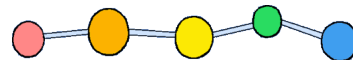


# 6.

## Endüstriyel Polimerleşme



- Kütle (Blok) Polimerleşme
- Çözelti Polimerleşme
- Süspansiyon Polimerleşme
- Emülsiyon Polimerleşme
- Elektrokimyasal Polimerleşme(özel proses)
- Plasma Polimerleşmesi (özel proses)
- Radyasyon polimerleşmesi



# Industrial Polymerization

**Raw Materials:**  
Natural gas, Petroleum  
and coal

→  
**Polymerization**

**Granules, pellets,  
powders or liquids.**

- **Bulk polymerization :**

Monomer and activator  
mixed in a reactor and  
heated and cooled as desired

- **Solution polymerization:** Monomer  
dissolved in non-reactive solvent  
and catalyst.

- **Suspension polymerization:** monomer  
and catalyst suspended in water.

- **Emulsion polymerization:** Monomer  
and catalyst suspended in water along with emulsifier.

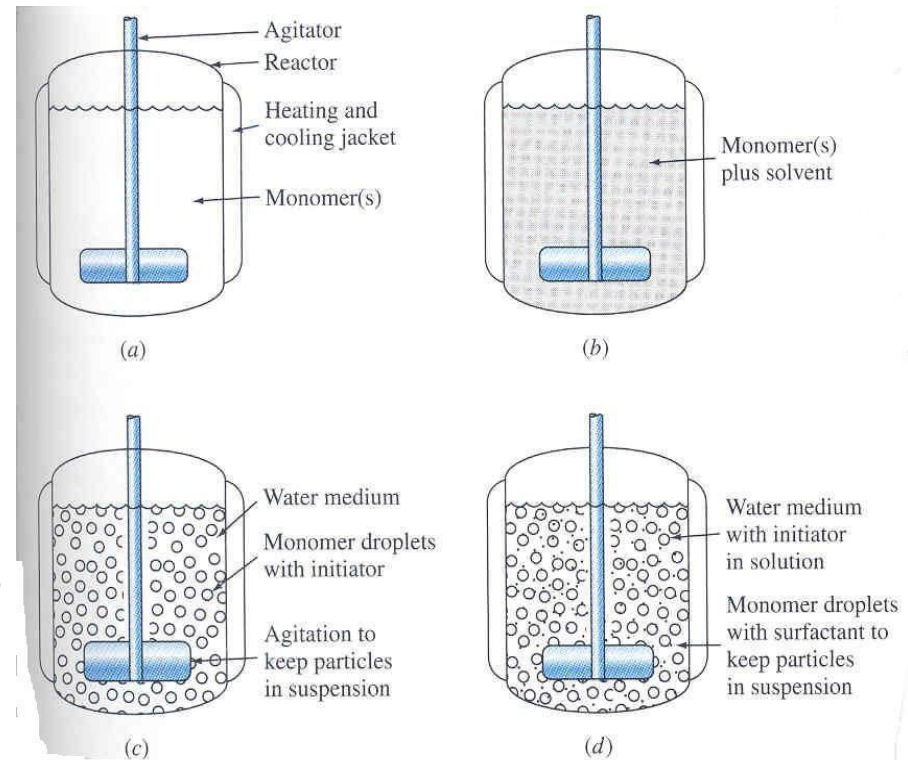
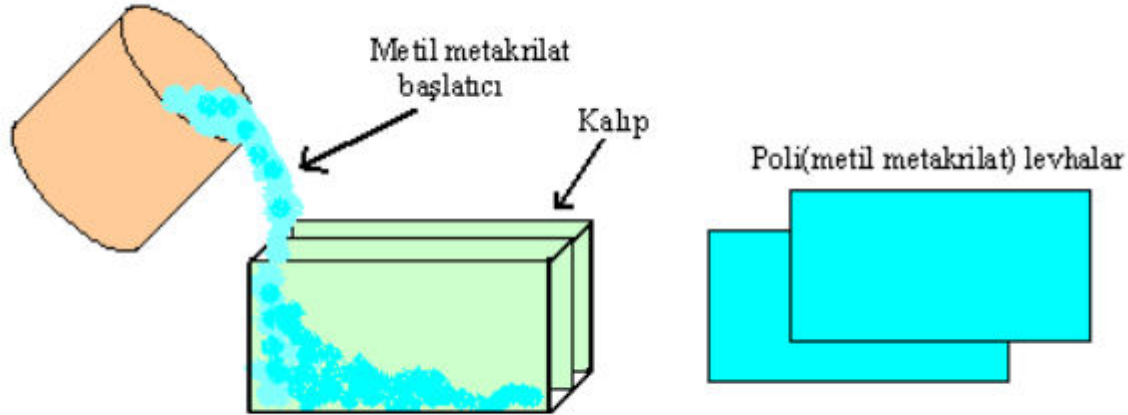


Figure 7.12

## 1. Kütle (Yığın) Polimerleşmesi (monomer+katalizör)

Kütle polimerizasyon monomerlerinin doğrudan başlatıcı, ısı,ışın gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştiği tekniktir. Sıvı, katı, gaz halindeki monomerler bu yolla polimerleştirilebilir. Ancak daha çok sıvı monomerlerin polimerleştirilmesi için tercih edilir. Ortamda pek az katkı maddesi vardır. Saf monomer ve başlatıcı bulunur.

Etilen, stiren ve metil metakrilatın polimerizasyonu bu şekilde yapılır. Naylon 6,6'da kütle polimerizasyonu ile elde edilebilir. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok az olup polimer ürünün ayrılması oldukça kolaydır.



Şekil 4.1: Kütle polimerizasyonu ile küçük boyutlarda poli (metil metakrilat) levhalar

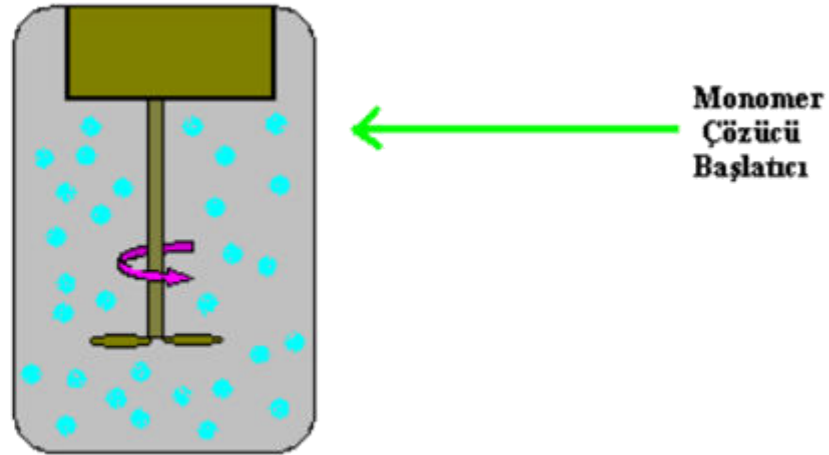
Kütle polimerizasyonunda reaksiyonlar ekzotermiktir, bu yüzden ısı transferi kolayca yapılabilir. Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlükleri;

- Polimerizasyon hızının yüksek olması,
- Uygulama kolaylığı,
- Ekonomik olması,
- Temiz polimer eldesi,
- Polimerin doğrudan işlenebilmesidir.

Ancak polimerizasyon sırasında artan ortam viskozitesi, ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırır. Ayrıca tepkimeye girmeyen monomerlerin temizlenmesi gerekir. Bu dezavantajlar büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar. Özellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılan polimerizasyon yöntemidir. Kondenzasyon polimerizasyonları için elverişlidir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer, reaksiyonun son aşamalarına kadar oluşamaz.

## 2. Çözelti Polimerleşmesi (monomer+katalizör+çözücü +zincir transfer ajanı)

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözelti polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir.



Şekil 4.2: Çözelti polimerizasyonu

Polimerizasyonda kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözerse polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna **homojen çözelti polimerizasyonu** adı verilir.

Çözücü monomeri çözüp polimeri çözmemesi sonucu ortamda çözünmeyen toz ve tanecik halinde polimer kalır. Ortamın homojenliğinden bahsedilemez. Bu tür çözelti polimerizasyonlarına **heterojen çözelti polimerizasyonu** denir.

Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine çok dikkat edilmelidir. Çözücünün erime ve kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Su da bir çözücüdür, ancak monomerlerin birçoğu organik olduklarından su içerisinde çözelti polimerizasyonu yapılamaz. Ancak poliakrilamid, poliakrilik asit, polimetilmetakrilat gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir. Vinilasetat, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilir.

### Çözelti polimerizasyonunun avantajları;

- Viskozitenin düşük olması,
- Sıcaklık kontrolünün sağlanması,
- Ürünün hemen kullanılabilmesidir (boya, yapıştırıcı).

### Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları;

- Karışımın mol kütlelerini düşürür,
- Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir ancak bunun da maliyeti yüksektir,
- Çözücü dikkatli seçilmezse çevre kirliliği olabilir.

### **3. Süspansiyon Polimerleşmesi (çözücü(nonsolvent)+dağılmış monomer+organik faz damla halinde)**

Süspansiyon polimerizasyonunda monomerle karışmayan bir sıvı içerisinde monomerin dağılıp asılı tutulması sırasında oluşur. Su en çok kullanılan sıvıdır. Polimer, sulu fazda 0,01-0,5 cm çapında damlalar halinde dağıtılır yani monomerin suda süspansiyonu yapılır. Süspansiyonun karalı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için içine stabilizatör denilen kimyasallar katılır. Süspansiyon oluşturan bu maddeler monomerin etrafını sararak saklamaktadır. Gerekli önlemler alınmazsa tanecikler kümeleşerek bloklaşır. Stabilizatör olarak jelatin, kaolin, pudra, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyumhidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Ayrıca mekanik karıştırma ile damlaların birbirine yapışması engellenir. Polimerizasyon başlatıcısı olarak monomerde (organik fazda) çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyon sonunda elde edilen toz polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur. Polimer granül halinde üretilir. Stiren, metilmetakrilat, vinilklorür, vinil asetat bu yöntemlerle polimerleştirilebilir. Elde edilen en son ürüne bakılarak bu tür polimerizasyona inci veya tane polimerizasyonu da denir.





**Resim 4.1: Süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerler**

Akrilik asit, metakrilik asit, metil metakrilat, stiren, vinil asetat, vinil klorür, tetraflor etilen, klortrifloretilen monomerleri bu yöntemle polimerleştirilir. Süspansiyon polimerizasyonu endüstride çok sık kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir.

### **Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları;**

- Isı aktarımı kolaydır,
- Sıcaklık kontrolü kolaydır,
- Ürün yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilir,
- Organik çözücü kullanılmaması,
- Yığın ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olmasıdır.

### **Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları;**

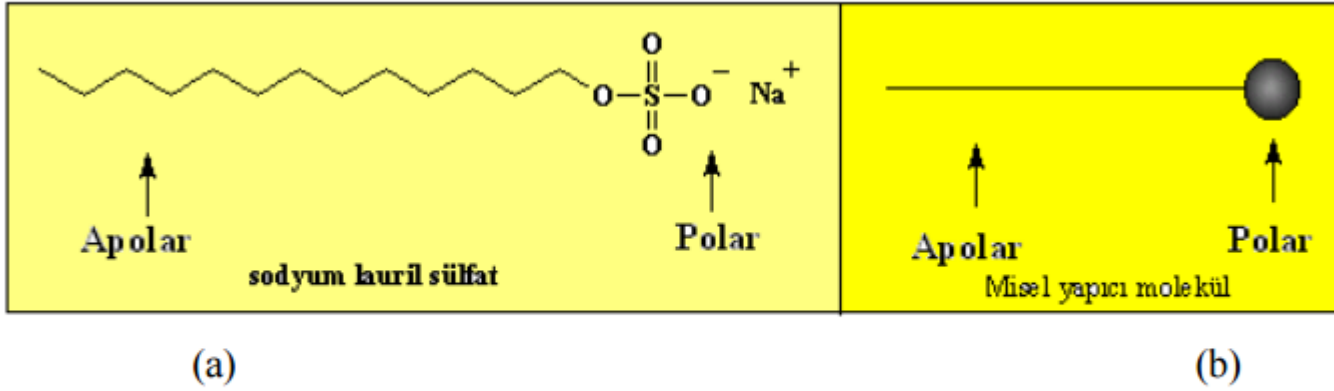
- Daha çok kesikli üretime uygunluğu,
- Ortamdaki maddelerden kaynaklanan polimer kirlenmesi,
- Suyun ve stabilizatörün polimerden uzaklaştırılması, kurutulması gibi yan işlemler gerektirmesi bunun ekonomik açıdan yük oluşturmasıdır.

## 4. Emülsiyon Polimerleşmesi

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Su ortamında yüzey aktif bir madde ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımıyla ortama dağılmış haldedir. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir.

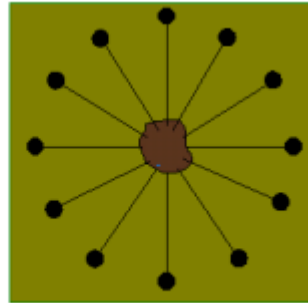
Ortam devamlı karıştırılarak monomerin çok küçük parçacıklar halinde dağılarak elde edilmesi sağlanır. Emülsiyon polimerizasyonunda, ortamda; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcılar bulunmaktadır. Monomer yüzey aktif bir madde ile(sabun gibi) kararlı hale getirilir ve bu damlacıklara misel adı verilir. Misellerin bir ucu hidrofobik ve diğer ucu hidrofilitir. Polimerleşme misellerde çabuk ve oldukça düşük sıcaklıklarda yapılır.

Yapılan ölçümler misellerin çubuk şeklinde olduğunu göstermiştir. Her misel 50-100 emülsiyon yapıcı molekülden oluşur. Miseli oluşturan bu moleküllerin, hidrokarbon kuyrukları miselin içine, iyonik uçları ise suya doğru dönük durmaktadır.



**Şekil 4.3: (a) Misel yapıcı olarak kullanılan sodyum lauril sülfat (b) Misel yapıcı molekülün apolar ve polar uçları**

Emülsiyon polimerizasyonunun başlangıcında misel yapıcı ve su karıştırılır. Karışımda bulunan misellerin bir kısmı suda çözünür, bir kısmı da bir araya toplanarak küresel miseller oluşturur.

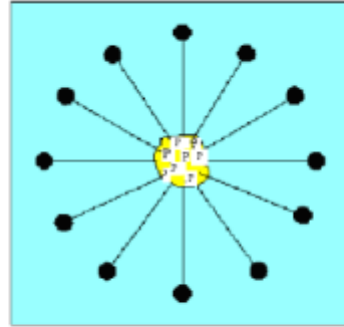


**Şekil 4.4: İçerisinde monomer bulunan misel**

Su içerisinde miseller çözüldükten sonra karıştırılarak ortama monomer katılır.

- Monomerin bir kısmı suda çözünür.
- Bir kısmı misellerin içine girerek onları şişirir.
- Diğerleri de monomer damlaları halinde suda dağılır.

Emülsiyon yapıcı madde ortamda bulunan monomerlere tutunur ve polimerizasyon gerçekleşir. Ortamdaki polimerlere sarılarak polimerizasyon işlemi sonlanmış olur.



**Şekil 4.5: Misel yapıcı moleküller tarafından sarılmış polimer tanecikleri**

Emülsiyon polimerizasyonunun tekniği özellikle sentetik kauçuğun üretiminde kolaylık sağlar. Endüstride stiren- bütadien (SBR) kauçuğun üretiminde kullanılmaktadır. SBR özellikle lastik endüstrisinde kullanılan önemli bir polimerdir.



**Resim 4.2: Araç lastiđi**

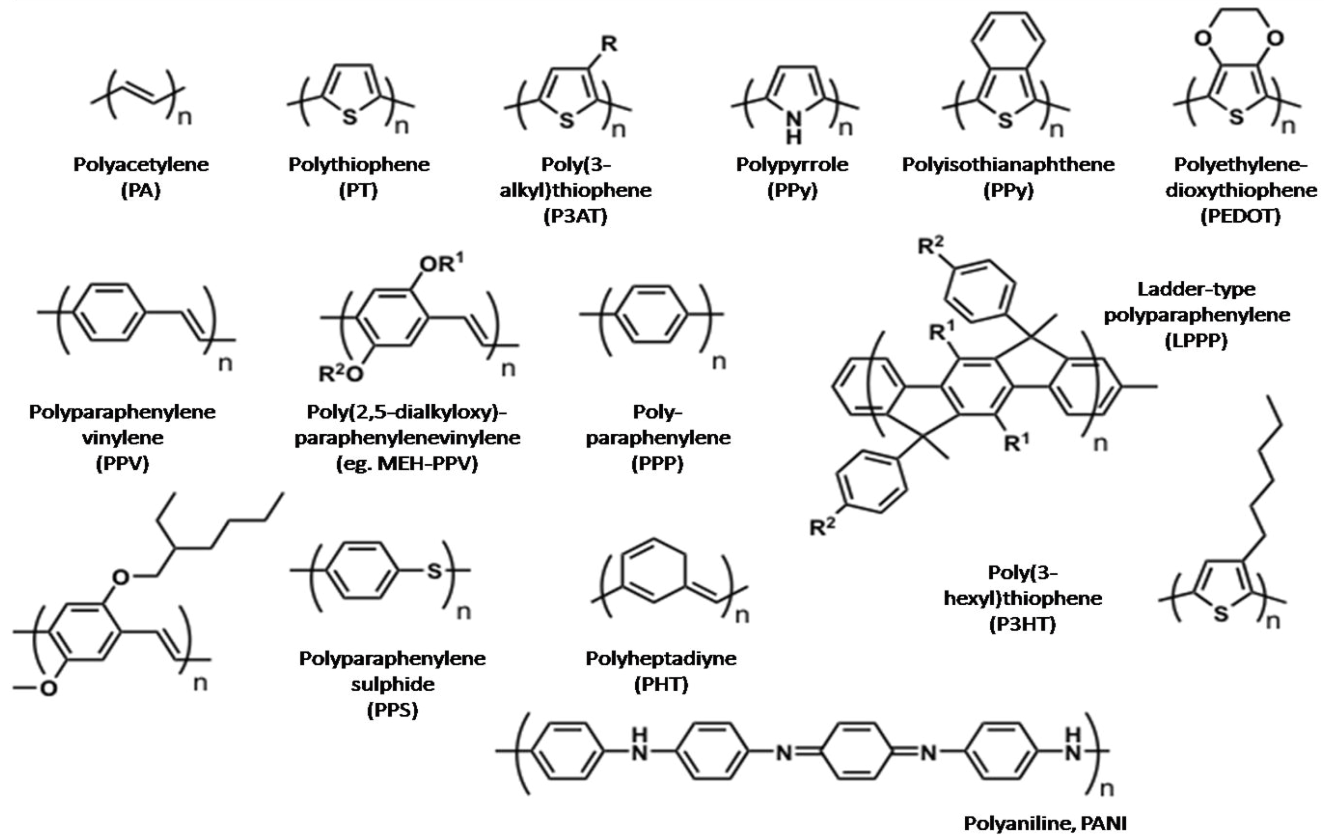
### **Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları şunlardır:**

- Polimerizasyon hızı yüksektir.
- Yüksek mol kütleli polimer elde edilebilir.
- Sıcaklık kontrolü kolaydır.
- Viskozite düşüktür.
- Kütle ve çözelti polimerizasyonuna göre daha emniyetlidir.
- Organik çözücü kullanılmaz.

### **Emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajı:**

- Polimerden miseli uzaklaştırmak zordur.

## 5. Elektrokimyasal Polimerleşme (Özel Proses)





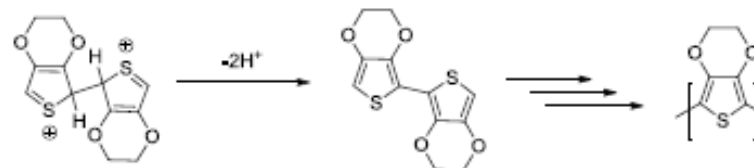
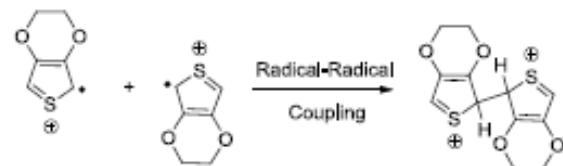
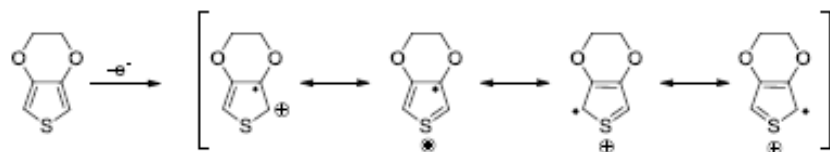
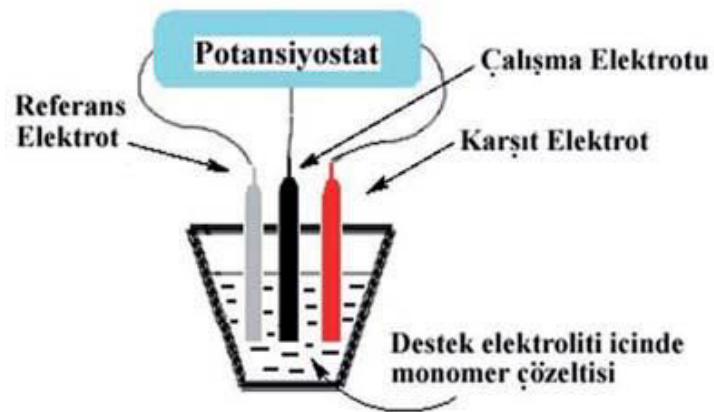


Figure 1. 6. Electrochemical polymerization mechanism of EDOT.