



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Vinil Asetat-2-Etil, Akriolat Mon. Boru Reak. Emül. Kap. Sent.

Yüksek Lisans Tezi

ÖZGÜR YILDIZ

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Yer No (DDC) : R 361
287

Kayıt No :.....1291.....

Geldiği Yer : Fen Bilimleri E nst.
.....

Tarih : 07.03.2002
.....

Fiyat : 1.060.000 TL.
.....

Fatura No : x
.....

Ayniyat No : 1/1
.....

Ek : x
.....



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

x - 53

VİNİL ASETAT – 2-ETİLHEKZİL AKRİLAT
MONOMERLERİNİN BORU (LOOP) REAKTÖRDE
EMÜLSİYON KOPOLİMERLERİNİN SENTEZLENMESİ
ve FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

287

Kimyager Özgür YILDIZ

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR

Doç. Dr. Seyfettin ERTURAN

İSTANBUL, 2001

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 GİRİŞ.....	1
2 POLİMER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	2
2.1 Polimerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	2
2.2 Polimerizasyon Reaksiyonları	4
2.2.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu	4
2.2.2 Katılma Polimerizasyonu	5
2.3 Polimerizasyon Prosesleri.....	6
2.3.1 Kütle Polimerizasyonu	6
2.3.2 Çözelti Polimerizasyonu	7
2.3.3 Süspansiyon Polimerizasyonu.....	7
2.3.4 Emülsiyon Polimerizasyonu	8
3 EMÜLSİYON POLİMERİZASYONUN ÖZELLİKLERİ.....	9
3.1 Emülsiyon Polimerizasyonun Mekanizması.....	10
3.2 Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Monomerler.....	13
3.3 Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Başlatıcılar.....	16
3.4 Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Emülsiyonlaştırıcılar.....	18
3.4.1 Noniyonik Emülsiyonlaştırıcılar.....	20
3.4.2 Anyonik Emülsiyonlaştırıcılar.....	21
3.4.3 Katyonik Emülsiyonlaştırıcılar.....	22
3.4.4 Amfoterik Emülsiyonlaştırıcılar.....	22
3.4.5 Koruyucu Kolloidler.....	22
3.4.5.1 Poli(vinil alkol) (PVA).....	23
3.4.6 Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Diğer Yardımcı Maddeler.....	25
3.4.6.1 Tampon Çözeltiler.....	25

3.4.6.2	Su.....	26
4	VİNİL ASETATIN AKRİLİK MONOMERLERLE KOPOLİMERİZASYONU....	27
4.1	Akrilik Monomerler.....	27
4.2	Vinil Asetat- Bütil Akrilatın Emülsiyon Kopolimerizasyonu.....	29
5	EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN ÜRETİM PROSESLERİ	31
5.1	Emülsiyon Polimerlerinin Üretiminde Kullanılan Reaktör Tipleri.....	31
5.1.1	Kesikli (Batch) Reaktörler.....	31
5.1.2	Yarı Kesikli (Semi Batch) Reaktörler.....	32
5.1.3	Sürekli Reaktörler.....	32
5.1.3.1	Boru (Loop) Reaktör.....	32
5.1.3.1.1	Loop Prosesinin Avantajları.....	33
5.1.3.1.2	Loop Reaktörünün Dazavantajları.....	34
6	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	35
6.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	35
6.2	Kullanılan Cihazlar.....	36
6.3	Deney Düzenegi.....	37
6.4	Deneysel Yöntem.....	39
6.4.1	Latekslerin Sentezi.....	39
6.4.2	Latekslerin Karakterizasyonu.....	41
6.4.2.1	Latekslerin Viskozitelerinin Belirlenmesi.....	41
6.4.2.2	Latekslerin Katı Madde Miktarlarının Belirlenmesi.....	41
6.4.2.3	Dönüşümün Belirlenmesi.....	42
6.4.2.4	Lineer, Dallanmış ve Çapraz Bağlı Molekül Yüzdelерinin Belirlenmesi	42
6.4.2.5	Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi.....	42
6.4.2.6	Latekslerin Yüzey Karakterlerinin Belirlenmesi.....	43
7	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	44
7.1	Etoksilasyon Sayısının Viskoziteye Etkisi.....	44
7.2	Etoksilasyon Sayısının Katı Madde Miktarına ve Dönüşüme Etkisi.....	45
7.3	Etoksilasyon Sayısının Lineer, Dallanmış ve Ağ yapılı Molekül Yüzdesine Etkisi.....	46
7.4	Etoksilasyon Sayısının Molekül Ağırlığına Etkisi.....	47
7.2	Etoksilasyon Latekslerin Yüzey Özelliklerine Etkisi.....	49
8	SONUÇLAR.....	51
	KAYNAKLAR	52
	ÖZGEÇMİŞ	53

KISALTIMA LİSTESİ

SİMGE LİSTESİ

e- Q	Alfrey- Price Parametreleri
I	Başlatıcı
M ₁	Monomer
M ₂	Komonomer
M _w	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
M _n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
R•	Serbest radikal
r _{1,2}	Reaktivite oranları
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
γ	Yüzey gerilim

NP	Naüil Fenol
NP-a	Etiloksalatlı Naüil Fenol
PPS	Potasyum Persülfat
PVAc	Poli(vinil asetat)
PVA	Poli(vinil alkol)
SBR	Stiren-Butadien
TEH	Tetrahidrofur
VAc	Vinil Asetat
YAM	Yüzey Aktif Madde

KISALTMA LİSTESİ

APS	Amonyum Persülfat	Sayfa
BuA	Bütil Akrilat	11
CLR	Sürekli Boru Reaktör	18
CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu	40
CSTR	Sürekli Karıştırılmalı Tank Reaktör	48
2-EHA	2 – Etil Hekzil Akrilat	48
EO	Etilen Oksit	48
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi	48
H.I.	Heterojenlik İndisi veya Polidispersite	48
HLB	Hidrofil-Liyofil Dengesi	48
MFT	Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı	48
MMA	Metil Metakrilat	48
NP	Nonil Fenol	48
NP-n	Etoksilatlı Nonil Fenol	48
PPS	Potasyum Persülfat	48
PVAc	Poli(vinil asetat)	48
PVA	Poli(vinil alkol)	48
SBR	Stiren- Bütadien	48
THF	Tetrahidrofuran	48
VAc	Vinil Asetat	48
YAM	Yüzey Aktif Madde	48

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1 Polimerizasyon reaksiyonunun başlama, büyüme ve sonlanma safhaları.....	11
Şekil 6.1 Reaktör sistemi.....	38
Şekil 6.2 Sürekli boru (loop) reaktör.....	40
Şekil 7.1a Amonyum persülfat başlatıcısı kullanıldığında etoksilasyon sayısı- brookfield viskozitesi değişimi.....	44
Şekil 7.1b Potasyum persülfat başlatıcısı kullanıldığında etoksilasyon sayısı- brookfield viskozitesi değişimi.....	45
Şekil 7.4a APS kullanıldığında etoksilasyon sayısı- M_n Değişimi.....	48
Şekil 7.4b PPS kullanıldığında etoksilasyon sayısı- M_n Değişimi.....	49
Şekil 7.4c APS kullanıldığında etoksilasyon sayısı- M_w Değişimi.....	49
Şekil 7.4d PPS kullanıldığında etoksilasyon sayısı- M_w Değişimi.....	50

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Emülsiyon sistemi içerisinde homopolimerize veya kopolimerize olabilen monomerler.....	14
Çizelge 3.2 Hidrofobik ve hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu açısından karşılaştırılması.....	15
Çizelge 3.3 Emülgatörlerin Sudaki Çözünürlükleri ve HLB Skalası.....	20
Çizelge 3.4 Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan noniyonik karakterdeki etoksilatlanmış alkil fenollerin kimyasal özellikleri.....	21
Çizelge 4.1 Seçilen akrilik monomerlerin fiziksel ve termodinamik özellikleri.....	28
Çizelge 4.2 Vinil asetatı (M_1) kopolimerizasyon reaktivite oranları ve komonomerleri (M_2).....	29
Çizelge 6 Vinil asetat- Bütil akrilat emülsiyon polimerizasyonu için örnek reçete.....	39
Çizelge 7.1a APS kullanıldığında P(VAc-ko-BuA) latekslerinin katı madde miktarları ve dönüşüm %'leri.....	45
Çizelge 7.1b PPS kullanıldığında P(VAc-ko-BuA) latekslerinin katı madde miktarları ve dönüşüm %'leri.....	46
Çizelge 7.2a APS kullanıldığında lineer, graft ve yarı iç içe geçmiş polimer miktarları..	46
Çizelge 7.2b PPS kullanıldığında lineer, graft ve yarı iç içe geçmiş polimer miktarları...	46
Çizelge 7.3a APS kullanıldığında etoksilasyon sayısı ile M_w , M_n ve HI arasındaki ilişki..	47
Çizelge 7.3b PPS kullanıldığında etoksilasyon sayısı ile M_w , M_n ve HI arasındaki ilişki..	47
Çizelge 7.4 Emülgatör ile yüzey gerilimin değişimi.....	50

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda beni kısıtlamayan ve konunun bitirilmesinde desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a

Çalışmamda büyük emeği olan ve tezin bitirilmesine yardımcı olan Sayın Dr. Ayfer SARAÇ'a

Reaktör pompasının tamirinde bizden desteğini esirgemeyen STAR POMPA ve MAKINE SAN. TİC. LTD. ŞTİ. şirket müdürü Sayın Veli ÖZTÜRK ve oğlu Akın ÖZTÜRK'e,

Latekslerimin sentez ve karakterizasyonunda gerekli kimyasallarımın karşılanmasındaki yardımlarından dolayı; Elsan Elyaf A.Ş. ve Argon Kimya AŞ'ye,

Çalışmamın bir kısmını yaptığım İTÜ polimer bölümündeki Sayın Prof. Dr. Gürkan HIZAL'a,

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

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Vinil asetat; kütle, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon yöntemleri kullanılarak bir çok monomerler ile (BuA, 2-EHA, Stiren, MMA v.b.) kopolimerleştirilebilir. Kopolimerizasyon için de yaygın olarak kullanılan yöntem emülsiyon polimerizasyonudur. Çünkü emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimerlerinin üretimleri sonucu en uygun özelliklere sahip polimerizasyon ürünleri (lateks) elde edilir. Poli(vinil asetat-ko-2EHA) lateksleri ile ilgili olarak literatürde çok sınırlı bilgi bulunmaktadır. Poli(Vac-ko-2EHA) latekse özellikle iç ve dış cephe boyalarında kullanılan eşsiz bir binderdir.

Bu çalışmada; amonyum ve potasyum persülfat başlatıcıları, noniyonik emülgatörler ve PVA kullanılarak poli(vinil asetat-ko-bütül akrilat) kopolimerleri sentezlendi. Vac ve 2-EHA monomerleri saflaştırılmadan kullanıldı. Noniyonik emülgatörler olan nonil fenol etoksilatın değişik etoksilasyon sayısına sahip bir serisinin ve başlatıcının, Poli(Vac-ko-2EHA) kopolimerinin fizikokimyasal özelliklerine etkileri incelendi. Dönüşümler gravimetrik metodla belirlendi. Lateks viskoziteleri brookfield viskozimetresi ile ölçüldü. Kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları GPC ile yöntemi ile belirlendi. Latekslerin yüzey gerilim ölçümleri halka metodu ile yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Vinil asetat, emülsiyon polimerizasyonu, kopolimerizasyon, Poli(vinil asetat-ko-2-EHA), lateks

ABSTRACT

Vinyl acetate monomer can be polymerized with many monomers such as butyl acrylate, 2-ethyl hexylacrylate, styrene, methyl methacrylate using by block, suspension and emulsion polymerization processes. Emulsion polymerization is most commonly used process for copolymerization. Because most compatible properties of polymerization products (latexes) are obtained with the production of emulsion polymers and copolymers. In comparison very little in the way of specific data has been published on poly(VAc-co-2-EHA) copolymer. Copolymers of vinyl acetate and acrylates (especially 2-ethylhexylacrylate) in latex form are excellent for interior and exterior paints.

In this study; poly(VAc-co-2-EHA) latexes were synthesized using ammonium and potassium peroxodisulfate initiators, nonionic and anionic emulsifiers. VAc and 2-EHA monomers were used without purification. The effect of nonylphenols which has different number of ethylene oxide units and initiators ($K_2S_2O_8$ and $(NH_4)_2S_2O_8$) on the physicochemical properties of the poly(VAc-co-2-EHA) copolymer was investigated. Conversions were determined by gravimetric methods and the viscosities of latexes were measured with Brookfield viscometer. The molecular weights and molecular weight distributions of copolymers were determined by GPC method. The surface tension measurements of the latexes were measured by using ring method.

Keywords: Vinyl acetate, emulsion polymerization, copolymerization, poly(vinyl acetate-co-2-ethylhexylacrylate), latex

1. GİRİŞ

Emülsiyon polimerizasyon prosesi polimerlerin ticari amaçlı üretimi için yaygınca kullanılan önemli bir tekniktir. Proses; sulu reaksiyon ortamında ekonomik ve güvenilir olmakla beraber bir çok uygulamada direkt kullanılacak yüksek molekül ağırlıklı mükemmel ürünlerin hızlı, kolay kontrol edilebilen polimerizasyon reaksiyonları ile üretimini sağlar. Ele geçen son ürün polimerlerin kolloidal bir dispersiyonudur ve lateks adını alır.

Temelleri 1910 yılında atılmış olan emülsiyon polimerizasyon prosesi ile bağlayıcı (binder) olarak kullanılan polimer emülsiyonların endüstriyel ölçüde ilk üretimi 1925-1930 yılları arasında gerçekleşmiştir. Bu yıllar arasında üretilen akrilik esaslı polimer emülsiyonlar deri binderleri olarak kullanılmış ve bunu takiben 1930 yılının ortalarında Almanya'da yine ilk ticari sentetik polimer latekslerden biri olan ve günümüzde de boya, tekstil, kağıt ve yüzey kaplama sanayinde kullanılan poli(vinilasetat)'ın üretimi başlamıştır. 1970'lerden itibaren emülsiyon polimerizasyonu ve lateks teknolojisi alanlarında yapılan bilimsel çalışma hacmi oldukça artmıştır. Bu yıllardan sonra emülsiyon polimerizasyonunun kompleks reaksiyon mekanizmasının anlaşılması ve nicel kinetik modellerin geliştirilmesinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Emülsiyon polimer ve kopolimerlerinin üretiminde butadien, vinil asetat, akrilatlar (bütıl akrilat, 2-etil hekzil akrilat..v.b.) ve metakrilat monomerleri kullanılmaktadır.

Sürekli boru (loop) reaktörler emülsiyon polimerlerinin üretimi için çekici bir alternatiftir. Çünkü bu reaktörlerin geometrileri etkisiyle polimerizasyon ısısı reaktörden kolayca uzaklaştırılır. Bundan dolayı proseste yüksek polimerizasyon hızına ulaşılabilir. Böylelikle, emülsiyonun reaktör içerisinde kısa kalma zamanıyla (short residence times), yüksek dönüşümler elde edilebilir. (Abad v.d., 1995)

Bu çalışmada, vinil asetat -2-EHA'nın emülsiyon kopolimerizasyonu boru (loop) reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kopolimerizasyonlarda; non-ionic emülgatör karışımı ve iki tür başlatıcı ($K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$) kullanılmıştır. Elde edilen lateksler, fizikokimyasal ve kolloidal özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Bulunan sonuçlar, daha önce yapılmış olan "Vinil Asetat'ın Non-İonic Emülgatörler ile Emülsiyon Polimerizasyonu" başlıklı doktora tezinde (Saraç, 1998) ve literatürde yer alan sonuçlarla karşılaştırılmış ve son olarak uyumlu ve farklı olan sonuçlar belirlenerek yorumlar yapılmıştır.

2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1 Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişler ve içinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında bu tür maddeler, çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde üretilmişlerdir. Ancak, sentetik yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabilmiştir.

1924 yılında Staudinger tarafından “makromolekül hipotezi” ileri sürüldü (Baysal, 1994). Bu hipotez; yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır. 1920 yıllarından sonra çağdaş fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemeler de bu alandaki gelişmeyi destekleyen en önemli etken olmuştur.

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

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

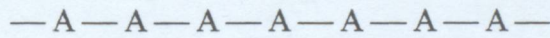
- a) Molekül ağırlığına göre (oligomer, polimer)
- b) Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, sentetik)
- c) Kimyasal bileşimlerine göre (organik, inorganik)
- d) Monomer yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- e) Oluşan polimerin zincir yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı)
- f) Sentez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

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

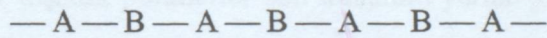
“Doğal polimerik maddeler” yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel öğeleridir. İnsanın günlük gereksinimleri ya da uygarlık düzeni içinde yararlandığı hemen bütün maddelerin temeli olan doğal polimerlerden bazıları selüloz, reçine, nişasta ve proteinlerdir. Gelişen teknoloji ile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

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

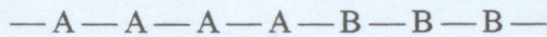
Aynı monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerler “homopolimer”i, iki ya da daha fazla monomeri içeren polimerler ise “kopolimer”i oluştururlar. Kopolimerler ayrıca kendisini oluşturan monomer birimlerinin dizilişlerine göre; seçenekli (alternatif), blok, rastgele (random), graft (aşı) kopolimer de olabilir.



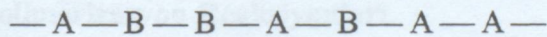
Homopolimer



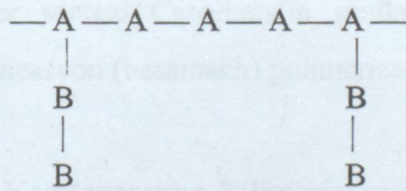
Seçenekli Kopolimer



Blok Kopolimer

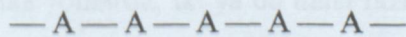


Rastgele Kopolimer

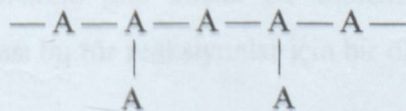


Graft Kopolimer

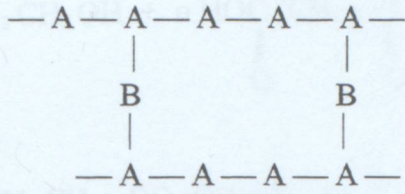
Polimerler doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı (ağ yapılı) da olabilirler.



Doğrusal Polimer



Dallanmış Polimer



Çapraz Bağlı Polimer

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

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

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

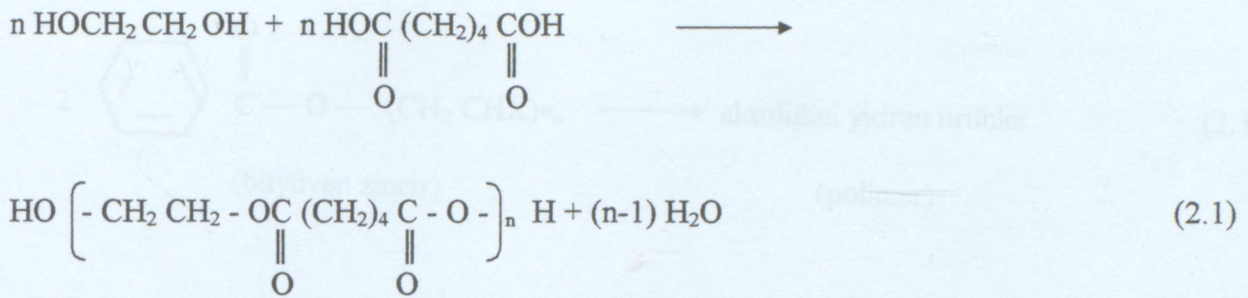
Bunlar dışında polimerler son kullanım yerine göre; plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar ve yapıştırıcılar olmak üzere de sınıflandırılabilirler.

2.2. Polimerizasyon Reaksiyonları

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

2.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

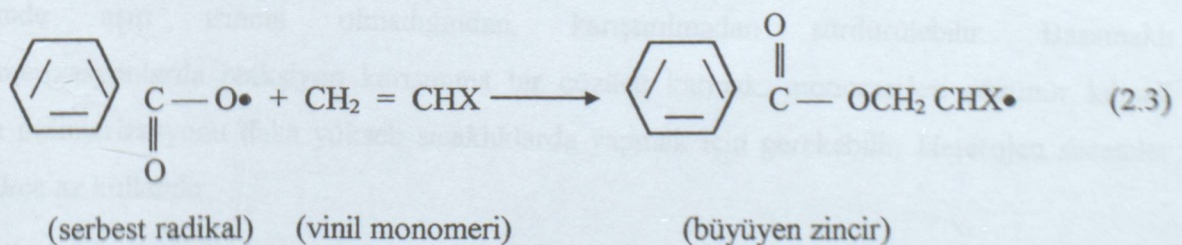
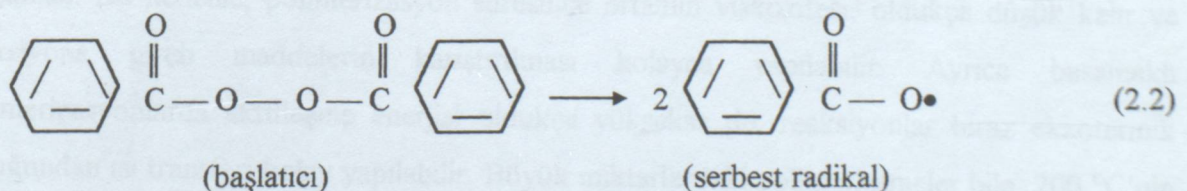
Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli (etilen adipat) poliestерinin oluşması bu tür reaksiyonlar için bir örnektir:

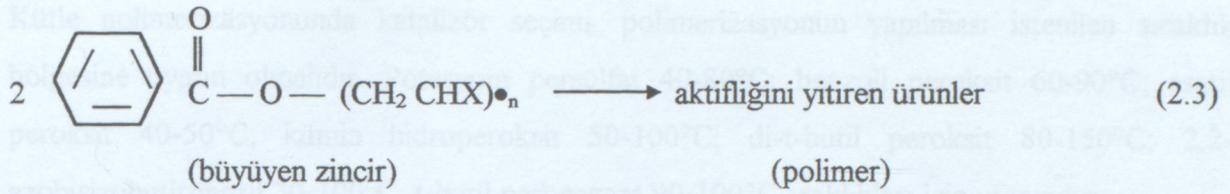


Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomer'leri polikondenzasyona uğramıştır. Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde yinelenmektedir. Buna yinelenen birim denir. Yinelenen birimin bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden biraz farklıdır. (2.1) Denklemi ile gösterilen reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir.

2.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmesi ile oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, ortaklanmamış bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak, katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur. Vinil monomerlerinin benzoil peroksit ile başlatılan radikal zincir reaksiyonu katılma polimerizasyonlarına örnek olarak verilebilir:





2.3. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimerlerin elde edilmesi için kullanılan polimerizasyon tekniklerine “Polimerizasyon Prosesleri” denir ve başlıca 4 grupta toplanır.

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

2.3.1. Kütle Polimerizasyonu

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

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

Kütle polimerizasyonu yöntemi; etilen, stiren ve metil metakrilat gibi en önemli monomerlerin endüstriyel ölçülerdeki polimerizasyonunda reaksiyon koşullarının denetlenmesi ile uygulanmaktadır (Baysal, 1994)

2.3.2. Çözelti Polimerizasyonu

Polimerizasyona uğrayan monomer, reaksiyonlara katılmayan (inert) bir çözücü içinde polimerleştirilirse blok polimerizasyonun birçok sakıncası önlenmiş olur. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Öte yandan, ortama katılan çözücü yeni bazı sorunlara neden olur. Çözücüye zincir transferi en önemli sorundur. Ayrıca, saf polimerin elde edilmesinde çözücünün artırılması güçlüklerle karşılaşılır. Çözücü olarak zincir transfer sabiti küçük maddeler seçilmelidir. Ayrıca, zincir transferi küçük çözücülerin bile polimerizasyon hızını ve elde edilen polimerin yapısını etkilediği durumlar bilinmektedir. Vinil asetat, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirilir. N-Vinilpirolidon ve akrilik asit gibi polar monomerler sulu çözeltilerde kolayca polimerleştirilir.

2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Polar olmayan bir çok monomerin polimerizasyonunda, sulu bir dispersiyonda yapılan polimerizasyon, blok ve çözelti polimerizasyonlarının önemli sakıncalarını önler. Monomer, sulu fazda 0.01-0.5 cm çapında damlacıklar halinde dağıtılır (süspansiyon). Stabilizör katılır ve mekanik karıştırma ile damlaların birleşmesi önlenir. Stabilizör olarak, jelatin, metil selüloz, PVA gibi suda çözünür organik polimerler, elektrolitler ya da kaolin, magnezyum silikatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır.

Süspansiyon polimerizasyonunda başlatıcı monomer damlalarında çözünür. Her monomer damlası küçük bir blok polimerizasyon sistemini andırır. Bu damlalarda blok polimerizasyon kinetiği geçerlidir. Isı denetimi oldukça kolaydır. Ancak, elde edilen polimerik ürünün, yıkanıp kurutulması ve katkı maddelerinden artırılması gerekir.

Stiren, metil metakrilat, vinil klorür, viniliden klorür, vinil asetat bu yöntemle polimerleştirilir. Elde edilen son ürüne bakılarak, bu tür polimerizasyona boncuk veya tane polimerizasyonu da denilir.

2.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

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

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

3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONUNUN ÖZELLİKLERİ

Emülsiyon polimerizasyonu akrilik polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir. Proses, vinil monomerlerin radikal zincir polimerizasyonu için önemli bir yöntemdir. Emülsiyon prosesi; kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyon prosesleri arasında belirgin üstünlükleri ile karakterize edilir.

Emülsiyon polimerizasyon tekniğinin avantajları şöyle sıralanabilir;

- 1) Dağılma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkanı sağlar.
- 2) Emülsiyon sistemi kolayca denetlenebilir; polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük olup, reaksiyon adımları kolayca denetlenebilir.
- 3) Ortamın viskozitesi blok ve çözelti polimerizasyonlarına göre oldukça düşük olup, karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi (pompalanması) oldukça kolaydır.
- 4) Genellikle diğer polimerizasyon proseslerinde polimerizasyon hızı ile polimerizasyon derecesinin azaldığı bilinmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılabilmektedir.
- 5) Emülsiyon polimerizasyon ürünleri, başka bir ayırmaya uğratılmadan doğrudan doğruya ya da gerekli bir karıştırma işlemi sonunda kullanılabilir.

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

Sonuç olarak emülsiyon polimerizasyon prosesi ile ticari bir çok alanda kullanılabilen yüksek molekül ağırlıklı mükemmel polimer ürünler ele geçer. Son ürün katı veya yarı katı polimerik taneciklerin sürekli sulu fazdaki dispersiyonu şeklindedir ve "lateks" adını alır.

Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak genellikle su kullanılır. Proste ilk adım suda çözünmeyen monomerin (ya da monomerlerin) sudaki kararlı emülsiyonunun hazırlanmasıdır. Bir monomerin sudaki emülsiyonu en basit şekilde, kuvvetli bir karıştırma işlemi ile elde edilebilir. Ancak elde edilen emülsiyon kararlı değildir ve karıştırma durdurulduğunda emülsiyonun çok hızlı bir biçimde bozulduğu ve iki ayrı faz oluştuğu görülür. Emülsiyon sisteminde bozulmayı önlemek için stabilize edici sistemlere gereksinim vardır. Bu

amaçla yüzey aktif maddeler ve koruyucu kolloidler kullanılır. Bu tür maddeler polimerizasyon işlemi süresince ve polimerizasyon tamamlandıktan sonra stabilite için gereklidir.

Emülsiyon sistemi içerisinde polimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirebilmek için diğer önemli bir gereksinim ise “başlatıcı sistem” ’dir. Başlatıcı sistem, suda çözünerek monomer molekülleri ile reaksiyon verebilecek serbest radikaller veren başlatıcı maddelerden oluşur.

Bunların dışında emülsiyon polimerlerinin üretiminde; emülsiyona ayrıca tamponlayıcılar, polimerin molekül ağırlığını denetlemek için zincir transfer ajanları vb. gibi maddeler de ilave edilir.

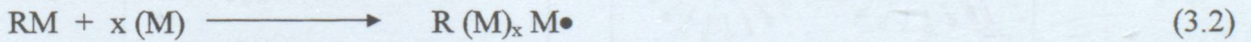
3.1. Emülsiyon Polimerizasyon Mekanizması

Emülsiyon polimerizasyonu, temel olarak, bir emülsiyon sistemi içerisinde vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu üzerinden ilerler. Vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu ise “başlama, büyüme ve sonlanma” adı verilen 3 temel aşama içerir.

Başlama

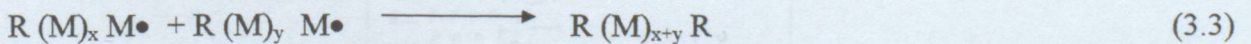


Büyüme

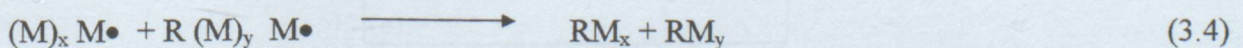


Sonlanma

Birleşme ile sonlanma



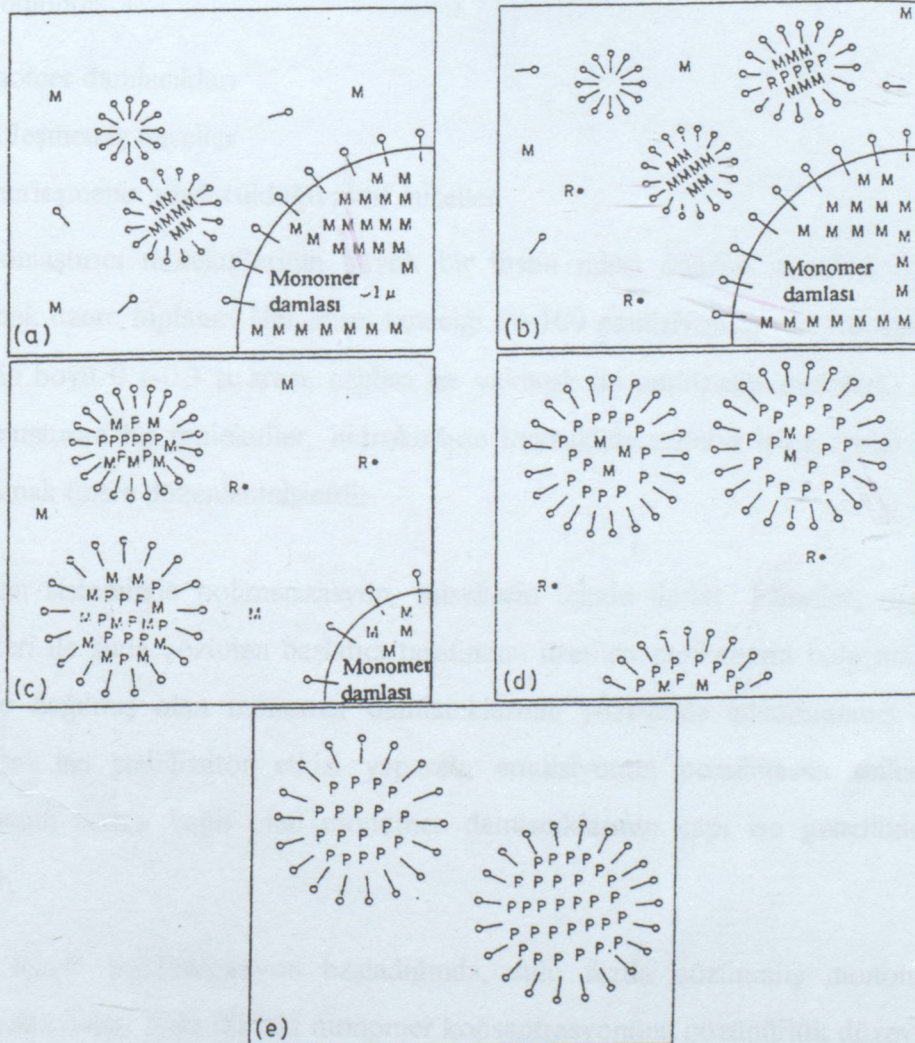
Orantısız sonlanma



Başlatıcı maddeden üretilen serbest radikal ($R\bullet$) monomerin vinil grubu ile reaksiyona girerek, yeni bir serbest radikali ($RM\bullet$) oluşturur. Oluşan yeni radikale daha fazla monomer molekülünün bir seri reaksiyon ile katılımı sonunda yapı büyür ($R(M)_x M\bullet$). Zincir reaksiyonu, yapıya diğer bir radikalin katılımı veya orantısız sonlanma reaksiyonu ile sonlanır (3.4).

Kütle ve çözelti polimerizasyonu gibi homojen sistemlerde, radikal katılma polimerizasyonu mekanizması ve kinetiği yeterince açık ve basittir. Reaksiyonun temel basamakları benzer özellikler göstermesine rağmen emülsiyon polimerizasyon mekanizması karmaşıktır. Bu durum emülsiyon sisteminin doğal heterojen yapısından kaynaklanmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonunda 4 temel bileşen olan su, monomer, emülsiyonlaştırıcı ve başlatıcının bir reaksiyon kabına konulup iyice karıştırıldıktan sonraki durumu şekilde gösterilmiştir. Şekil 3.1'de emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları gösterilmiştir.



Şekil (3.1) Polimerizasyon reaksiyonunun başlama, büyüme ve sonlanma safhaları

- a) Başlamadan önce
- b) Başlamadan kısa bir süre sonra – Polimerizasyonun 1. Aşaması
- c) Bütün misellerin tükenişi – Polimerizasyonun 2. Aşaması
- d) Monomer damlalarının ortadan kalkması - Polimerizasyonun 3. Aşaması
- e) Polimerizasyonun sonu

O: emülgatör molekülü ; M: monomer molekülü ; P: polimer ; R: serbest radikal

Tipik bir emülsiyon sisteminde, misel konsantrasyonu 10^{18} misel/ml, monomer damlacığı konsantrasyonu ise $10^{10} - 10^{11}$ damla/ml dolayındadır.

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 diffüzenmesi 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

Emülsiyonlaştırıcı moleküllerinin büyük bir kısmı misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Her misel taneciği 50-100 emülsiyonlaştırıcı molekülünden oluşur. Misellerin boyu 0.1-0.3 μ arası, çapları ise yaklaşık iki emülgatör molekülü uzunluğundadır. Miseli oluşturan bu moleküller, hidrokarbon kuyrukları miselin içine iyonik uçları ise suya doğru olmak üzere düzenlenmişlerdir.

Emülsiyon sisteminde polimerizasyon, misellerin içinde ilerler. Miseller, organik monomer molekülleri ile suda çözünen başlatıcı tarafından üretilen radikallerin buluşma yeridir. Sistem içerisinde dağılmış olan monomer damlacıklarının yüzeyinde adsorblanmış olan emülgatör molekülleri ise stabilizatör etkisi yaparak, emülsiyonun bozulmasını önler. Büyüklükleri karıştırmanın hızına bağlı olan monomer damlacıklarının çapı ise genellikle 1 mikrondan büyüktür.

Miseller içinde polimerizasyon başladığında, sulu fazda çözünmüş 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.

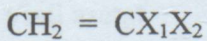
İncelenen polimerizasyon sistemine bağlı olmak üzere, dönüşüm % 2-15 ilerlediğinde, aktif misellerin başlangıçtaki misellere göre çok fazla büyüdüğü görülür. Bu tanecikler misel olmaktan çıkarak birer polimer taneciği oluştururlar. Gerçekte bu tanecikler monomer ile şişmiş bulunan polimer tanecikleridir. 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 difüzyon 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 Å⁰ arasında olan bir polimer emülsiyon sistemi oluşur.

3.2. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Monomerler

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

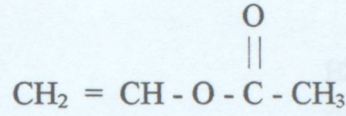


$\text{X}_1, \text{X}_2 =$ Çeşitli yapıdaki substitüentler.

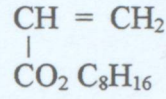
Etilen



Vinil asetat



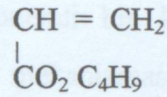
2-Etil Hekzil Akrlat



Stiren



Bütıl Akrlat



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 3.1'de homopolimerize veya kopolimerize olabilen monomerlerin polimerizasyonunda tercih edilen emülgatör tipi ve başlatıcı sistem verilmiştir.

Çizelge 3.1 Emülsiyon sistemi içerisinde homopolimerize veya kopolimerize olabilen monomerler

MONOMER	EMÜLGATÖR TİPİ (TERCİH EDİLEN)	BAŞLATICI SİSTEM (TERCİH EDİLEN)
Akrilonitril	a	HP, OP, PS
Butadien	ys, ns	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

3.3. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Başlıcalar

a: anyonik emülgatörler

aas: alkilarensülfonatlar

as: alkil sülfat veya sülfonatlar

k: katyonik emülgatörler

kk: koruyucu kolloidler

n: noniyonik emülgatör

ys: yağ asidi sabunları

HP: Hidrojen peroksit

OP: Organik peroksit

PS: Peroksidisülfatlar

RS: Redoks sistemleri

Monomerin sudaki çözünürlüğü veya su ile reaktivitesi de emülsiyon sistemi içerisinde polimerize olabilirliği açısından önemli bir karakteristiktir. Genellikle suda çözünebilen monomerler (VAc v.b.) emülsiyon mekanizmasına göre iyi polimerleşemezler. Bunun sebebi suda çokça çözünebilen monomerlerin emülsiyon sisteminde misellerin içi yerine daha çok sulu fazda polimerleşmesidir.

VAc gibi hidrofilik bir monomer hem su fazında hemde miselde polimerleşir; yani emülgatör sadece yüzeyde değil partiküllerin içinde de vardır. Bu, emülgatörün sadece partikül stabilizasyonunda etkili olmadığını ve koruyucu kolloidin katılmasının gerekli olduğunu gösterir. Tipik hidrofobik monomerler (stiren gibi) ve tipik hidrofilik monomerler (VAc, MMA gibi) için emülgatör varlığındaki emülsiyon polimerizasyonu Çizelge 3.2 'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.2 Hidrofobik ve hidrofilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu açısından karşılaştırılması

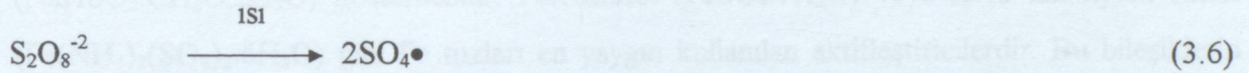
Parametre	Hidrofobik monomer	Hidrofilik monomer
Başlama yeri	misel	misel ve su fazı
Emülgatör miktarı	az	Fazla
Emülgatör dağılımı	partiküllerin yüzeyi	partiküllerin yüzeyi ve içi
Partikül boyutu	küçük	Büyük
Partikülün stabilizasyonu	kolay	Zor
Polimerizasyon derecesi	yüksek	bir parça yüksek
Film - Oluşma yeteneği	zayıf	İyi
Polimerin suya Dayanıklılığı yada su geçirmezliği	iyi	Zayıf
Koruyucu kolloid kullanımı	gereksiz	Gerekli

3.3. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Başlatıcılar

Emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı olarak suda çözünen, serbest radikal veren bileşikler kullanılır. Kullanılan başlatıcılar; peroksit ve persülfatlardır. Serbest radikalın üretimi için iki seçenek vardır:

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

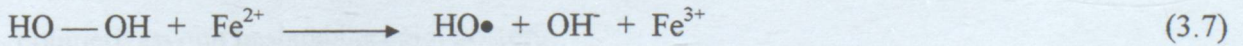
Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri ısısal olarak parçalanarak serbest radikalleri verebilir. Peroksidisülfat tuzları da bu amaçla kullanılır. Bu kararsız bileşiklerin parçalanmasında, serbest radikal üretimini arttırmak için emülsiyon sisteminin sıcaklığını yükseltmek gerekir.



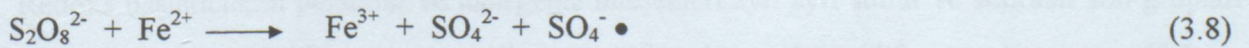
Bununla birlikte ikinci bir ayrışma reaksiyonu meydana gelebilir. Bunların büyük bir kısmı polimerleşebilen monomerlerin varlığıyla engellenmiştir.

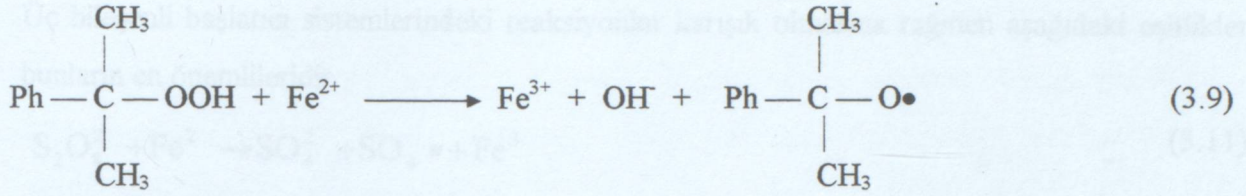
Peroksit bileşikleri kuvvetli yükseltgen maddelerdir. İndirgen maddeler yanında peroksitlerin parçalanması hızlandırılabilir. Bu tür redoks sistemlerinin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılması ile emülsiyon yöntemlerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır.

Serbest radikal bir elektron transferi ile;



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

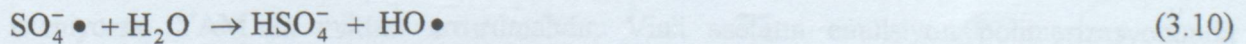




Redoks sistemleri ile düşük sıcaklıklarda serbest radikal üretimi sağlanabilmektedir. SBR üretiminde, önceleri peroksidisülfatlarla 50°C'de yapılan emülsiyon polimerizasyonu demir-hidroperoksit redoks sistemiyle 5°C'de yapılabilmektedir.

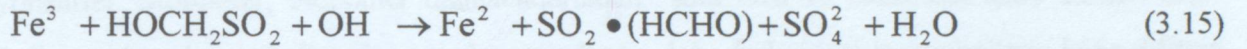
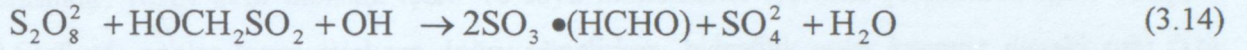
Persülfatların verilen bir sıcaklıktaki bozunma hızları, aktivatör gibi davranan belirli indirgen maddeler yada az miktarda çok değerlikli metal tuzlarının eklenmesiyle artırılabilir. Redoks sistemlerinin ilk indirgeme bileşikleri düşük sülfüroksiasit tuzlarıdır. Bunlara örnek olarak sodyum bisülfid (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 Fe 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 ısısal 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 yöntemler ve iz element araştırmaları, persülfatların ayrılması sonucu oluşan radikallerin son gruplarında sülfonatların da bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca sülfatlı ayırma prosesleri ile üretilen polimerler üzerinde yapılan kulometrik 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 korozyonluğu üzerinde etkilidir.

Üç bileşenli başlatıcı sistemlerindeki reaksiyonlar karışık olmasına rağmen aşağıdaki eşitlikler bunların en önemlileridir.



Radikal oluşum hızı Fe iyonu konsantrasyonuna bağlıdır. İndirgen bileşene ve persülfat konsantrasyonuna ise daha az bağlıdır. Bundan da anlaşılabileceği gibi reaksiyonun hızını belirleyen adım Fe^{3+} iyonlarının Fe^{2+} iyonlarına indirgenmesini içeren iki eşitliktir (3.13 ve 3.15). Persülfat ve Fe^{2+} iyonlarının oluşması bu görüşü desteklemektedir. Fe^{2+} 'dan Fe^{3+} iyonlarına hızlı dönüşüm nedeniyle bu tür polimerizasyonlar çabuk sonlanır, ancak indirgeme bileşenlerinin eklenmesiyle polimerizasyon tekrar başlatılır. Böylece; $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ çevrimi tamamlanmış, düzenli ve yeterli sayıda primer radikal oluşmuştur.

3.4. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Emülsiyonlaştırıcılar

Emülsiyonlaştırıcı ajanlar (YAM); monomer ile su fazı arasındaki yüzey gerilimi düşürürler. Böylece monomer suyun içinde dağılır yada emülsifiye edilir. Genelde YAM'nin miktarı son lateks partikülünün ortalama büyüklüğü üzerinde etkilidir. Genel kural; yüksek miktarda YAM kullanımı küçük polimer partiküllerinin, düşük miktarda YAM kullanımı da büyük polimer partiküllerinin oluşumunu sağlar. Son latekste; düşük partikül büyüklüğü ve yüksek viskozite isteniyorsa, YAM'nin miktarı arttırılmalıdır. Vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonunda ağırlıkça % 0,05 ile % 2 konsantrasyonlarda anyonik ve noniyonik YAM'ler kullanılmıştır. Ağırlıkça monomerin % 0,1 ile % 4'üne (anyonik YAM'ler için düşük konsantrasyon, noniyonik YAM'ler için yüksek konsantrasyon) karşılık gelmektedir.

Emülsiyonlaştırıcılar (YAM'ler, sabunlar, dispersiyon ajanları, deterjanlar) misellerin içinde monomerin çözünmesiyle iyi bir partikül dispersiyonunda önemli rol oynarlar ve monomer

damlacıklarını emülsiyon sisteminde stabilize ederler. YAM'ler büyüme aşamasında oluşan şişmiş polimer- monomer partikülünün ve polimerizasyon sonunda oluşan partikülün stabilizasyonunu sağlarlar. Bazen partikülün nükleasyonu için bir yer, bazen de zincir transfer ajanı ve geciktirici olarak görev alırlar.

Emülsiyonlaştırıcılar apolar (hidrofobik ya da yağda çözünen), polar (hidrofilik ya da suda çözünen) olmak üzere iki kısımdan oluşur. YAM, CMC (Kritik Misel Konsantrasyonu)'nun üzerinde dağılmış olan molekülleri toplayarak misel yapısını oluşturmaktadır. Miseller; 50-100 arasında yüzey aktif molekül içerir ve suyu monomerler içerisine çekme özelliğine sahiptir. Misellerde apolar kısım merkeze doğru yönelirken, hidrofilik polar kısımlar dıştaki sulu faza yönelirler. Monomer, monomer damlacıklarından sulu faza ve misellerin içine diffüze olur. Polimer oluşurken miseller şişmeye devam eder ve daha fazla monomer misellerin içine diffüze olur. Sonuçta misellerin yapısı parçalanır ve YAM molekülleri polimer partikülleri üzerinde unimoleküler absorblanmış tabaka olarak kalırlar. Monomer, bu polimer partikülüne dönüşüm tamamlanıncaya kadar difüze olmaya devam eder.

Emülsiyonlaştırıcılar; anyonik, katyonik, noniyonik ve amfoterik olarak 4 ana grupta inceleyebiliriz. Noniyonik ve anyonik YAM'ler, katyonik ya da amfoterik YAM'ler ile karşılaştırıldığında; poli(vinil asetat)'ın persülfatla yapılan emülsiyon polimerizasyonunda daha uyumlu sonuçlar vermiştir. VAc ile yapılan polimerizasyonlarda, genelde farklı tipte YAM karışımları (noniyonik ve anyonik) birlikte kullanılır. Bu elektrolit farklılıklarında, yüksek sıcaklıklarda latekse yüksek kolloidal stabilite kazandırır ve partikül büyüklüğünün kontrolünü sağlar. Emülsiyon polimerizasyonu formülasyonunda kullanılan çok değişik ticari yüzey aktif maddeler vardır.

1940'lı yılların sonlarına doğru bir molekülün suda ve yağda çözünebilir kısımlarını belirten HLB (hidrofil-liyofil dengesi) geliştirilmiştir. HLB metodu; düşük hidrofilik özellikteki maddelerin düşük HLB değerine sahip olduğunu göstermektedir. HLB değerinin yükselmesiyle hidrofilik özellik artar. Genellikle düşük HLB değeri(6 ya da 7'den düşük) hidrofobik olarak tanımlanır ve yağ-su emülgatörü olarak kullanılır. Yüksek HLB değerine (8'den daha yüksek) sahip emülgatörler hidrofiliktir ve poli(vinil asetat) lateksindeki gibi su-yağ emülsiyonunda kullanılır. (Çizelge 3.3)

1990'lı yıllarda YAM adsorbsiyon enerjileri lateksin partikül büyüklüğü üzerinde etkisi olduğu tespit edilmiştir (Erbil, 2000).

Çizelge 3.3 Emülgatörlerin Sudaki Çözünürlükleri ve HLB Skalası

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

3.4.1 Noniyonik Emülsiyonlaştırıcılar

Noniyonik emülsiyonlaştırıcılar, esasen yüksüzdürler ve bileşiklerde kullanıldığı zaman iyonik YAM tarafından uygunsuzluk gösteren durumları ortadan kaldırır. Bu emülgatörlerle genellikle partikül büyüklüğü büyük olan lateksler elde edilir.

Noniyonik emülsiyonların seçimi; yani yüksek, orta ve düşük EO ünitelerinin karışımlarının kullanımları lateksin partikül büyüklüğü, viskozite, donma-erime stabilitesi, film görünümü, suya dayanıklılık ve monomer dönüşümü üzerinde etkilidir. Bununla beraber bir çok emülsiyonlaştırıcı suda çözünür ve polimer filmin suya duyarlı olmasını sağlar.

Noniyonik emülgatörler, başlıca dört ana gruba ayrılır :

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

Bunun dışında çok az üretilen polioksialkilenoksit blok kopolimerleri bulunur.

Etoksilatlanmış alkil fenoller'den en çok kullanılanları (1966 yılına kadar ve günümüzde) nonil-fenol poli(oksietilen) ve dodesil-fenol poli(oksietilen) etanollerdir. Dallanmış alkil grupları son yıllarda yerini lineer alkil gruplarına bırakmıştır. Etoksillenmiş C_{8-12} alkil fenollerin aromatik karakteri daha zayıftır. Donuk sarı renkli yada hemen hemen renksiz sıvı ya da vaksdır. (Çizelge 3.4' de etoksilatlanmış alkil fenollerin bazı özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan non-iyonik karakterdeki etoksilatlanmış alkil fenollerin kimyasal özellikleri

DİSPONİL	NP 10	NP 20	NP 30	NP 40	NP 50
Görünüş (20°C)	Berrak likid	Beyaz vaks	Beyaz vaks	Beyaz vaks	Beyaz vaks
Aktif madde minimum (%)	99	99	99	99	99
PH	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7
Bulutlanma noktası (°C)	58-63	70-74	73-78	73-78	73-78
HLB	13.4	16	17.2	17.8	18.2

3.4.2 Anyonik Emülsiyonlaştırıcılar

Anyonik emülgatörlerdeki hidrofilik parçacık $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-(OCH_2-CH_2)_n-SO_3^-$, $-OPO_3^{2-}$ gibi negatif yüklenmiş polar bir gruptur (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993) Molekülün hidrofobik kısmı, $C_{12}-C_{24}$ den oluşan alkil yada aril grupları olabilir (Ullmann's Enc.Ind.Chem. 1993). Anyonik emülgatörler trietanol gibi amonyum ve amin tuzları, su ve hidrokarbonlarla uygun bir şekilde assosiye olurlar. Bu yüzden emülsiyonlaştırma ve deterjan uygulamalarında geniş bir şekilde kullanılırlar. Miselar çözünme (emülgatör yardımı ile çözünme) assosiye katyonların benzerliği ve iyonik kuvvetlerle sağlanır. Üretilen anyonik emülgatörlerin % 96'sını karboksilat ve sülfonatlar oluşturur. *Karboksilatlar* ; sabunlar ve aminokarboksilatlar olmak üzere ticari olarak kullanılan iki önemli alt gruptan oluşur. pH=9 aralığında etkindirler. *Sülfonatlar* ; biyolojik olarak bozunabilen veya bozunmayan hidrokarbon (R) içeren, RSO_3Na genel formülüne sahip emülgatör maddelerdir. SO_3^- grubunun yüzey aktivitesi pH değişimlerinden yada ağır metal iyonlarından etkilenmez. Ekonomik olduğu için en çok üretilen, üzerinde en

3.4.3 Katyonik Emülsiyonlaştırıcılar

Katyonik emülgatörler bir hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Bu grubun endüstriyel önemi olan bileşikler primer amin, sekonder amin ve kuaterner amonyum tuzlarıdır (Kirk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969). Genellikle asidik pH'larda aktivite gösterirler. Katyonik emülgatörlerin birçok başlatıcı sistemlerini ters yönde etkilediği görülmüştür (Baysal,B.1994). Kuaterner amonyum bileşikler HCl ve H₂SO₄ ile nötral tuz oluşturan kuvvetli bazlardır. Polioksi etoksilatlanmış katyonikler, asidik çözeltide katyonik gibi ve bazik çözeltide noniyonik gibi davranırlar. Katyonik emülgatörler, asidik çözeltelerde ve noniyonik sistemlerde dağıtıcı, emülsiyon yapıcı, ıslatıcı, tekstil için kaydırıcı ve yumuşatıcı, köpük kararlılığını sağlayıcı ve korozyon inhibitörü olarak oldukça geniş bir şekilde kullanılırlar. Ayrıca birçok kuaterner katyonik emülgatör mikrop ve küf öldürücü etki yapar. Noniyonik emülgatörlerle birlikte kalıcı deterjan özelliği vermek üzere kullanılır (Kirk-Othmer Enc.Chem.Tech. 1969). Emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyon hızı düşük olup, ürün latekste çok kararlı değildir. Katyonik emülgatörler ; oksijen içermeyen aminler, oksijen içeren aminler, amid içeren aminler ve kuaterner amonyum tuzları olmak üzere 4 ana grupta toplanabilir.

3.4.4 Amfoterik Emülsiyonlaştırıcılar

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

3.4.5 Koruyucu Kolloidler

Koruyucu kolloidler; çökmeye karşı lateksin partikül stabilitesini arttırmak için kullanılır. Koruyucu kolloid olarak suda çözünen bileşikler kullanılır. Koruyucu kolloidler; polivinilasetatın emülsiyon polimerizasyonunda polimer partiküllerinin aglomerasyonu (toplanma, yığılma) önlemek amacıyla kullanılır. Bu polimer partikülleri tarafından absorblanmazlar, polimer partiküllerinin yüzeyini sararak aglomerasyonu önlerler. Suda

polivinilasetatın emülsiyon polimerizasyonunda polimer partiküllerinin aglomerasyonu (toplanma, yığılma) önlemek amacıyla kullanılır. Bu polimer partikülleri tarafından absorblanmazlar, polimer partiküllerinin yüzeyini sararak aglomerasyonu önlerler. Suda çözünen polimerler emülsiyon partiküllerini kaplar ve su molekülleri tarafından etrafi sarılır. Büyük kısmı sulu faza yayılırken koruyucu kolloidin bir kısmı partikül yüzeyi tarafından adsorblanır. Bu durum polimer- polimer etkileşmesini önler. Bu sebepten dolayı partiküllerin koagülasyonu ve aglomerasyonu engellenmiş olur. Bu çeşit stabilizasyona sterik stabilizasyon denir. Koruyucu kolloidlerin özellikleri maddeler halinde şöyle sıralanabilir:

- 1) Sulu fazın viskozitesini artırır.
- 2) Partiküllerin birbirine yaklaşmasını önleyerek topaklanmasının önüne geçer.
- 3) Katı partiküllerin (solid) sedimantasyonu oranlarını düşürür.
- 4) Lateksin üzerinde stabilizatör rolü oynar.

Koruyucu kolloidlerin bazı dezavantajları vardır. Suda çözünemediğinden suya duyarlı bir film özelliği verirler. Polimer partikülleri tarafından absorblanmadıkları zaman filme düşük ovalanma direnci (low scrub resistance) kazandırır. Bu sebepten dolayı koruyucu kolloidlerin konsantrasyonu mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır. Genellikle formülasyonun % 1-5 oranında koruyucu kolloid kullanılır.

Genel olarak iki çeşit koruyucu kolloid vardır.

- 1) Doğal ya da modifiye edilmiş doğal ürünler:

Zamk jeli, arap zamkı, tragaranth zamkı, suda çözünen nişastalar: pektin, jelatin ve alginatlar, modifiye edilmiş sellülozlar: hidroksi etil sellüloz ve karboksi metil sellüloz gibi.

- 2) Sentetik ürünler:

Poli(vinil alkol), poli(metakrilamid), poli(vinil piroolidon), sülfonatlı polistiren ve alkali tuzlu polimetakrilik ve poli(akrilik asit). Bunlar arasında en çok kullanılan poli(vinil alkol) (PVA) ve hidroksi etil selülozdur.

3.4.5.1. Poli(vinil alkol) (PVA)

Poli(vinil asetatın) hidrolizi sonucunda suda çözünen büyük molekül ağırlığına sahip poli(vinil alkol) polimeri oluşur. % 87-89 hidroliz derecesi vinil asetatın endüstrideki emülsiyon polimerizasyonunda koruyucu kolloid olarak kullanılır. Koruyucu kolloidler monomeri emülsiyonlaştırmak için çift fonksiyona sahip olup, proses esnasında oluşan polimer

partikülünün stabilizasyonunu sağlar. Poli(vinil alkol)'ün özellikleri; seçilen poli(vinil asetat)'ın zincir uzunluğuna ve hidroliz derecesine bağlıdır.

PVA'nın fiziksel özellikleri; kendi molekül ağırlığı ve hidroliz derecesiyle kontrol edilir. Sabit hidroliz derecesindeki PVA'da molekül ağırlığının artması sudaki çözeltinin viskozitesini, yüzey gerilimini, su ve çözücünün direncini, meydana gelen PVA filminin yapışma gücünü artırır, suda çözünmesini azaltır. Sabit molekül ağırlığındaki PVA'nın hidroliz derecesinin artması; su ve çözücünün direncini, kristallliğini, yüzey gerilimini, yapışma gücünü, meydana gelen PVA filminin hidrofilik yüzeye yapışma özelliğini artırır. PVA çözeltisinin sudaki yüzey gerilimi hidroliz derecesinin % 88'den % 98'e çıkmasıyla lineer olarak artar, % 98'in üzerinde keskin bir artış gözlenir.

Katı polivinil alkolün tamamı oda sıcaklığında ya da az ön ısıtmayla suyun içinde dağılması gereklidir. Bu nedenle PVA çözeltisi emülsiyon polimerizasyonunda önceden hazırlanmalıdır. Polivinil alkol çözeltileri hazırlanırken köpük kesici gereklidir. Silikonlu köpük kesiciler en etkili olanıdır fakat bunların etkileri uzun süre devam etmez ve bazı koşullar altında sulu çözeltinin ıslatıcı özelliği azaltır. Bu yüzden tercih edilmemektedir. Silikonlu olmayan köpük kesici ajanları oktil alkol ve tribütilfosfat (nopco-1497-v) bazlıdır. Sulu çözeltiye ağırlıkça % 0,01- % 0,05 arasında ilave edilirler. Polivinil alkol çözeltileri bir çok elektrodla uyum gösterir. PVA'nın çökmediği görülmüştür. Poli(vinil alkol) bir çok organik çözücüde çözünmez.

Vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonunda koruyucu kolloid olarak kullanılan PVA'nın farklı derecelerinin kullanımı üzerinde çalışılmıştır. İyi stabilite sadece kısmen hidroliz olmuş PVA ile elde edilmiştir. Asetil içeriği ve asetil gruplarının dağılımı stabiliteyi artırır. Poli(vinil alkol)'ün hidroliz derecesinin seçimi, son PVAc lateksinin viskozitesinin kontrolünde önemlidir. Vinil asetatı emülsiyon polimerizasyonunda genelde kısmen hidroliz olmuş (genellikle 88) orta viskoziteli dereceler kullanılır. Tamamen hidrolize uğramış PVA normalde endüstride emülsiyon polimerizasyonu esnasında kullanılmaz. Fakat emülsiyon polimerizasyonu tamamlandıktan sonra lateks filminin suya dayanıklılığını arttırmak için ilave edilir. Lateksin viskozitesi; kullanılan PVA'nın molekül ağırlığıyla, miktarıyla, asetilasyon derecesiyle artar.

Poli(vinil alkol) bazen misel oluşturan emülsifiyanlar ile bağlanmada kullanılır. Eğer formülasyonda tamamen hidrolize edilmiş PVA kullanılırsa emülsifiyanın varlığı önemlidir. Emülsifiyanın miktarı; poli(vinil alkol)'ün adsorblanma derecesine bağlıdır. Eğer adsorblanmamışsa emülsifiyan miktarı bağımsız seçilir. Sodyum dedosilsülfat PVA ile beraber

kullanılırsa, adsorbsiyon meydana gelir ve bir kompleks oluşur. Bu kompleks polielektrolit gibi davranır. Emülsifiyanlar poli(vinil alkol)'ün asetil gruplarıyla etkileşirler. PVA'nın varlığında suda sodyum-n-hekzadesülfat gibi iyonik YAM'lerin çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiştir.

Başlatıcıyla PVA birbirini etkiler. Vinil asetat monomerinin yokluğunda 60 °C'de H₂O₂, poli(vinil alkol)'ün oksidasyonuna sebep olmuştur ve karbonil içeriği artmıştır. Amonyum persülfatın 60 °C'de oksidasyonu ile yine karbonil grubu artmıştır, persülfat miktarının artmasıyla karbonil sayısı artmıştır.

Homojen koşullar altında polimerizasyonun gerçekleştiği sistem içinde transfer mekanizmasıyla graft kopolimerizasyonunun olması mümkündür. Vinil asetat monomeri yüksek graft eğilimi gösterir ve başlatıcı- radikal poli(vinil alkol)'e saldırmasıyla makro radikal oluşturur. Bu makro radikal vinil asetat polimerizasyonunu başlatır. Emülsiyon polimerizasyonunda graft kopolimerizasyon derecesi poli(vinil alkol)'deki asetil içeriğinin artmasıyla artar.

Koruyucu kolloid olarak poli(vinil alkol) içeren vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonunda zincir transfer ajanı olarak tert- dedosil merkaptan kullanılırsa son molekül ağırlığı ve graft kopolimer fraksiyonunun polidispersitesi düşürülmüş olur.

Bir polimer emülsiyonunun minimum sıcaklıkta oluşturduğu sürekli filmin(MFT) özellikleri polimere ve koruyucu kolloide bağlıdır. PVAc latekslerinde vinil asetat monomerinin ağırlığının % 3-11 arasında PVA kullanıldığında MFT'nin düştüğü bulunmuştur. Poli(vinil asetat)'ın MFT'si 15-21 °C arasındadır ve film oda sıcaklığında kolay kırılır. Dibütil ftalat ya da bağlayıcı solvent olan 2-bütoksi etanol plastikleştiricilere ihtiyacı vardır. Bu solventlerin ilavesiyle elde edilen polivinil alkol bazlı poli(vinil asetat) latekslerinin iyi stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Diğer yönden; film oluşturma hızı PVA içeriği arttıkça azalır. Kuru lateks filminde ışın saçılmasıyla ve yüksek polidispers latekslerde yapılan araştırmada poli(vinil asetat) partiküllerinin poli(vinil alkol)'ün içine gömüldüğü bulunmuştur.

3.4.6. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Diğer Yardımcı Maddeler

3.4.6.1. Tampon Çözeltiler

Emülsiyon sistemleri pH'a karşı duyarlıdırlar ve pH'ın dönüşüm ve lateksin stabilitesi üzerine kesin etkisi vardır. Reaksiyon ortamında tampon çözeltileri kullanarak (örneğin NaHCO₃, sodyum asetat- asetik asit ya da difosfat- monofosfat gibi) pH'ı 4,5-5,5 arasında sabitleyebiliriz.

pH ile bağlantılı olarak; vinil asetat monomerinin ve polimerinin hidrolizi problem olmuştur. Poli(vinil asetat) ve polivinil alkolün hidrolizi bitmiş bir emülsiyon için ihmal edilebilir. Bununla birlikte başlatıcı artıklarından meydana gelen aşırı asitlik vinil asetat monomerinin hidrolizinde önemlidir. Zayıf asidik ortamda vinil asetat monomerinin hidrolizi sonucunda asetik asit ve asetaldehit oluşur. Vinil asetat monomerinin emülsiyon polimerizasyonunda hidrolizi engellenmek isteniyorsa pH mümkün olduğu kadar nötre yakın olmalıdır. Bunun yanında bir çok başlatıcının parçalanma hızı pH'a bağlıdır. Asidik koşullar altında persülfat başlatıcılarının parçalanması hızlanır. Bunun sonucunda polimerizasyon sisteminde serbest radikallerin sayısının düşmesiyle dönüşüm azalır. Bu sebepler yüzünden polimerizasyon esnasında asitliği ya da pH 4,5- 5,5 gibi dar bir aralıkta sabit tutulmalıdır. Emülsiyon polimerizasyonu esnasında pH'ı kontrol etmek çok önemlidir. Tampon çözeltiler tuz kökenlidir. Bu da lateksin kolloidal stabilitesini ve partikül büyüklüğünü etkiler.

3.4.6.2. 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 adsorbsiyonunu olumsuz yönde etkileyebilir. Bu sebeplerden dolayı emülsiyon polimerlerinin üretiminde deiyonize suyun kullanılması tavsiye edilir.

4. VİNİL ASETATIN AKRİLİK MONOMERLERLE

KOPOLİMERİZASYONU

4.1. Akrilik Monomerler

Akrilik monomerleri, akrilik asit ve metakrilik asitin monomerik alkil esterleri oluşturur. Ama aynı zamanda kendileri serbest asitleri içerirler ve amid ve nitriller gibi türevlenirler. Bunun yanında amidler ve esterler yan zincirde hidroksil gibi fonksiyonel grup taşırlar. Akrilik ester emülsiyon homopolimerleri akrilik monomerlerden hazırlanırlar. İç ve dış kaplamalarda, deri, tekstil ve kağıt için bağlayıcı, laminatlar, elastomerler, PVC plastikleri ve zemin cilaları için yapıştırıcı olarak kullanılırlar. Bu lateksler stabildir, pigmentleri iyi bağlarlar. Akrilik monomerler ya stirenle ya da vinil asetatla kopolimerize edilirler ve elde edilen lateks filmlerinin son özellikleri değişir. Örneğin camısı geçiş sıcaklığı (T_g), minimum film oluşturma sıcaklığı (MFT) çözünürlük ve morfolojik dizaynı gibi.

Akrilik monomerlerin homopolimerize olan ya da vinil asetat ile kopolimerize edilen miktarı yazılamayacak kadar fazladır. Polimerize olan akrilik ester monomerleri hakkında 3 genel sınırlama vardır:

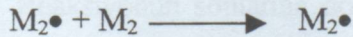
- 1) Monomerlerin emülgatörlü çözeltilerde tamamen olmasa da kısmen çözünmesi gerekmektedir.
- 2) Bu monomerler çözünmenin meydana geldiği sıcaklıkta polimerize olabilmelidir.
- 3) Bu monomerler su, YAM ya da ilave edilen diğer maddelerle reaksiyona girmemelidir.

Monomer- radikal reaksiyonları rezonans, sterik ve polarite etkilerine bağlı ve oldukça karışıktır. Bununla beraber henüz kopolimerleşmemiş kopolimer çiftleri için monomer reaktivite oranlarını tahmin etmek istenebilir. Alfrey ve Price bu amaçla Q- e parametrelerini geliştirdiler. Q- e bağıntısından yararlanarak monomer reaktivliklerini hesaplamak için standart olarak stiren seçilmiş ve bu monomer için $Q = 1.0$, $e = -0.80$ değerleri verilmiştir. Önemli birkaç monomer için bazı fiziksel, termodinamik özellikler ve Q- e değerleri Çizelge (4.1)'de verilmiştir (Erbil, 2000).

Çizelge 4.1 Seçilen akrilik monomerlerin fiziksel ve termodinamik özellikleri

Monomer	Yoğunluk (g/cm ³)	Sudaki Çözünürlük (g/100 g)	Spesifik Isı (J/g ⁰ C)	Polimerizasyon Isısı (kJ/mol)	Kopolimerizasyon Parametreleri	
					Q	e
Metil Akrilat	0.950	5.20	2.01	78.7	0.45	0.64
Etil Akrilat	0.917	1.51	1.97	77.8	0.41	0.55
Bütül Akrilat	0.894	0.20	1.92	77.4	0.38	0.85
2-EHA	0.881	0.01	1.92	60.7	0.37	0.24
Akrilik Asit	1.045	∞	2.10	77.0	0.83	0.88

Monomer reaktivlik oranlarını ifade eden r_1 ve r_2 parametreleri, verilen bir radikalin kendi monomerini reaksiyona sokma, hız sabitini diğer monomerin reaksiyona girme hızı sabitine oranını gösterir. Bu nedenle $r_1 > 1$ verilen $M_1\bullet$ radikalının M_1 monomerini reaksiyona sokmayı tercih ettiğini, $r_1 < 1$ ise M_2 monomerini reaksiyona sokmak istediğini gösterir.



Vinil asetat radikali oldukça reaktiftir ve reaktivite oranı (r_1) çok küçüktür. Bu nedenle Vinil asetat kolaylıkla kopolimerize olmaz. Vinil asetat ile bazı monomerlerin kopolimerizasyon reaktivite deperleri Çizelge(4.2)'de verilmiştir. Etil, bütül ve 2-etilhekzil akrilat, vinil asetat için önemli komonomerlerdir. Vinil asetatın reaktivite oranı $r_1 = 0.05$ ve butil akrilatın $r_2 = 3.1$ olarak verilmiştir (Erbil, 2000).

Çizelge 4.2 Vinil asetatın (M_1) kopolimerizasyon reaktivite oranları ve komonomerleri (M_2)

Komonomer (M_2)	r_1	r_2	Sıcaklık($^{\circ}\text{C}$)
Akrilamid	0.07	7.5	50
n- Bütıl Akrilat	0.0388	5.529	50
2- Etilhekzil Akrilat	0.04	7,5	60
Metil Metakrilat	0.015	20	60
Vinil Versatat VV10	0.99	0.92	60

4.2. Vinil Asetat- Bütıl Akrilatın Emülsiyon Kopolimerizasyonu

Poli(vinil asetat) latekslerinin özellikleri diğer monomerlerle kopolimerizasyonu vasıtasıyla değişir. Vinil asetat- bütıl akrilat emülsiyon kopolimerizasyonu endüstriyel öneme sahip bir prosestir. Bu reaksiyon monomer reaktivite oranlarında ($r_{VAc} = 0.08$, $r_{BuA} = 7.2$) ve sudaki çözünürlüklerindeki (20°C 'de sırasıyla 0.291 ve $0.006 \text{ mol.dm}^{-3}$) büyük farklar nedeniyle karmaşıktır. Her iki faktörde reaksiyonu kesikli emülsiyon kopolimerizasyonu ile gerçekleştirildiğinde kopolimerizasyon kompozisyonunda dönüşümle büyük bir sapmaya neden olur. Reaksiyonun başlangıcında oluşan kopolimer moleküllerinde n- bütıl akrilat tekrarlanan birimleri fazladır. Böylelikle reaksiyon sırasında, n- bütıl akrilat daha yüksek reaktivitesi nedeniyle vinil asetatın çok daha hızlı tükenir. Komonomer karışımındaki vinil asetatın mol fraksiyonunun artması sonucu dönüşüm artar ki, bu durum oluşan kopolimer moleküllerindeki vinil asetatın mol tekrarlanan birimlerinin mol fraksiyonundaki artışla uyum gösterir. Reaksiyonun sonlarına doğru çok az miktarda n- bütıl akrilat geriye kalır ve oluşan polimer molekülleri temel olarak vinil asetat homopolimerleridir.

Vinil asetat- bütıl akrilat kopolimer lateksleri endüstriyel olarak önemli olan maddelerden biridir. Bu lateks tipi yoğun olarak mimari kaplama piyasasında kullanılır. Bu durum onun kütle özellikleri olduğu kadar reolojik özelliğidir. Makgawinata et. al. vinil asetat- bütıl akrilat kopolimer latekslerinin hazırlanmasını tartışılar. Temel fikir şudur ki, monomer karışımının besleme oranı lateksin son özellikleri üzerinde bir etkiye sahiptir. Bu, sırasıyla 0.004 ve 5.50 reaktivite oranına sahip VAc ve BuA için beklenen bir durumdu. Aynı araştırmacılar bileşimsel heterojenlik açısından yarı- kesikli polimerizasyonların kesikli polimerizasyonlardan daha iyi kontrol sağladığı sonucuna vardılar. Partikül boyutu ve dağılımı; komonomer bileşimi ve

besleme metoduyla ve bütül akrilatca zengin kopolimerde elde edilen en küçük partikül boyutuyla değişir. Yarı- kesikli polimerizasyonlarda kesikli polimerizasyonlardan daha küçük partiküller üretilir. Makgawinata et. al ve Donescu et. al. Daha hidrofofik komonomerin partikül boyutu azalmasından sorumlu olduğunu belirtmişlerdir. Artan hidrofofiklik ilk oluşan partiküllerin sürfaktanın yüzeyde daha kolay adsorblanması nedeniyle daha fazla stabil olması için kolaylık sağlar (Lovell ve El-Aasser, 1997).

polimerizasyon ortamında sürfaktanın partikül boyutunu etkilemesiyle ilgili olarak yapılan araştırmalar, sürfaktanın partikül boyutunu etkilediğini göstermiştir.

Emulsiyon polimerizasyonunda sürfaktanın partikül boyutunu etkilemesiyle ilgili olarak yapılan araştırmalar, sürfaktanın partikül boyutunu etkilediğini göstermiştir. Sürfaktanın partikül boyutunu etkilemesiyle ilgili olarak yapılan araştırmalar, sürfaktanın partikül boyutunu etkilediğini göstermiştir. Sürfaktanın partikül boyutunu etkilemesiyle ilgili olarak yapılan araştırmalar, sürfaktanın partikül boyutunu etkilediğini göstermiştir.

3.1.1. Kesikli (Batch) Reaksiyonlar

İşletmeler ve laboratuvarlarda kesikli reaksiyonlar en yaygın olarak kullanılan reaksiyon türüdür. Kesikli reaksiyonlar, reaksiyon ortamında reaktiflerin belirli miktarda karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Kesikli reaksiyonlar, reaksiyon ortamında reaktiflerin belirli miktarda karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Kesikli reaksiyonlar, reaksiyon ortamında reaktiflerin belirli miktarda karıştırılmasıyla gerçekleştirilir.

Kesikli reaksiyonlar, reaksiyon ortamında reaktiflerin belirli miktarda karıştırılmasıyla gerçekleştirilir.

- 1) Reaktifler, belirli miktarda karıştırılarak reaksiyon ortamına girer.
- 2) Reaktifler, karıştırılır ve reaksiyon ortamına girer.
- 3) Reaktifler, karıştırılır ve reaksiyon ortamına girer.
- 4) Reaktifler, karıştırılır ve reaksiyon ortamına girer.
- 5) Reaktifler, karıştırılır ve reaksiyon ortamına girer.
- 6) Reaktifler, karıştırılır ve reaksiyon ortamına girer.

Kesikli reaksiyonlar, reaksiyon ortamında reaktiflerin belirli miktarda karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Kesikli reaksiyonlar, reaksiyon ortamında reaktiflerin belirli miktarda karıştırılmasıyla gerçekleştirilir.

5. EMÜLSİYON POLİMERLERİNİN ÜRETİM PROSESLERİ

5.1. Emülsiyon Polimerlerinin Üretiminde Kullanılan Reaktör Tipleri

Çeşitli hammaddelerin reaktöre ilavesindeki program ve yöntem, polimerizasyonun yürüyüşü, reaktörün performansı ve ürün özellikleri üzerinde etkilidir. Birçok ticari proseste reaktör, polimerizasyon reaksiyonu sırasında hammadde akışı ile beslenir. Hammaddelerin reaktöre beslenmesi sürekli veya kesikli bir yöntem ile reaktöre beslenir.

Emülsiyon polimerizasyonu için birçok pilot ya da ticari üretim yapan reaktör modelleri geliştirilmiştir. Bunlar kesikli, yarı kesikli ve sürekli reaktörler olarak sınıflandırılırlar. Son yıllarda ise bunlara boru (loop) reaktörler de eklenmiştir. (Warson, H. 1983; Geddes, K. 1983; Enc. Poly. Sci. Eng. 1986; Bataille, P. et al. 1989; Geddes, K. R. 1989; Poehlein, G. W. 1993; Abad, C. et al. 1994).

5.1.1. Kesikli (Batch) Reaktörler

İşletimi en kolay reaktörlerdir. Çevrimin başına yakın, maddeler ilave edilir, polimerizasyon gerçekleştirilir ve ele geçen son ürün lateks alınır. Tipik bir kesikli proseste bir ön emülsiyonlaştırma tankının içinde, başlatıcı maddenin sulu çözeltisi hariç tüm hammadde, ana reaktöre yüklenmeden önce, emülsifiye edilir.

Kesikli reaktör ile üretim, sırası ile şu aşamaları içerir;

- 1) Reaktöre, başlatıcı hariç reçetede ki tüm maddeleri içeren bir emülsiyon şarj edilir.
- 2) Başlatıcı ilave edilir, eğer önemülsiyon soğuk ise reaktör ısıtılır.
- 3) İnhibitör tümüyle tükendiğinde ve ekzotermik reaksiyon başladığında soğutma da başlatılır.
- 4) Hedeflenen dönüşüme ulaşıldığında, reaksiyon, soğutma işlemi veya bir shortstop ilavesi ile durdurulur.
- 5) Ele geçen ara ürün reaktörden alınarak gerekli olan son ilavelerin yapılacağı bir karıştırma tankına yüklenir.
- 6) Reaktör temizlenir ve bir sonraki üretim için yeniden hazırlanır.

Kesikli reaktörler araştırma ve geliştirme çalışmalarında sıkça kullanılırlar. Isı transferi, yüksek, ısı transfer yüzeyi / hacim oranı nedeni ile hızlıdır ve sıcaklık kolaylıkla kontrol edilir.

Polimerizasyonun yürüyüşünü kontrol etmek ve değiştirmedeki zorluklar kesikli işlemlerin (reaktörlerin) dezavantajlarıdır.

5.1.2. Yarı Kesikli (Semibatch) Reaktörler

Yarı kesikli reaktörlerde uygulama; reçetenin bir kısmının, reaksiyon başlangıcında yüklenmesi, kalan hammaddenin ise kontrollü şeklindedir. Bu yöntem reaksiyon ve ürün özellikleri üzerinde iyi kontrol sağlar. Ayrıca bu tür prosesler, basit bir reaktörde, çok çeşitli lateks ürünlerin üretilmesine imkan verirler. Reaksiyon çevrimleri, ısının salıverilmesini sınırlamak, tanecik sayısı ve boyutunu, polimer kompozisyonunu ve diğer parametreleri kontrol etmek üzere ayarlanabilir. Ancak bir parametreyi geliştirmek amacı ile yapılan değişiklikler diğer parametreler üzerinde istenmeyen etkiler oluşturabilir.

Yarı kesikli prosesler, kesikli ve sürekli sistemlere nazaran daha esnektirler. Ancak bu tür sistemlerin bazı dezavantajları da vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir;

- Sermaye yatırımı oldukça yüksektir.
- Çok çeşitli sıvı seviyelerinde çalışan reaktörlerde karıştırma işlemi çok daha zordur. Bunun için farklı karıştırıcı modellerine, örneğin uzun şaftlı, çok kanatlı (pervaneli) karıştırıcı modellerine ihtiyaç vardır.
- Ceketli reaktörlerde etkin ısı transferi alanı sıvı seviyesinin lineer bir fonksiyonudur.
- Reaksiyon çevrimleri daha uzundur ki bu da verimliliği azaltır.

5.1.3. Sürekli Reaktörler

Sürekli karıştırılan tank reaktörlerde (CSTR) çok çeşitli lateksler ürünler üretilir. Besleme bir veya daha çok hammadde akışı ile olur. Yüksek üretim hızlarına ihtiyaç duyulduğunda ve birbirleriyle yakın ilgisi olan ürünlerin üretiminde birçok avantaj sunarlar. Ele geçen ürünler, üretim durdurulmadan değiştirilebilir.

5.1.3.1. Boru (Loop) Reaktörü

Sürekli loop reaktör (CLR) emülsiyon polimerleri üretmede faydalı bir şekilde kullanılmaktadır. Geniş ısı transfer alanı / reaktör hacmi oranı sebebiyle 8 dk. gibi kısa kalma zamanıyla yüksek dönüşüm (% 98) sağlanmıştır. (Geddes, 1989) Bu durum reaktörün hacminin küçülmesi

sonucunda gerçekleşmiştir. Küçük hacim ve kısa alıkonma zamanıyla CLR farklı emülsiyon polimerlerinin üretiminde minimum kayıp ve esneklikle kullanılabilir.

Loop reaktörü ilk defa Lanthier tarafından emülsiyon polimerizasyonunda kullanılmıştır. Geddes ve Khan ürün verimini arttırmak için 4 tüplü sürekli (continuous) loop reaktörün (CLR) kullanılmasını önermişlerdir. Lee et al. (1990a, b, 1992) stirenin düşük katı maddeli emülsiyon polimerizasyonunun CLR'de denemiştir. Bu çalışmada; sıcaklık, emülsiyonlaştırıcı, başlatıcı, monomer konsantrasyonları ve alıkonma zamanının dönüşüm üzerine etkileri ve ortalama partikül çapları, polimer partiküllerinin konsantrasyonu sayısı ve ortalama molekül ağırlığı üzerinde araştırma yapılmıştır. (hem monomer dönüşümlerinde hem de polimer partiküllerinin sayısında yayınlanmıştır ama ne titreşimlere ne de çeşitli kararlı hallere rastlanmamıştır.) Bataille ve yardımcı çalışanlar (Rolling et al 1977, 1979; Bataille ve Dalpe, 1989; Labbadene ve Bataille, 1994) kesikli loop reaktöründe stiren ve vinilasetatın homopolimerizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Bütün koşullarda kesikli tank reaktöründe elde edilen dönüşümlerden, kesikli loop reaktöründeki dönüşümlerin biraz düşük olduğu bulunmuştur. Bu dönüşümün değeri laminar- düzensiz akışlı geçiş bölgesi için maksimumdur.

Abad et al. (1995a) aynı koşullar altında vinil asetatla veova-10 monomerlerinin kopolimerizasyonunu CLR (sürekli loop reaktörü) ve CSTR (sürekli karıştırılmalı tank reaktörü) ile kıyaslamak amacıyla inceleme yapmıştır. Bu araştırmalar sonucunda her iki reaktöründe aynı performansı verdiği tespit edilmiştir. Fakat zorunlu koşullar altında CSTR termal kaçağa eğilimli olduğu bulunmuştur. Oysa CLR'nin daha güvenli olduğunu söyleyebiliriz.

5.1.3.1.1. Loop Prosesinin Avantajları:

Şuna şüphe yok ki, tam anlamıyla loop reaktörünün fırın tipi kazan metoduyla üretilen emülsiyon polimerlerinin yerini aldığı söylenemez. Tabi ki baskın olduğu bir takım kısımları mevcuttur. Kısmen avantajları aşağıda sıralanmıştır.

1) Düşük Maliyeti: Aletin çevresi hariç tutulduğunda reaktör sıvı ve katı monomerler için fırın tipi kazan reaktörünün üçte- bir maliyetine, belki de VAc- etilen kopolimerlerinin üretimi için dizayn edilen basınçlı reaktörlerinin fiyatının onda birine imal edilebilir.

2) Düşük Tesisat Maliyeti: Loop reaktörü hafif olduğundan çelik destekli az uzun fırın (kesikli) kazan reaktörlere göre küçük yerlere yerleştirilebilir.

3) Düşük Çalışma Maliyeti: Küçük yapıda olduğundan düşük ısıtma ve havalandırma maliyetine sahiptir. Loop reaktöründe reaksiyonu başlatmak için ön ısıtma gerekmemektedir. Soğutma otomatiktir ve geri döndürme meydana gelmediğinden dolayı az denetim gerekmektedir. Arada sırada pompa ve ürün kontrol edilir. Olağandışı bir durumda sistem otomatik olarak kendini durdurur. Reaktörün düşük iç hacimli olması ürünün potansiyel kaybını minimuma indirir.

4) Güvenli: Isı yüzeyine sahip olmadığından proses vinil klorür ya da etilen gibi zehirli ve patlayıcı gazlı monomerler kullanıldığında güvenlidir. Sıvı monomerler küçük miktarda istenildiği gibi sürekli olarak reaktöre ilave edilebilmektedir. Ekzotermik reaksiyon sonucu olan şiddetli sıcaklık yükselmeleri ve bunun sonucu oluşan köpükler loop reaktöründeki küçük hacim yüzünden meydana gelir.

5) Düşük Hata Oranı: Ürünün özellikleri reaktörden sık sık örnek alınıp incelenebilir. Ürünün tamamı üretilmeden önce değerlendirme şansına sahibiz.

5.1.3.1.2. Loop Reaktörünün Dezavantajları

1) Farklı kompozisyonların çeşitli beslemelerinin ardarda kullanımıyla kesikli reaktörde eldesi mümkün olan “core- shell” tekniğini loop gibi sürekli proseste kullanamayız . Bu iki loop çiftiyle ya da daha fazla loop serisiyle mümkündür. Ama bu da teknik olarak ispatlanması gerekmektedir.

2) Loop reaktörünün düşük maliyeti, hafif ağırlığı ve yoğun hacmi; ürün kapasitesini arttırmak için daha fazla reaktörün ilavesiyle ucuz kılmaya müsaade eder. Bununla birlikte; tek bir reaktörün yıllık tonajı sınırlıdır. En iyi koşullar altında bile 5000 t / yıl

3) Koagülasyonun meydana gelmesini önlemek için yüksek mekanik stabiliteli reçetelere gerek duyulur.

4) Sirkülasyonlu davranıştan ötürü meydana gelen kesik kesik nükleasyon ürüne zarar verir. Bu aynı zamanda CSTR (sürekli karıştırılmalı tank reaktör)’de görülmüştür.

5) CLR prosesi hakkında yeterli bilgiye ne literatürde ne de patentlerde rastlanılmamaktadır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Vinil Asetat (VAc) :Elsan Elyaf AŞ ve Argon Kimya Sanayii ve Ticaret A.Ş.'den temin edilen ticari VAc monomeri hiçbir saflaştırma ve ön işleme tabii tutulmadan direkt olarak kullanıldı.

2-Etilhekzil Akrilat (2-EHA) : Bayramiks Boya Kimya San. Tic. A.Ş.'den temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan direkt olarak kullanıldı.

Polivinil Alkol (PVA) : Koruyucu kolloid olan PVA Hoechst-Celanese kaynaklı olup Argon Kimya Sanayii ve Ticaret A.Ş.'den sağlanmıştır. Tüm denemelerde (17-88)'lik kullanıldı. Bu % 87-89 hidroliz derecesine sahiptirler. Denemelerde kullanılan PVA'ler ağırlıkça %10 konsantrasyonunda -tamamen çözünmeleri için 95-96 °C de 2 saat sürekli karıştırıldı ve 10 damla Nopco eklenerek- stok çözelti olarak hazırlandı, reaksiyonda kullanılacağı zaman polimerizasyon reçetesine uygun konsantrasyona getirilerek kullanıldı. Polivinil alkollerde hiç bir saflaştırma işlemi yapılmadı.

Nonil Fenol Etoksilat (NP) : Denemelerde kullanılacak nonil fenol etoksilat, non-iyonik emülgatör olup Türk Henkel Kimyevi Maddeler Sanayii ve Ticaret A.Ş. ve Elsan Elyaf A.Ş.'den sağlandı. NP'ler % 99 saflıkta olup etoksilasyon sayısı 10 ile 40 arasında değişen bir seri olarak, polimerizasyonlarda hiçbir saflaştırmaya tabii tutulmadan kullanıldı.

Amonyum Persülfat (APS) :Merck amonyum persülfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, başlatıcısı herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanıldı.

Potasyum Persülfat (PPS) :Merck amonyum persülfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, başlatıcısı herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanıldı.

Sodyum Bikarbonat : % 99 saflıktaki Merck sodyum bikarbonat, (NaHCO_3) , polimerizasyon çözeltisinin pH'ını ayarlamak için tampon olarak, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Saf Su : Tüm denemelerde deiyonize su kullanıldı.

Nopco 1497 : Boysan A.Ş'den sağlanan Nopco ticari adıyla bilinen, köpük kesici kullanıldı

Benzen : Fraksiyonlama ve intrinsik vizkozite ölçümlerinde yerli Riedel marka saf benzen, destillenmeden kullanıldı.

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

6.2. Kullanılan Cihazlar

Mekanik Karıştırıcı: Ön- emülsiyon hazırlanmasında IKA WERK marka RW 20 model bir mekanik karıştırıcı kullanıldı.

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

Viskozimetre: Latekslerin orijinal viskozitelerinin belirlenmesinde LVT model bir Brookfield viskozimetre kullanıldı. Ölçümler 4 numaralı spindl ile yapıldı.

Etüv: Katı madde tayinlerinde latekslerin kurutulması için Heraeus marka hava dolaşımli etüv kullanıldı.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC): Polimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması, molekül ağırlığı ağırlık ortalaması, molekül ağırlığı dağılımları ve polidispersitelerinin belirlenmesinde Waters model, M-6000 A tipi refraktif indeks dedektörlü, iki adet polistiren jel dolu kolona (500 A^0 ve 10.000 A^0) sahip GPC kullanıldı. Ölçümler sırasında kolonlardan 40°C ve 1.0 ml/dak akış hızıyla THF geçirilerek ve polistiren standart kullanılarak ölçümler yapıldı.

Yüzey Gerilim Ölçer : Yüzey gerilimler, White Elec. Inst. Co. Ltd. tarafından üretilen bir gerilim ölçer ile platin halka kullanılarak 24°C 'de ölçüldü.

6.3. Deney Düzenegi

Reaktör Sistemi

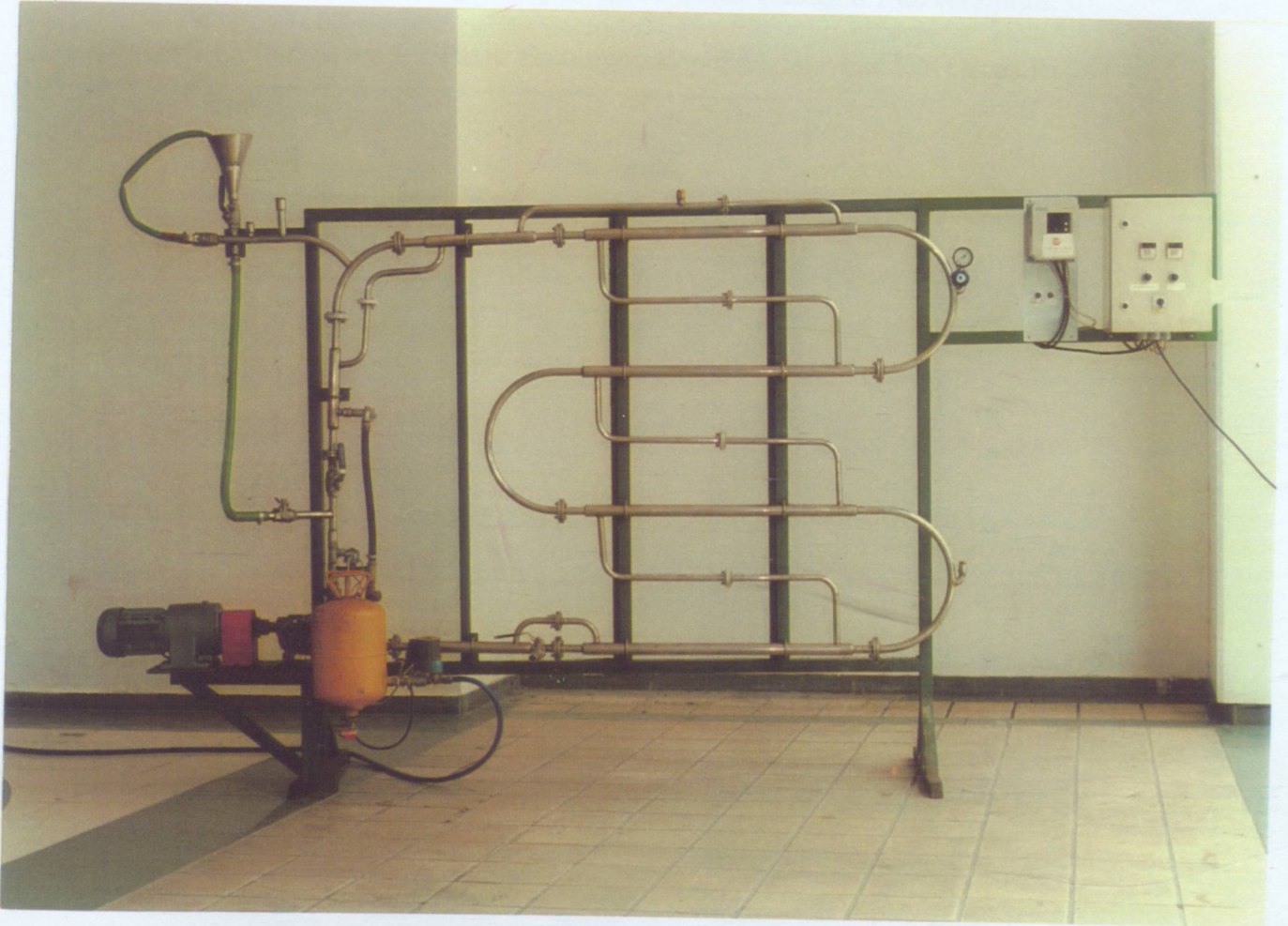
Boru (loop) reaktör; 6m uzunluğunda, yarım parmak (1.34 cm) iç çaplı, 2.7 L iç hacimli, ceketli ve paslanmaz çelikten dizayn edildi. Reaktör sistemindeki pompa; dış kısımları paslanmaz çelikten, iç kısımları korozyona karşı teflondan yapılmış dişli pompadır. 1400 dev/ dk'lık 1 beygir gücünde (0.75 kW) WAT marka motor kullanıldı. Motorun hızı İMAK marka redüktör kullanılarak max. 400 dev/dk.'ya düşürüldü. Siemens marka invertör ile motorun hızı, 400 dev/dk arasındaki istenilen bir değere ayarlandı. 10 L su kapasitesine ve 3 kW'lık rezistansa sahip ısıtıcı kullanıldı. Rezistans, 50- 150 °C arasında ± 1 °C hassasiyetle çalışan termostata sahipti. Sistemde Alarko marka devir- daim pompası kullanıldı. Polimerizasyon reaksiyonu sırasında ortamdaki fazla ısının uzaklaştırılması için iki adet valf kullanıldı. Reaksiyon sıcaklığı, iki adet termokupl kullanılarak dijital olarak ölçüldü. Borular içindeki basınç sisteme yerleştirilen manometreden okundu. Kopolimerizasyonda kullanılan boru reaktör Şekil (6.1)'de gösterildi.

6.4. Deneysel Yürütme

6.4.1. Laboratuvar Kurulumu

Laboratuvar kurulumu VAC 24 HA, 17.5 PVA, Vortella, NP-30, NP-30, NP-40, NP-25, APS, PMS, NACCO, Nopro ve diğer laboratuvar ekipmanları ile yapılmıştır.

Deneysel kurulumun yapıldığı yer, Şekil 6.1'de görülmektedir.



Şekil 6.1 Reaktör sistemi

6.4. Deneysel Yöntem

6.4.1. Latekslerin sentezi

Latekslerin sentezinde VAc, 2-EHA, 17-88 PVA çözeltisi, NP-10, NP-30, NP-40, OP 25 APS, PPS, NaHCO_3 , Nopco ve saf su kullanıldı.

Denemelerde kullanılan emülsiyon reçetesine bir örnek Çizelge 6.1 de verilmiştir.

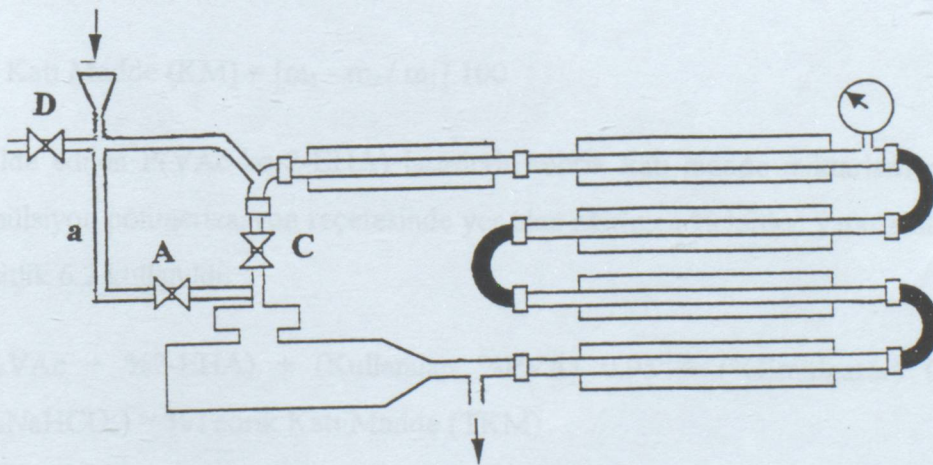
Çizelge 6.1 Vinil Asetat – 2-EHA Emülsiyon Kopolimerizasyonu İçin Örnek Reçete

Emülsiyon İçeriği	% Ağırlık
VAc	45.00
2-EHA	5.00
PVA 17-88	1.85
NP-n(n=10-40) veya OP-25	2.00
APS/KPS	0.20
NaHCO_3	0.10
Deiyonize Su	45.75
Toplam	100.00

Bir behere reçetede belirtilen miktarda su konulup önceden hazırlanmış % 10'luk stok PVA çözeltisi ilave edildi. Kullanılan emülsiyonlaştırıcı (katı ise önceden çözeltisi hazırlanıp, sıvı ise belirlenen miktarda) behere ilave edildi. Başlatıcı dışında bütün maddeler mekanik karıştırıcı ile iyice karıştırıldı. Emülsiyonun pH'sını 5-6 arasında sabit tutmak için NaHCO_3 ve köpüklenmeyi önlemek için napco eklendi. Monomerler de ilave edilip ön-emülsiyon sağlanana kadar karıştırıldı. Bu ön emülsiyon reaktöre beslenmeden önce suda çözünmüş olarak polimerizasyonda kullanılacak olan başlatıcının tamamı emülsiyona eklendi. Emülsiyon verilmeden önce reaktörde (maksimum) 40°C 'ye kadar ön ısıtma yapıldı. Besleme sırasında pompa hızı en düşük seviyede(12.9 rpm) tutularak sirkülasyon yapıldı. Bu sırada ön-emülsiyon

pompa hızı en düşük seviyede(12.9 rpm) tutularak sirkülasyon yapıldı. Bu sırada ön- emülsiyon **A** yolunu izleyerek pompaya kadar gelir. Besleme yapılırken **D** ve **A** vanası açık **C** vanası kapalı tutuldu. Pompa vasıtasıyla ön- emülsiyonun tamamı sisteme yüklendi. Reaksiyon öncesi sistemde kalan havanın boşaltılması ve boruların içinin tamamen ön- emülsiyon ile dolması için bu ana kadar kapalı olan **C** vanası açıldı, **D** ve **A** vanaları kapatıldı. Böylelikle kapalı sistem oluşturuldu. Eğer sistemde hava varsa ya da manometrede basınç yükselmişse **D** vanası çok kısa bir süre açılıp hemen kapatıldı. Reaktörün tamamen ön- emülsiyonla dolup dolmadığı; **D** vanasının ucuna bağlı olan hortumdan emülsiyonun gelmeye başlaması ile kontrol edildi. Reaktör bu şekilde kopolimerizasyon için hazır hale getirildi. Pompanın hızı, polimerizasyon boyunca sabit olacak şekilde 35 dev/ dk'ya yükseltildi. Sıcaklık, kontrol panosundan 70 °C'ye ayarlandı. Sıcaklık 60- 65 °C'ye kadar düzenli bir şekilde yükseldi ve bu değerde 2-3 dakika sabit kaldı. Bütün kopolimerizasyonda 65-70 °C aralığında bir sıcaklık düşüşü gözlemlendi. Sıcaklıktaki bu düşüş, başlatıcının parçalanması için gereken ısıyı alması nedeniyle ortaya çıkan bir durumdu. Bu sırada manometrede okunan basınç 1.5 bar'dı. Sıcaklık aniden yükselerek 30 saniyede 90-95 °C'ye çıktı. Bu yükselme sırasında, sıcaklık 70 °C'de iken termostat ısıtıcıyı kapadı, selonoidler devreye girerek sistemi soğutmaya başladı. Soğutma, sıcaklık 70 °C'nin altına (~ 69 °C) düşünceye kadar devam etti. Bu durumda ısıtıcı devreye girdi ve selonoidler kapandı. Sıcaklık 70 °C'ye ulaştığında reaksiyon süresi başlatıldı ve 90 dakika sonra kopolimerizasyon işlemi bitirildi ve motorun hızı minimuma düşürüldü. **D** vanası açılarak sistemdeki basınç açık hava basıncına eşitlendi. Sıcak olan üründe buharlaşmanın mümkün olduğunca az olması için kısa bir süre soğutma yapıldı ve **E** yoluyla ~50 °C'deki ürün alındı.

Besleme



Şekil (6.2) Sürekli boru(loop) reaktör

6.4.2. Latekslerin karakterizasyonu

Sentezlenen latekslerin fizikokimyasal ve kolloidal özelliklerinin belirlenmesi için aşağıda belirtilen çalışmalar yapıldı.

6.4.2.1. Latekslerin viskozitelerinin belirlenmesi

Orjinal latekslerin viskoziteleri, LVT model Brookfield viskozimetresi ile 4 numara spindl kullanılarak 19.8 °C'de ölçüldü. Ölçüm sırasında, her lateks en az 4 dakikalık bir karıştırma yapıldıktan sonra ölçüm alınmış ve gösterge değeri okunduktan sonra viskozite hesaplandı. Ancak orjinal latekslerin katı madde miktarları farklı olduğundan, kıyaslama yapabilmek için latekslerin tamamı % 50 katı madde içerecek şekilde seyreltildi ve viskoziteleri tekrar ölçüldü.

6.4.2.2. Latekslerin katı madde miktarlarının belirlenmesi

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

- 1) Darası belirlenmiş, alüminyum folyodan yapılmış küçük kaplar içersine, yaklaşık 1 g lateks mümkün olduğunca buharlaşma olmadan hassas terazide tartılarak konuldu. (m_1).
- 2) İçine lateks konulan kaplar, $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ de etüvde 2 saat tutulmuş 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 lateksin katı madde %si Eşitlik 6.1 kullanılarak deneysel olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Katı Madde (KM)} = [m_1 - m_2 / m_1] \cdot 100 \quad (6.1)$$

-Elde edilen P(VAc-ko-2-EHA) latekslerin teorik katı madde miktarlarının hesaplanması için; emülsiyon polimerizasyon reçetesinde yer alan ağırlıkça % lerden yararlanıldı ve hesaplama için Eşitlik 6.2 kullanıldı.

$$(\% \text{VAc} + \%2\text{-EHA}) + (\text{Kullanılan } \% \text{PVA}) \cdot 0.95 + (\% \text{Emülgatör}) \cdot 0.76 + (\% \text{APS}) + (\% \text{NaHCO}_3) = \% \text{Teorik Katı Madde (TKM)} \quad (6.2)$$

6.4.2.3. Dönüşümün Belirlenmesi

Lateksler için hesaplanan deneysel ve pratik katı madde % lerinden polimerlerin % dönüşüm miktarları da bulundu. % Dönüşümlerin hesaplanması için Eşitlik 6.3 kullanıldı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\text{KM} / \text{TKM}) 100 \quad (6.3)$$

6.4.2.4 Lineer, dallanmış ve çapraz bağlı molekül yüzdelerinin belirlenmesi

Latekslerin oda sıcaklığında kurutulması ile elde edilen Poli(VAc-ko-2-EHA) filmlerin her biri; lineer, dallanmış ve çapraz bağlanmış (iç-içe geçmiş ağ yapı) yapıların belirlenmesi için 8 saat benzende ve suda ekstrakte edildi. Ekstraksiyon çalışmaları sonucunda, 3 ayrı fraksiyon elde edildi; lateksin suda çözünen fraksiyonu (WS), benzende çözünen fraksiyonu (BS) ve suda-benzende çözünmeyen fraksiyonu (WBI). Bu fraksiyonların her birinin konsantrasyonu gravimetrik olarak belirlendi. Hesaplamalar için aşağıdaki eşitlikler kullanıldı. (Eşitlik 6.4, 6.5, 6.6).

$$\% \text{ Lineer Polimer} = \{ (\text{ESKM}_k) (\text{ESSK}) \} / \text{BKP} . 100 \quad (6.4)$$

$$\% \text{ Graft Polimer} = \{ (\text{ESKM}_k) (\text{ESBK}) \} / \text{BKP} . 100 \quad (6.5)$$

$$\% \text{ İç-İçe Geçmiş Ağ Yapı} = (\text{ESKP} / \text{BKP}) . 100 \quad (6.6)$$

Burada; ESKM_k , ekstraksiyon sonrası katı madde (kütlece) ; ESSK, ekstraksiyon sonrası su kütlesi ; BKP, başlangıçtaki kuru polimer miktarı ; ESBK, ekstraksiyon sonrası benzen kütlesi; ESKP, ekstraksiyon sonrası kuru polimer'i göstermektedir.

6.4.2.5 Molekül ağırlıklarının belirlenmesi

Poli(VAc-ko-2-EHA) latekslerin molekül ağırlıkları GPC ile saptandı.

GPC ile (M_n , M_w):

Fraksiyonlama çalışmalarından elde edilen suda çözünmeyen kısmın benzen ekstraksiyonu yapıldı. Bu şekilde suda çözünmeyip benzende çözünen (WI-BS) fraksiyon ayrılmış ve ekstraksiyon sonucu çözünmeden kalan polimer sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Bu fraksiyonlamadan elde edilen çözünmeyen polimerin GPC'ye verilebilmesi için THF'de çözünmesi gerekli olduğundan THF ile 8 saat riflaks edilerek THF de bir kısmının çözünmesi

sağlandı. Elde edilen THF çözeltilerinin buharlaşmasını önlenmek için GPC'ye verilene kadar ağzı şifli şişelerde ve soğukta saklandı. Bu çözeltilerin konsantrasyonları gravimetrik olarak belirlendi ve GPC ile M_n , M_w değerlerinin belirlenmesi için yeterli olduğu görüldü. Yüksek molekül ağırlıklı Poly(VAc-ko-2-EHA) elde edildiği düşünüldüğünden THF'li çözeltiler konsantrasyonları %0.20-0.10 olacak şekilde seyreltildi ve özel filtrelerden geçirildikten sonra cihaza enjekte edilerek M_n , M_w değerleri ve polidispersiteleri saptandı.

6.4.2.6 Latekslerin yüzey karakterizasyonlarının belirlenmesi

Yüzey Gerilim ile:

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



7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

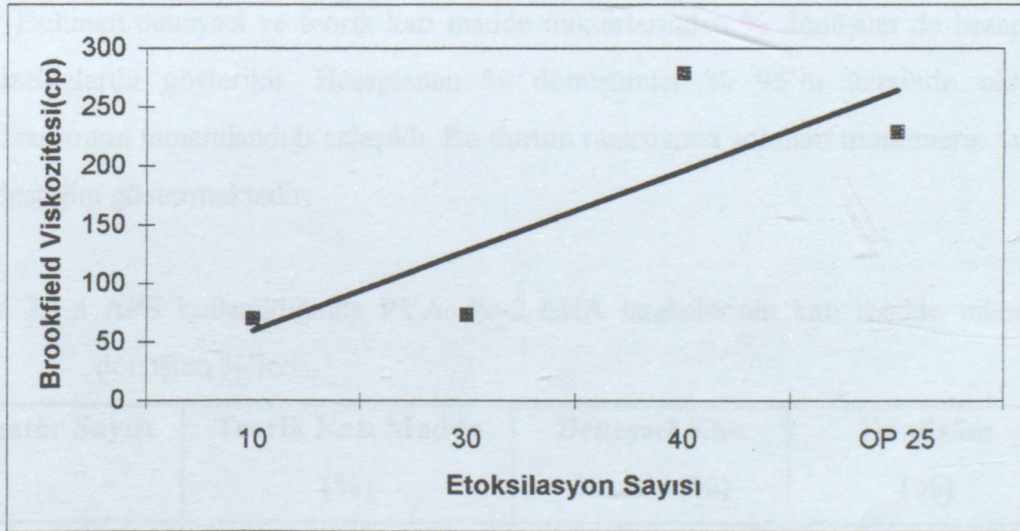
7.1 Etoksilasyon Sayısının Viskoziteye Etkisi

Sabit bir katı madde (% 50) içeren latekslerin Brookfield viskoziteleri, 19.8 °C'de LVT model 4 numaralı spindl ile ölçüldü ve elde edilen sonuçlar etoksilasyon sayısına bağlı olarak Şekil 7.1a ve 7.1 b'de gösterildi.

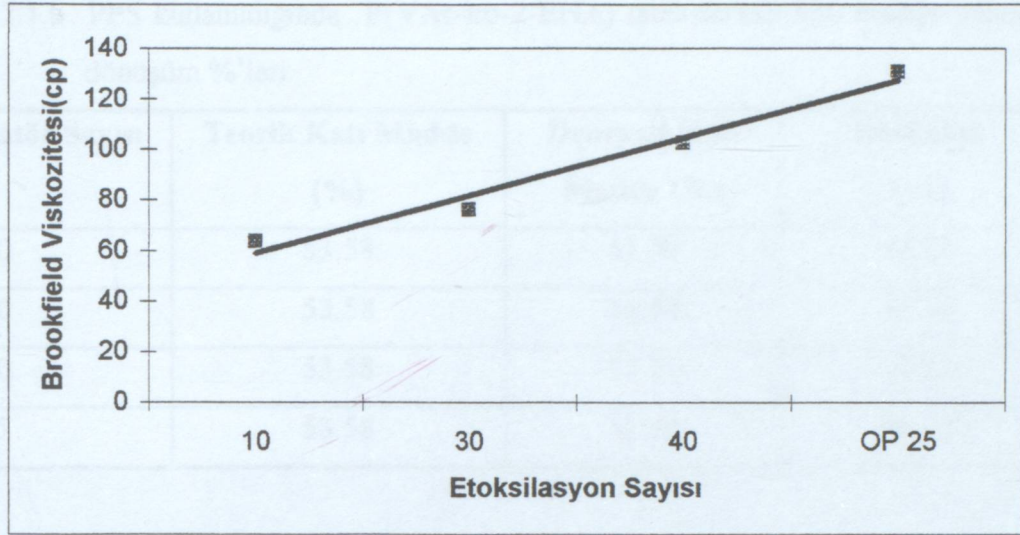
Grafikten;

- 1) Latekslerin sentezinde amonyum persülfat başlatıcısı kullanıldığında etoksilasyon sayısının artması ile viskozitesinin doğrusal arttığı görüldü.
- 2) Latekslerin sentezinde potasyum persülfat başlatıcısı kullanıldığında etoksilasyon sayısının artması ile viskozitenin arttığı görüldü.

Latekslerin sentezinde amonyum persülfat ve potasyum persülfat başlatıcıları kullanıldığında etoksilasyon sayısı ile viskozitenin artışı; etoksilasyon sayısının artışı ile oluşan millerin hacimlerinin küçülmesi ve dolayısıyla birim hacımdaki partikül sayısının artması ile partikül sayısının artışı latekslerin viskozitesini arttırdığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 7.1.a Amonyum Persülfat başlatıcısı kullanıldığında Etoksilasyon Sayısı - Brookfield Viskozitesi Değişimi



Şekil 7.1.b Potasyum Persülfat kullanıldığında Etoksilasyon Sayısı- Brookfield Viskozitesi Değişimi

7.2. Etoksilasyon Sayısının Katı Madde Miktarına ve Dönüşüme Etkisi

Latekslerin; Eşitlik 6.1 ile hesaplanan deneysel katı madde miktarları ve Eşitlik 6.2 den hesaplanan teorik katı madde miktarları etoksilasyon sayısına bağlı olarak Çizelge 7.1'de verildi. Bulunan deneysel ve teorik katı madde miktarlarından % dönüşüm de hesaplandı ve aynı Çizelgelarda gösterildi. Hesaplanan % dönüşümler % 95'in üzerinde olduğundan polimerizasyonun tamamlandığı anlaşıldı. Bu durum reaksiyona sokulan monomerin tamamının polimerleştiğini göstermektedir.

Çizelge 7.1.a APS kullanıldığında PVAc-ko-2-EHA latekslerinin katı madde miktarları ve dönüşüm %'leri

Emülgatör Sayısı	Teorik Katı Madde (%)	Deneysel Katı Madde (%)	Dönüşüm (%)
NP-10	53.58	52.18	97.4
NP-30	53.58	52.10	97.23
NP-40	53.58	52.87	98.67
OP 25	53.58	52.72	98.39

Çizelge 7.1.b PPS kullanıldığında P(VAc-ko-2-EHA) latekslerinin katı madde miktarları ve dönüşüm %'leri

Emülgatör Sayısı	Teorik Katı Madde (%)	Deneyisel Katı Madde (%)	Dönüşüm (%)
NP-10	53.58	51.79	96.65
NP-30	53.58	53.50	99.85
NP-40	53.58	53.20	99.29
OP 25	53.58	52.70	98.35

7.3. Etoksilasyon Sayısının Lineer, Dallanmış ve Ağ Yapılı Molekül Yüzdesine Etkisi

Sentezlenen P(VAc-ko-2-EHA)'ların fraksiyonlanma çalışmalarından, Eşitlik 6.4-6.6'dan hesaplanan; lineer, graft ve yarı iç içe geçmiş polimer %'leri Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2.a APS kullanıldığında lineer, graft ve yarı iç-içe geçmiş polimer miktarları

Emülgatör	Suda Çözünen PVA+P(VAc+2-EHA)	BenzendeÇözünen Lineer ve Graft P(VAc+2-EHA)	Suda-Benzende çözünmeyen iç-içe geçmiş ağ yapı
NP-10	5.5	81.5	13.0
NP-30	3.8	71.4	24.8
NP-40	5.2	85.0	9.8
OP 25	4.8	66.5	28.7

Çizelge 7.2.b PPS kullanıldığında lineer, graft ve yarı iç-içe geçmiş polimer miktarları

Emülgatör	Suda Çözünen PVA+P(VAc+2-EHA)	BenzendeÇözünen Lineer ve Graft P(VAc+2-EHA)	Suda-Benzende çözünmeyen iç-içe geçmiş ağ yapı
NP-10	6.5	74.9	18.6
NP-30	8.0	93.2	3.8
NP-40	2.3	92.6	5.1
OP 25	2.2	95.2	2.6

Bu verilere göre;

- Amonyum Persülfat başlatıcısı kullanıldığında; etoksilasyon sayısı artışı ile suda çözünen fraksiyonunun arttığı, benzende çözünen ve suda- benzende çözünmeyen fraksiyonlarının düzensiz değiştiği,
- Potasyum Persülfat kullanıldığında ise; etoksilasyon sayısının artışı ile suda çözünen fraksiyonunun hemen hemen değişmediği, benzende çözünen ve suda- benzende çözünmeyen fraksiyonların düzensiz değiştiği görüldü.

7.4. Etoksilasyon Sayısının Molekül Ağırlıklarına Etkisi

Elde edilen Poli(VAc-ko-2-EHA) kopolimerlerinin molekül ağırlık ağırlık ortalama ($\bar{M}_w$) ve molekül ağırlık sayı ortalama ($\bar{M}_n$) değerleri GPC ile belirlendi. Etoksilasyon sayısı ile $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ ve HI arasındaki ilişkiler her iki başlatıcı için Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3.a APS kullanıldığında etoksilasyon sayısı ile $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ ve HI arasındaki ilişki

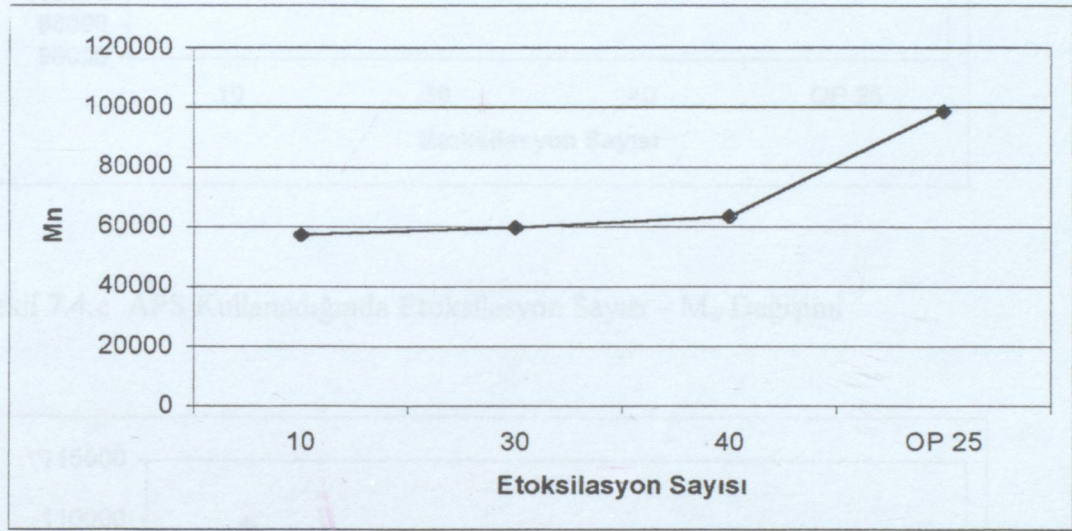
Emülgatör	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	HI
NP-10	56985	104245	1.829
NP-30	59678	106825	1.790
NP-40	63141	109508	1.734
OP 25	98526	116782	1.185

Çizelge 7.3.b PPS kullanıldığında etoksilasyon sayısı ile $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ ve HI arasındaki ilişki

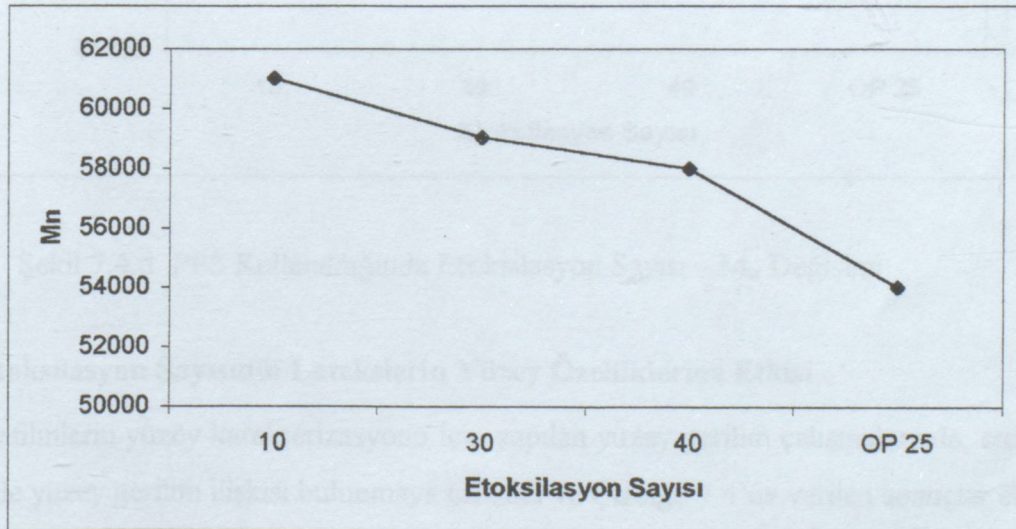
Emülgatör	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	HI
NP-10	61007	109682	1.798
NP-30	59031	103587	1.755
NP-40	57973	98683	1.702
OP 25	53999	95251	1.764

- a) Başlatıcı olarak amonyum persülfat kullanıldığında, M_w 'de hafif, M_n 'de ise aynı paralelde bir artış görülmüştür.
- b) Başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanıldığında, hem M_w hem de M_n değerlerinde azalma olmuştur.

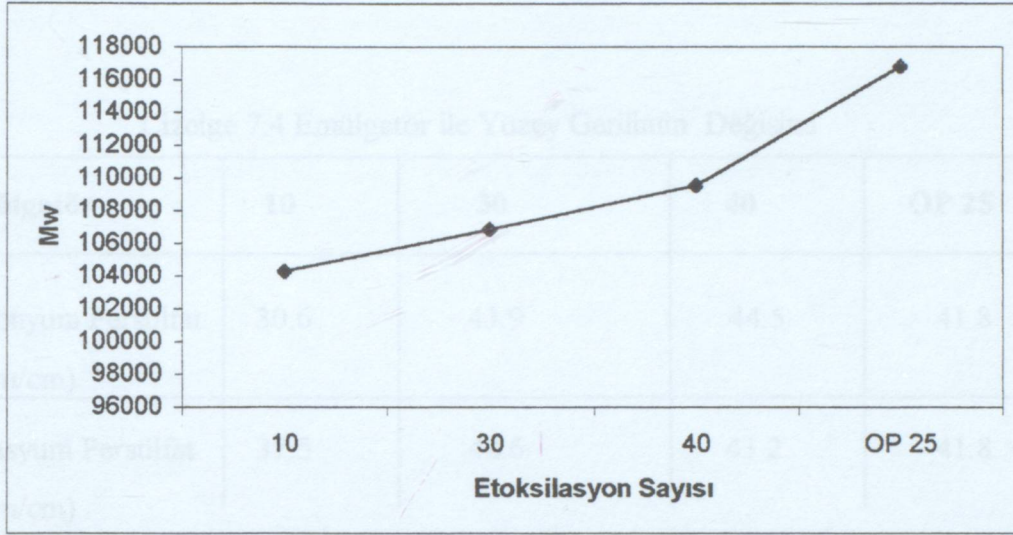
Her iki başlatıcı için de HI dar bir aralıkta (1.829- 1.702) değişim göstermiştir. Sadece APS başlatıcısı kullanıldığında OP 25 için HI değerinde bir sapma olmuştur. Ancak bu değerinde genel eğilimi bozmamış ve monodispers kopolimerler elde edilmiştir.



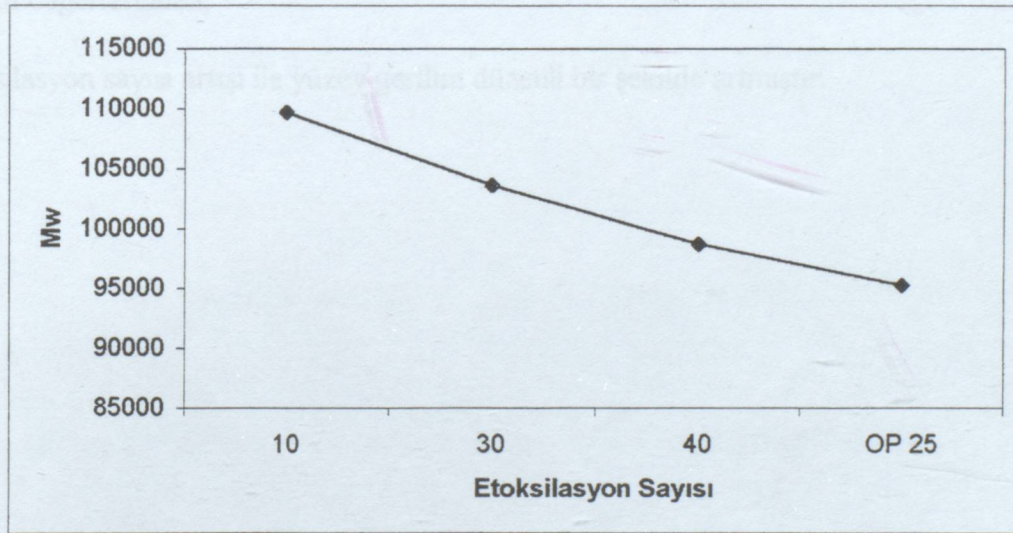
Şekil 7.4.a APS Kullanıldığında Etoksilasyon Sayısı – $\bar{M}_n$ Değişimi



Şekil 7.4.b PPS Kullanıldığında Etoksilasyon Sayısı – M_n Değişimi



Şekil 7.4.c APS Kullanıldığında Etoksilasyon Sayısı – M_w Değişimi



Şekil 7.4.d PPS Kullanıldığında Etoksilasyon Sayısı – M_w Değişimi

7.5. Etoksilasyon Sayısının Latekslerin Yüzey Özelliklerine Etkisi

Lateks filmlerin yüzey karakterizasyonu için yapılan yüzey gerilim çalışmalarında; etoksilasyon sayısı ile yüzey gerilim ilişkisi bulunmaya çalışıldı ve Çizelge 7.4’de verilen sonuçlar elde edildi. Buna göre persülfatla başlatılmış (VAc-co-2-EHA)’ın emülsiyon polimerizasyonu için emülsiyondaki (emülgatör / monomer) oranı ile yüzey gerilimin önemli ölçüde değişmediği ve

(emülgatör / monomer) oranının azalmasından yüzey gerilimin çok ciddi etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Benzer sonuç Gulbekian (1968) tarafından da bulunmuştur.

Çizelge 7.4 Emülgatör ile Yüzey Gerilimin Değişimi

Emülgatör	10	30	40	OP 25
Amonyum Persülfat $\gamma(\text{dyn/cm})$	30.6	43.9	44.5	41.8
Potasyum Persülfat $\gamma(\text{dyn/cm})$	37.5	42.6	43.2	41.8

Non- iyonik emülgatör kullanılarak sentezlenen Poli(VAc-co-2-EHA) latekslerinin yüzey gerilim değerlerinden;

Etoksilasyon sayısı artışı ile yüzey gerilim düzenli bir şekilde artmıştır.

8. SONUÇ

Endüstride çok yaygın olarak kullanılan Poli(VAc-ko-BuA) kopolimerleri PVA ve noniyonik+ anyonik emülgatörler ve farklı başlatıcılar kullanılarak sentezlendiğinde;

- 1) Sabit katı maddede (%50) içeren kopolimerlerde yapılan viskozite ölçümlerinden etoksilasyon sayısı artışı ile viskozitenin her iki başlatıcı için farklı yönde değiştiği anlaşılmıştır.
- 2) Geliştirilen boru (loop) reaktörde 90 dakika polimerizasyon sonucunda % 95-100 dönüşümlü kopolimerler elde edilmiştir.
- 3) Geliştirilen boru reaktörde elde edilen polimerleşme zamanı açısından kesikli veya yarı kesikli sistemlere göre çok daha daha hızlı ve kısa zamanlarda emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleşeceği saptandı. Bu sonuçlar literatürde de desteklenmektedir.
- 4) PVA varlığında elde edilen Polivinil Asetat latekslerinde olduğu gibi (Saraç, 1998) oluşan graft yapinedeniyle sentezlenen kopolimerler hiçbir çözücünde tamamen çözünmemiştir.
- 5) Kesikli ve yarı kesikli sistemlere göre gerek homopolimerleri gerekse kopolimerlerin daha yüksek molekül ağırlıkları ile elde edildiği saptandı.
- 6) P(VAc-ko-BuA) elde edilen sonuçlarla (Keklik,2001) kıyaslandığında;
 - a) Emülgatörün miktarı arttırıldığında partikül boyutu küçüldüğünden lateksin viskozitesi artmıştır.
 - b) Sıcaklık arttırıldığında polimerin molekül ağırlığının düştüğü saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abad, C. , Cal, J. C. Ve Asua, J.M., (1994), " Emulsion Copolymerization in Continuous Loop Reactors" , Chem. Eng. Sci. , 49 (243), 5025-5037
- Bataille, P ve Dalpe, J.F., (1989), "Loop Polymerization of Vinyl Acetate" , J. App. Polym. Sci., 38,2237-2244
- Baysal, B., (1994), "Polimer Kimyası" , 2.Baskı, ODTÜ Yayınları
- Copolymerization of Methyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate: 1. Effect of mixed emulsifiers in seeded polymerization", Polymer, 36, 1045-1052
- Erbil, H.Y. ,(2000), "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers", CRC Press, Washington, D.C.
- Geddes, K., (1983), "The Loop Process" , Chem. Ind., 223-228
- Geddes, K., (1989), "Start-up and Growth Mechanisms in the Loop Continuous Reactor", British Polymer Journal, 21, 434-441
- Gulbekian, E.V. , (1968),"The Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Factors Controlling Particle Surface Area and Rate of Polymerization , J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. ,A-1,6, 2265-2280.
- Iabbadene, A. ; Bataille, P. , (1994) , "Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate in a Tubular Loop Reactor" , J.App.Polym.Sci. , 51 , 503-511.
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology , (1969) , 2.Edition , Vol.19 , 507-590.
- Lee, C.H. ve Mallinson, R.G. , (1989) , "Molecular Weight Distribution in Continuous Stirred Tank Vinyl Acetate Emulsion Polymerization" , J.App.Polym.Sci., 37 , 3315-3327.
- Lovell, P.A. ve El- Aasser M.S., (1997), "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers" , 242, 568-569, John Wiley and Sons, New York
- Pohlein, G.W, (1993), " Emulsion Polymerization and Copolymerization in Continuous Reactor Systems", Polymer International, 30, 243-251
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry , (1993) , A22 , 1-10.
- Warson, H. , (1993) , "Grafting and Morphological Problems in the Continuous Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate" , Chem.Ind. , 21 , 220-222.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	06.03.1976	
Doğum yeri	Stuttgart- ALMANYA	
Lise	1990-1993	Çorlu Lisesi
Lisans	1994-1998	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen- Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	1998-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi FenBilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

Çalıştığı kurumlar

2000- Devam ediyor Adolin Boya Kimya Sanayi Tic. Lim. Şti.

