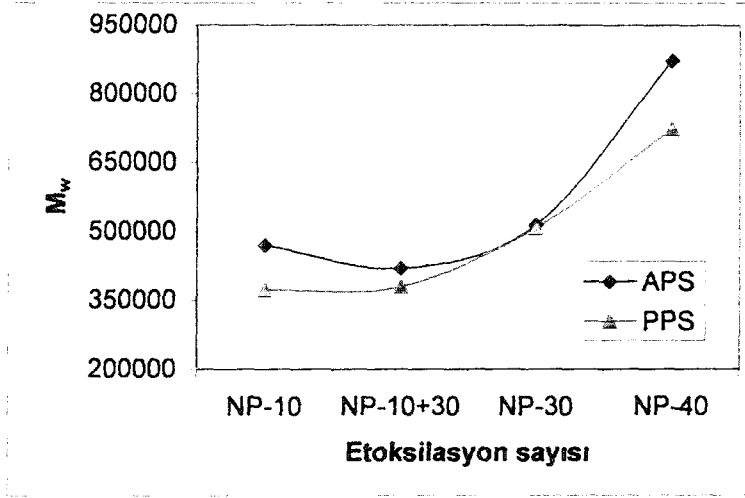
Şekil 6.5. Noniyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile  $M_n$  değişimi



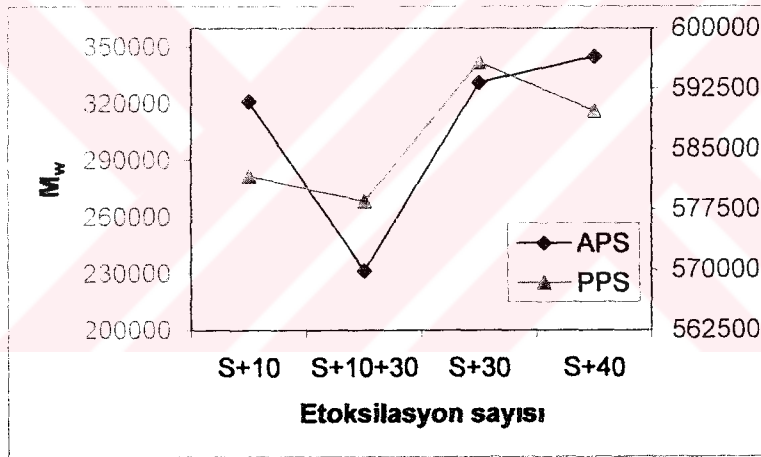
Şekil 6.6. Noniyonik+anyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile  $M_n$  değişimi

Elde edilen heterojenlik indisi (HI); anyonik emülgatörlerle çok dar bir aralıkta değişmekte (2,16-2,37) olup, anyonik+noniyonik emülgatörler için 1,64-6,15 aralığında değişirken noniyonik emülgatörlerde bu değerler daha da genişlemektedir (2,68-8,14). Ancak üç farklı emülgatör grubu gözönüne alındığında molekül ağırlığı dağılımının genel olarak yine de dar bir aralıkta olduğu bulundu. Bu da, sentezlenen VAc-ko-BuA latekslerinin monodispers olduğunu kanıtlamaktadır. Diğer bir ifadeyle Amol koruyucu kolloidi, anyonik emülgatörler için polivinil alkol ile elde edilen değerlerden daha küçük polidispersite değeri verdi ve Amol'ün molekül ağırlığı kontrolü için kullanılabileceği sonucuna varıldı. Literatürde Amol ile ilgili doküman bulunmadığı için elde edilen sonuçlar ilginç ve önemlidir. Noniyonik ve anyonik+noniyonik

emülgatör karışımları için bulunan  $M_w$ , polivinil alkolle bulunan sonuçlara paralellik gösterdi (El-Aasser 1981, Saraç 1998).



Şekil 6.7. Noniyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile  $M_w$  değişimi



Şekil 6.8. Noniyonik+anyonik emülgatörlerle sentezlenen kopolimerler için etoksilasyon sayısı ile  $M_w$  değişimi

Non-iyonik emülgatör ile elde edilen kopolimer latekslerin ağırlık ortalama molekül ağırlığı artan etoksilasyon sayısına bağlı olarak artma gösterdi ve APS ile bulunan sonuçlar PPS'den çok farklı olmamakla beraber biraz daha yüksek bulundu. Anyonik+noniyonik emülgatörlerle yapılan polimerizasyonlarda her iki başlatıcı için etoksilasyon sayısı ile  $M_w$  artmaktadır, ancak PPS için elde edilen sonuçlar APS ile elde edilenlerden çok daha yüksektir.

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Yarı kesikli prosesle elde edilen VAc-ko-BuA latekslerinin fizikokimyasal özellikleri üzerine farklı emülgatörlerin ve kullanılan başlatıcının etkileri incelendi. Ayrıca literatürde yer almayan, yeni bir koruyucu kolloid olan Amol ile kopolimerler sentezlendi. Bulunan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Non-iyonik emülgatörler ile, anyonik ve anyonik+non-iyonik emülgatörlere göre daha yüksek dönüşümler elde edildi. Genel olarak APS ile elde edilen kopolimer latekslerin dönüşüm %'lerinin PPS ile bulunan sonuçlardan daha fazla olduğu belirlendi.
2. Noniyonik emülgatörler varlığında viskozite için de artan etoksilasyon sayısı ile arttı. Anyonik emülgatörler için başlatıcıya pek bağıllık göstermemekle birlikte APS için yapıdaki sodyum sayısına bağlı olarak biraz arttı. Anyonik+noniyonik emülgatör karışımı kullanıldığında ise her iki başlatıcı için viskozite arttı ancak SDBS+NP40 için sapma gösterdi.
3. Anyonik+noniyonik ve noniyonik emülgatörler ile emülgatördeki etoksilasyon sayısının artmasıyla  $M_v$ 'de bir artış olduğu bulundu. Bunun yanı sıra emülgatör karışımı kullanıldığında APS ile PPS'ye göre oldukça yüksek (yaklaşık 2 kat fazla) viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri elde edildi. Noniyonik emülgatörler kullanıldığında ise bu durumun tam tersine olduğu gözlemlendi ve PPS ile APS'ye göre daha yüksek  $M_v$  değerleri bulundu.
4. Non-iyonik emülgatör ile elde edilen kopolimer latekslerin sayı ortalama molekül ağırlığı artan etoksilasyon sayısına bağlı olarak her iki başlatıcı için de artma gösterdi. Ancak anyonik+noniyonik emülgatörlerle yapılan polimerizasyonlarda APS için reaksiyon hızı artan etoksilasyona bağlı olarak artarken PPS için azalma gösterdi.
5. Non-iyonik emülgatör ile elde edilen kopolimer latekslerin ağırlık ortalama molekül ağırlığı artan etoksilasyon sayısına bağlı olarak her iki termal başlatıcı için de arttı. Anyonik+noniyonik emülgatörlerle yapılan kopolimerizasyonlarda  $M_w$  her iki başlatıcı için etoksilasyon sayısı ile arttı.
6. Elde edilen HI değerleri; anyonik emülgatörlerle çok dar bir aralıkta değişmekte (2,16-2,37) olup, anyonik+noniyonik emülgatörler için 1,64-6,15 aralığında değişirken noniyonik emülgatörlerde bu değerler daha da genişlemektedir (2,68-8,14). Ancak üç farklı emülgatör grubu gözönüne alındığında molekül ağırlığı dağılımının genel olarak yine de dar bir aralıkta olduğu bulundu.

**KAYNAKLAR**

- Abad,C., Cal,J.C. ve Asua,J.M (1995), "Emulsion Copolymerization in Continuous Loop Reactors", Chemical Engineering Science.,
- Akovalı, G (1984) "Temel ve Uygulamalı Polimer", İTÜ Yayınları,
- Arshady, R. and George, M.H., 1993, Polym. Eng. and Sci., 33, 14, 865-876.
- Atıcı, O. (1991), "Yüzey Aktif Maddeler", İTÜ Yayınları,
- Barnett,G.W. ve Chen, T.T. (1989), "Small Particle Size Latex Based on Vinyl Acetate Polymers", US Patent 4,
- Bataille,P., Van,B.T. ve Pham,Q.B. (1978),"On Semicontinuous Polymerization of Vinyl Acetate", Journal of Applied Polymer Science,
- Bataille,P., Dalpe, J.F., Dubuc,F. ve Lamoureux,L (1990), "The Effect of Agitation on the Conversion of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization", Journal of Applied Polymer Science,
- Baysal, B. (1994), "Polimer Kimyası", 2.Baskı, ODTÜ Yayınları, Ankara
- Chern,C.S. ve Poehlein, G.W. (1987), Journal of Applied Polymer Science
- Dittman-McBain, C.B. ve Piirma,I. (1989), "Influence of Length in Electrosteric Surfactants on Emulsion Polymerization", Journal of Applied Polymer Science.,
- Dunn, A.S., (1982), "Emulsion Polymerization", Ed. Piirma, I., Akademic Press, New York, 221.
- El-Aasser, M.S. ve VanderHoff, J.W. Eds. (1981), "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate" Applied Science Publishers, London and New Jersey.
- El-Aasser, M.S., (1992a), "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant.I.Kinetic Studies", Journal of Polymer Science Polymer Chen.Ed.,
- Elias, (1977), Macromolecules, 331-348, 551-557.
- Eliseeva V.I, Ivanchev S.S., Kuchanov S.I ve Lebedev A.V. (1981), Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, Plenum Publishing Corporation: New York,
- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (1986), 2. Edition, 6,
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, (1966),
- Erbil H.Y. (1995), "Surface Energetics of Poly(Vinyl Acetate-Butyl Acrylate) Emulsion Copolymers", Polymer Vol. 37, No.24, England,,
- Erbil H.Y. (2000), "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers" , CRC Press Inc., USA,
- Friis, N., Goosney,D., Wright, J.D. ve Hamielec, A.E. (1974), "Molecular Weight and Branching Development in Vinyl Acetate Emulsion Polymerization",Journal of Applied Polymer Science,
- Furuta, M. (1974)," Microstructure of Emulsion Particle of Poly (vinyl acetate) by Electron Microscopy", Polym.Lett.Ed. ,
- Geddes,K.R.(1989), "Start-up and Growth Mechanisms in the Loop Continuous Reactor", British Polymer Journal,
- Geddes,K. (1983), "The Loop Process", Chemical Industry,

- Grulke, E., (1989), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Ed. Mark, H. F., John Wiley & Sons, New York, 443.
- Hayashi, S. ve Hojo, N. (1976), "Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate" Macromolecular Chemistry,
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (1970), 2.Edition, Vol.21,
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (1969), 2.Edition, Vol.19,
- Lissant, K.J. Eds. (1974), "Emulsions and Emulsion Technology", Part 2, Chapter 9, Marcel Dekker, Inc., New York,
- Mark, H.F. and Gaylord, N.G., 1985, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Ed. Mac Graw Hill, John Wiley & Son, New York, 501.
- Netschey, A., Napper, D.H. ve Alexander, A.E. (1973), Polymer Letters,
- Namura, M., İkoma, J. ve Fujita, K., (1993), J. Polym. Sci., Part A., 31, 2103-2113.
- Pişkin, E. (1987), "Polimer Teknolojisine Giriş", Anka Ofset A.Ş., İnkılap Kitapevi,
- Poehlein, G.W., (1996), "Polymeric Materials Encyclopedia", Ed. Solomon, J.C., CRC Press, 3, 2038-2048.
- Saraç A. (1998), Dr. Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, ISBN: 975-461-123-8.
- Stöver, H.D.H. ve Li, K., (1996), "Polymeric Materials Encyclopedia", Ed. Solomon, J.C., CRC Press, 3, 1900-1904.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1993),
- VanderHoff J.W. (1985), "Journal of Polymer Science"; Polymer Symposium
- Warson, H. (1983), "Grafting and Morphological Problems in the Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", Chemical Industry,

## **INTERNET KAYNAKLARI**

[1] [www4.basf.com/businesses/chemicals/acrylates/pdfs/butacry.pdf](http://www4.basf.com/businesses/chemicals/acrylates/pdfs/butacry.pdf)

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi	15.10.1977	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1991-1995	Çapa Anadolu Öğretmen Lisesi
Lisans	1996-2000	Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı
Çalıştığı Kurunlar	2000-.....	Nail Reşit İlköğretim Okulu