

**TC.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**EMÜLGATÖRSÜZ EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU KİNETİĞİ VE  
POLİMERİK ÜRÜNÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TUZ ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SEDA CAN**

**Balıkesir, Temmuz 2003**

TC.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

EMÜLGATÖRSÜZ EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU KİNETİĞİ VE  
POLİMERİK ÜRÜNÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TUZ ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEDA CAN

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER

Sınav Tarihi: 04.08.2003

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mahir ALKAN (BA.Ü.)

Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU (Y.T.Ü.)

Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER (Danışman BA.Ü)

Balıkesir, Temmuz 2003

## ÖZET

### EMÜLGATÖRSÜZ EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU KİNETİĞİ VE POLİMERİK ÜRÜNÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TUZ ETKİSİ

Seda CAN

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER)

Balıkesir, 2003.

Metil metakrilatın (MMA) emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, 75 °C de,  $K_2S_2O_8$  başlatıcısı kullanılarak ve ortama çeşitli tuzlar (NaCl, NaBr, LiCl,  $Na_2SO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ) ilave edilerek gerçekleştirilmiş ve polimerizasyon kinetiği, polimerin ortalama molekül ağırlıkları ve boncuk boyutu üzerine etkileri araştırılmıştır. Molekül ağırlıkları, Jel geçirgenlik kromatografisi ve vizkozite ölçümleri yapılarak, boncuk boyutları ise SEM fotoğrafları çekilerek belirlenmiştir. Genellikle tuz konsantrasyonu arttıkça polimerizasyon hızı ve molekül ağırlığı azalırken boncuk boyutu büyümüştür. Aynı iyonik şiddeti sağlayan tuzların aynı etkileri oluşturmadığı gözlenmiştir. Aynı konsantrasyonda, herhangi bir kimyasal etkileşime girmeyen tuzların katyonlarının Stokes yarıçapı arttıkça polimerizasyon hızı ve molekül ağırlığı azalırken, boncuk boyutu büyümüştür. Ayrıca kimyasal etkileşimlere sahip diğer tuzların ortaya çıkardığı özel durumlar da incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler : metilmetakrilat / emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu/ iyonik şiddet/ elektrolit / tuz etkisi/ Stokes yarıçapı

## **ABSTRACT**

# **THE SALTING EFFECT ON THE KINETIC OF EMULSIFIER-FREE POLYMERIZATION AND ON THE FEATURES OF POLYMERIC PRODUCT**

**Seda CAN**

**Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry**

**(Master Thesis/Supervisor: Yrd.Doç.Dr.Taner TANRISEVER)**

**Balıkesir, Turkey, 2003.**

The emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) was carried out with  $K_2S_2O_8$  as initiator in the presence of salts (NaCl, NaBr, LiCl,  $Na_2SO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ) at 75 °C and investigated the effect of salt on kinetics of polymerization, average molecular weight of polymer and bead size. Average molecular weight of polymer was determined using Gel-permeation chromatography and measuring viscosity, and bead size was determined using scanning electron microscopy. It was found that with increasing concentration of the salt, polymerization rate and average molecular weight of polymer decrease, bead size increase. It was observed that electrolytes having the same ionic strength, have different effects on polymerization and the features of polymer. At the same electrolyte concentration, as increased Stokes radii of cation of salts that not react with another chemicals in polymerization, polymerization rate and average molecular weight of polymer decreased, polymer particle diameter increased. However, special effect of another salts having chemical interaction also was investigated.

**Keywords:** methylmethacrylate / emulsifier-free emulsion polymerization/ ionic strength / electrolyte / salting effect / Stokes radii

## İÇİNDEKİLER

	<u>S.No</u>
ÖZET, Anahtar sözcükler	i
ABSTRACT, Keywords	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SEMBOL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu	1
1.1.1 Serbest Radikaller	2
1.1.2 Serbest Radikal Başlatıcılar	2
1.1.3 Serbest Radikal Polimerizasyon Teknikleri	9
1.1.4 Polimerizasyon Mekanizması ve Kinetiği	10
1.2 Emülsiyon Polimerizasyonu	20
1.2.1 Klasik Emülsiyon Polimerizasyonu	20
1.2.2 Emülsiyon Polimerizasyonunda Parçacık Oluşum Mekanizmaları	24
1.2.3 Emülsiyon Polimerizasyonuna Genel Bir Bakış;	27
1.2.4 Emülsiyon Polimerizasyon Kinetiği	29
1.2.6 Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu	33
1.2.6.1 Parçacık nükleasyon ve gelişim mekanizmaları	34
1.3 Kolloidal Kararlılık	35
1.3.1 Elektrostatik Kararlılık	36
1.3.2 Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu ile Elde Edilen Lateksin Kararlılığını Etkileyen Faktörler	43
1.4 Polimerlerin Molekül Ağırlıkları	45
1.5 Çalışmanın Amacı	48
2.DENEYSEL KISIM	49
2.1 Kullanılan Kimyasallar Ve Aletler	49
2.1.1 Kimyasal Maddeler	49
2.1.2 Aletler	50
2.2 Deneylerin Yapılışı Ve Elde Edilen Sonuçlar	52
2.2.1 Latekslerin Sentezi	52
2.2.2. Dönüşüm Eğrilerinin Elde Edilmeleri	56
2.2.3. Latekslerin Analiz İçin Hazırlanması	69
2.2.4. Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması	69
2.2.5 Latekslerdeki Parçacık Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi	76
3.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	78
3.1 Polimerizasyon Kinetiği	81
3.1.1 Tuz Miktarı Etkisi	81

3.1.2 Tuz Cinsi Etkisi	85
3.2 Molekül Ağırlıkları	89
3.2.1 Tuz Miktarının Etkisi	89
3.2.2 Tuz Cinsi Etkisi	91
3.3 Boncuk Boyutları	92
3.3.1 Tuz Miktarının Etkisi	92
3.3.1 Tuz Cinsinin Etkisi	94
3.4 Genel Değerlendirme	95
4.KAYNAKLAR	98



## SEMBOL LİSTESİ

### Sembol      Tanımı

$K_2S_2O_8$	: Potasyum persülfat
MMA	: Metil metakrilat
PMMA	: Polimetilmetakrilat
$k_1$	: Potasyum persülfatın ayrışma hız sabiti
$R\bullet$	: Serbest radikal
$(M_1\bullet)$	: Monomerik radikal
$k_d$	: Bir başlatıcının ayrışma hız sabiti
$k_i$	: Polimerizasyonun başlama hız sabiti
$k_p$	: Polimerizasyonun ilerleme hız sabiti
$k_{tc}$	: Polimerizasyonun birleşme ile meydana gelen sonlanma hız sabiti
$k_{td}$	: Polimerizasyonun orantısız sonlanma ile meydana gelen sonlanma hız sabiti
$R_i$	: Polimerizasyonun başlama hızı
$[I]$	: Başlatıcının molar konsantrasyonu
$[M\bullet]$	: Zincir radikallerinin toplam konsantrasyonu
$f$	: Başlatıcının etkisi
$R_p$	: Polimerizasyonun ilerleme hızı
$R_t$	: Polimerizasyonun sonlanma hızı
$\bar{v}$	: Ortalama kinetik zincir uzunluğu
$\overline{DP}$	: Polimerizasyon derecesi
$R_{tr}$	: Polimerizasyonun zincir transfer hızı
$\bar{v}_{tr}$	: Zincir transferi ile elde edilen ortalama kinetik zincir uzunluğu
$[T]$	: Zincir transfercinin konsantrasyonu
$C_T$	: Zincir transfer sabiti
$E_p$	: Polimerizasyon ilerleme aktivasyon enerjisi
$E_t$	: Polimerizasyon sonlanma aktivasyon enerjisi
cmc	: Kritik misel konsantrasyonu
$[M_{aq}]$	: Monomerin sudaki çözünürlüğü
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
$X_n$	: Sayı ortalaması polimerizasyon derecesi
$\bar{n}$	: Her parçacıkta ortalama radikal sayısı
$N$	: Birim hacimdeki lateks parçacık sayısı
$R_{i\bullet}$	: Radikal çoğalma hızı
$N_A$	: Avogadro sayısı
$[M]$	: Parçacık içindeki monomer konsantrasyonu
$\mu$	: Parçacık hacminin genişleme hızı

$a_s$	: Bir emülgatör molekülü tarafından kaplanan alan
$S$	: Misel içindeki toplam emülgatör miktarı
SEM	: Scanning Elektron Mikroskobu
TEM	: Transmission Elektron Mikroskobu
$\psi$	: Elektrostatik potansiyel
$\rho$	: Hacimsel yük yoğunluğu
$\epsilon_w$	: Suyun dielektrik sabiti
$\epsilon_r$	: Boşluğun dielektrik sabiti
$h$	: Uzaklık
$n_i$	: $i$ tipindeki iyonların sayısı
$n_i^o$	: Yüzeyden uzaktaki çözeltide birim hacimde $i$ tipindeki iyonların sayısı
$T$	: Sıcaklık
$W_i$	: Elektrostatik enerji
$k$	: Boltzmann sabiti
$\kappa$	: Debye-Hückel parametresi
$1/\kappa$	: Elektriksel çift tabakanın kalınlığı
$F$	: Faraday sabiti
$I$	: Çözeltinin iyonik şiddeti
$c_i$	: Çözelti konsantrasyonu
$\lambda$	: Elektriksel iletkenliği
$V_R$	: İtme potansiyel enerji
$V_A$	: Çekme potansiyel enerji
$V_B$	: Born itmesinden kaynaklanan potansiyel enerji
$A$	: Hamaker sabiti
$\gamma$	: Yüzey gerilimi
$z$	: İyon değeri
$\psi_s$	: Yüzey potansiyeli
$\xi$	: Zeta potansiyeli
$c_{cc}$	: Kritik koagülasyon konsantrasyonu
$M_n$	: Sayı Ortalaması Molekül Ağırlığı
$M_w$	: Ağırlık Ortalaması Molekül Ağırlığı
$M_v$	: Vizkozite Ortalaması Molekül Ağırlığı
$\eta_0$	: Çözgen vizkozitesi
$\eta$	: Çözeltinin vizkozitesi
$[\eta]$	: Gerçek (intrinsic) vizkozite
$M$	: Polimerin moleküler kütlesi
$K$	: Deneysel sabit
$a$	: Deneysel sabit



## ÇİZELGE LİSTESİ

Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1.2.1.1 Bir emülgatör molekülü; yuvarlak baş grup polar, kuyruk apolar. Kuyruk C-C bağı etrafında dönmek suretiyle sınırlı miktarda esnek. (A) Uzayda kapladığı yeri, (B) zincirdeki karbon sayısını, (C) esnekliği gösterir.	22
Şekil 1.2.1.2 Bir misel molekülü ve etrafındaki elektriksel alan.	23
Şekil 1.2.3.1 Emülsiyon polimerizasyonu sırasında türlerin dönüşümü A: Misel, B: Monomerle şişmiş misel, C: Emülgatörle emülsiyeye olmuş monomer damlası D: Çözülmüş emülgatör M: Monomer, R: Radikal, P: Polimer.	28
Şekil 1.2.3.2 Emülsiyon polimerizasyonunun zamana karşı % dönüşüm grafiklerinde I., II ve III. evre.	29
Şekil 1.2.6.1 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler.	33
Şekil 1.3.1.1 Yüklü parçacık etrafındaki potansiyel ve değişimi	39
Şekil 1.3.1.2 Uzaklığa (h) karşı VT eğrisinin şematik gösterimi	41
Şekil 2.1.2.1 Polimerizasyonda kullanılan reaktör sistemi	51
Şekil 3.1 Elde edilmiş polimerler için $M_n$ , $M_v$ ve $M_w$ değerleri.	79
Şekil 3.2 Lateks boncuklarının ortamın özelliklerine bağlı olarak agglomeratlaşması. (a) Çalışma No : 14 (b) Çalışma No : 12	80
Şekil 3.3 19 nolu çalışmada LiCl ile kaplanmış boncukların yıkanmalarından sonra boncukların ortaya çıkması. (a) Yıkanmamış Örnek (b) Yıkanmış Örnek	81
Şekil 3.1.1 NaCl tuzunun miktarının artması ile polimerizasyon kinetiğinin değişimi ;( $\diamond$ )0 mol NaCl/L su (2) ( $\Delta$ ) $0.5 \times 10^{-2}$ mol NaCl/L su (3) ( $\square$ ) $1 \times 10^{-2}$ mol NaCl/L su (4) ( $\circ$ ) $2 \times 10^{-2}$ mol NaCl/L su (5)	82
Şekil 3.1.2 NaBr tuzunun miktarının artması ile polimerizasyon kinetiğinin değişimi ;( $\diamond$ )0 mol NaBr/L su (2) ( $\Delta$ ) $0.5 \times 10^{-2}$ mol NaBr/L su (6) ( $\square$ ) $1 \times 10^{-2}$ mol NaBr/L su ( $\circ$ ) $2 \times 10^{-2}$ mol NaBr/L su (8)	83

<b>Şekil 3.1.3</b> LiCl tuzunun miktarının artması ile polimerizasyon kinetiğinin değişimi ;( $\diamond$ )0 mol LiCl/L su(2), ( $\Delta$ ) $0.5 \times 10^{-2}$ mol LiCl/L su (20), ( $\square$ ) $1 \times 10^{-2}$ mol LiCl/L su (18), ( $\circ$ ) $2 \times 10^{-2}$ mol LiCl/L su (19).	83
<b>Şekil 3.1.4</b> $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ tuzunun miktarının artması ile polimerizasyon kinetiğinin değişimi ;( $\diamond$ )0 mol $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ /L su(2), ( $\square$ ) $0.1 \times 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ /L su (14), ( $\Delta$ ) $0.25 \times 10^{-2}$ mol. $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ /L su (10,13), ( $*$ ) $0.3 \times 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ /L su (22), ( $\blacktriangle$ ) $0.5 \times 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ /L su (9,12), (+) $0.6 \times 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ /L su (21), ( $\bullet$ ) $0.75 \times 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ /L su (15,16), ( $\circ$ ) $1 \times 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ /L su (11,17)	84
<b>Şekil 3.1.5</b> Farklı $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ konsantrasyonlarında %20, %40, %60 dönüşüme ulaşma zamanları	84
<b>Şekil 3.1.6</b> Aynı iyonik şiddeti ( $I=0.005$ ) sağlayan ve ortak iyonu $\text{Cl}^-$ olan tuzlar kullanıldığında (3,6,20,23,24,25 No'lu Çalışmalar)katyon cinsinin polimerizasyon kinetiğine etkisi	86
<b>Şekil 3.1.7</b> Aynı iyonik şiddeti ( $I=0.01$ ) sağlayan ve ortak iyonu $\text{Na}^+$ olan tuzlar kullanıldığında (4, 7, 22 No'lu Çalışmalar) anyon cinsinin polimerizasyon kinetiğine etkisi	87
<b>Şekil 3.1.8</b> Farklı iyonik şiddetlerde NaCl ve LiCl tuzlarının polimerizasyon kinetiğine etkisinin karşılaştırılması.	88
<b>Şekil 3.1.9</b> İyonların Stokes yarıçapı ile % 20' lik dönüşüme ulaşma zamanları arasındaki ilişki ,( $\bullet$ );Stokes Yarıçapı Sayısı, ( $\blacksquare$ );% 20'lik dönüşüme ulaşma zamanı.	89
<b>Şekil 3.1.10</b> Artan tuz konsantrasyonu ile birlikte aglomerasyonun artması (2): 0 mol NaCl/L su (3) $0.5 \times 10^{-2}$ mol NaCl/L su, (4) $1 \times 10^{-2}$ mol NaCl/L su , (5) $2 \times 10^{-2}$ mol NaCl/L su	93
<b>Tablo 1.1.2.1</b> Bazı peroksit başlatıcıları ve polimerizasyon sıcaklık aralığı [5].	6
<b>Tablo 1.3.1.1</b> Bazı elektrolitlerin koagülasyon konsantrasyonları ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) [20]	43
<b>Tablo 2.2.1.1</b> Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler	54
<b>Tablo 2.2.1.2</b> Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler	55
<b>Tablo 2.2.2.1</b> Çalışmalarda elde edilen zaman-dönüşüm verileri	59

<b>Tablo 2.2.4.1</b> 7 nolu çalışma için elde edilen akma süreleri	70
<b>Tablo 2.2.4.2</b> 20 °C de PMMA-Kloroform çözeltilerinin akma sürelerinden elde edilen özvizkozite, indirgenmiş vizkozite değerleri ve bu değerler kullanılarak elde edilen moleküllere ilişkin gerçek vizkozite değeri, korelasyon katsayısı ve moleküler ağırlık.	71
<b>Tablo 2.2.4.3</b> (Tablo 2.2.4.1)'daki verilere benzer şekilde elde edilen sonuçlar.	72
<b>Tablo 2.2.4.4</b> Tüm çalışmalar için (Tablo 2.2.3.2)'deki verilere benzer şekilde elde edilen sonuçlardan hesaplanan $\eta_i$ değerleri, vizkozite ortalaması molekül ağırlığı ve verilerin uyumunu gösteren korelasyon katsayıları .	75
<b>Tablo 2.2.4.5</b> GPC ile elde edilmiş molekül ağırlıkları.	76
<b>Tablo 2.2.5.1</b> SEM fotoğraflarından elde edilmiş parçacık boyut dağılımları	77
<b>Tablo 3.2.1</b> Aynı cins tuzların kullanıldığı çalışmalarda, iyonik şiddetin molekül ağırlıklarına etkisi	90
<b>Tablo 3.2.2</b> Ortamın iyonik şiddeti aynı olan çalışmalarda, tuz cinsinin molekül ağırlıklarına etkisi	92
<b>Tablo 3.3.1</b> Aynı cins tuz kullanıldığında, iyonik şiddetin boncuk boyutuna etkisi	94
<b>Tablo 3.3.2</b> Ortamın iyonik şiddeti aynı olduğunda, tuz cinsinin boncuk boyutuna etkisi	95

## ÖNSÖZ

Bu çalışmaya başlamadan önce biraz, ürkek ve tedirgindim. Çünkü ilk kez bilimsel bir çalışma ve bilim üretme telaşı içinde olacaktım. Sonradan fark ettim ki aslında pek çok ilkleri de beraberinde yaşamak için bir adım atmıştım. Bilimsel sabrı, bilimsel ahlakı ilk kez yaşadım. İlk kez yorgunluktan ayaklarıma kramp girdi, ilk kez geceyi uykuyla bölemedim. Ve en önemlisi ilk kez bilimin sadece kıyısında olduğumu fark ettim. Artık yapacak çok fazla şeyin olduğunu biliyor, yolumun uzunluğunu görebiliyorum.

Sevgili danışmanım Yrd. Doç. Dr. Taner Tanrısever, bu uzun çalışma dönemi boyunca sağlam alan bilgisi ve değişik bakış açıları ile sıkıntılı ve ümidimi yitirdiğim anlarımda bana yardımcı oldu. Ondan çok şey öğrendim ve öğrenmeye devam ediyorum. Ama sanırım herkesten bir adım önde gidiyorum, çünkü ben aynı zamanda bilgisayar da öğreniyorum. Bu yüzden O'na iki kez teşekkür ederken bana aşıladığı herşeyin tutmasını ve gelişmesini hocam buna layık olduğu için diliyorum.

Başım sıkıştığında ilk aklıma gelen tek insan Prof. Dr. Mahir Alkan'a sonsuz şükranlarımı iletirken, sevgimin ve saygımın büyüklüğünü dile getirmek için bir kelime bulamıyor ve keşke kalbime bakabilseydiniz diyorum.

Deneysel çalışmalarımda yaşadığım sıkıntılara şahit olan ve gösterdikleri sıcak ilgileri ile bana hayat veren sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Özlem Karakoç ve Arş. Gör. Ruhan Benlikaya'ya teşekkür ediyor ve hep hayat suyum olmalarını diliyorum

Ayrıca İ.T.Ü., Prof. Dr. Adnan Tekin Yüksek Teknolojik Seramikler ve Kompozitler Araştırma Merkezine ve burada görevli Hüseyin Sezer'e, SEM fotoğraflarının çekiminde bana gösterdiği sabır ve ilgi için içtenlikle teşekkür ederim. Yine İstanbul

Teknik Üniversitesinde Prof.Dr. Gürkan Hizal ve ekibine GPC ölçümlerini yaptıkları için teşekkür ederim.

1999'daki büyük depremden sonra hedefini şaşırın bana çok doğru bir yolu gösteren babama, yaşadığım sıkıntıları eve geldiğimde tek tek anlatırken bunları yüreğinde eritip karşılığında bana çiçekler sunan anneme ve uzakta da olsa beni hep destekleyen kardeşime iyiki vardınız diyorum.

Balıkesir , 2003

Seda CAN



# 1. GİRİŞ

## 1.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

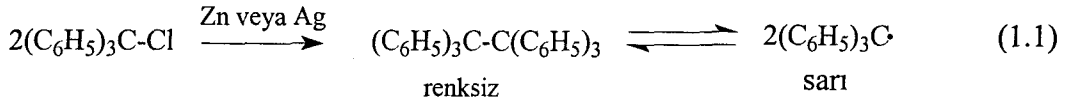
Çok sayıda doymamış molekül, radikalik bir mekanizma ile birbiriyle birleşerek polimer moleküllerini oluştururlar. Süreç ayrıca plastik endüstrisinde vinil polimerizasyonu olarak bilinir. Polietilen (yüksek ve düşük yoğunluklu), poli(vinil klorür), polistiren ve polipropilen en çok üretilen ticari vinil polimerlerdir. Bazı bilim adamları da bu tür polimerleri ayrıca olefin, dien ve vinilden olarak sınıflandırmayı tercih etmişlerdir.

Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları; zincir reaksiyon prosesleridir ve reaksiyonun başlaması için bir başlatıcı gerekir. Bu tür polimerizasyonların zincir karakter taşıdığına stirenin polimerizasyonunu incelemiş olan Staudinger ilk olarak değinmiştir [1]. Staudinger reaksiyonun daha başlangıcında makromoleküllerin oluştuklarını ve bu reaksiyon sisteminde monomerler ve polimer molekülleri dışında hiçbir ara bileşenlerin veya ara moleküllerin olmadığını göstermiştir. Ayrıca monomerin polimere çevrilmesi işleminin hızla çoğalan radikallerin katılması ile meydana geldiğini, bunların yaşam süresinin az olduğu, stabil olmadıkları düşüncesini ortaya atmıştır. Radikal polimerizasyon teorisinin oluşturulmasında ise N.N.Semenof tarafından geliştirilmiş olan zincir reaksiyonlar teorisi temel alınmıştır. (Bu teoriden dolayı Semenov'a Nobel Ödülü verilmiştir.)[1].

Polimerizasyon yalnızca büyüyen bir zincirin sonundaki reaktifte meydana gelir, böylece yüksek molekül ağırlığına düşük dönüşüm yüzdelerinde çabucak ulaşılır ve monomer süreç boyunca her zaman önemli miktarda bulunur. Bu genellemeler bütün zincir polimerizasyonları için geçerli olurken, başlama ve ilerleme reaksiyonları arasındaki farkları ayrı ayrı incelemek önemlidir.

### 1.1.1 Serbest Radikaller

1900 yılında M. Gomberg hekzafenil etanın benzendeki çözeltisinin ısıtıldığında sarı renge dönüştüğünü ve yüksek bir reaksiyona girme yeteneği kazandığını bulmuştur.



Hekzafeniletanda merkezi kovalent karbon-karbon bağı koparak, trifenil metil oluşturur; oluşan trifenilmetil bir adet çiftleşmemiş elektron içermektedir ve bundan dolayı paramagnetik özellik taşımaktadır. Bu şekilde çiftleşmemiş elektron içeren bileşenler serbest radikaldir. Hekzafenil etan molekülündeki karbon-karbon bağının kırılması için gereken enerji  $9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  dir. Bu da etan molekülündeki aynı bağın kırılması için gereken enerjiden ( $83 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) çok çok azdır. Bu radikal oluşumuna uygulanırsa,  $\bullet\text{CH}_3$  radikali  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\bullet$  radikalinden daha çok enerjiye sahiptir ve bu da onun reaksiyona girme yeteneğinin daha yüksek olmasını gerektirir. Doğal olarak bu tür radikaller uzun süre yaşayamazlar ve daha dayanıklı bileşik oluşturmak için reaksiyona girmek zorundadırlar. Trifenilmetil radikali gibi uzun yaşama süreli radikallere ender rastlanır, genellikle kimyasal reaksiyonlarda kısa yaşama süreli radikaller oluşmaktadır. Ve bu radikaller polimerizasyon süreçlerinin oluşmasında kullanılır.

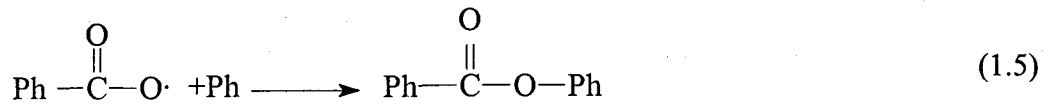
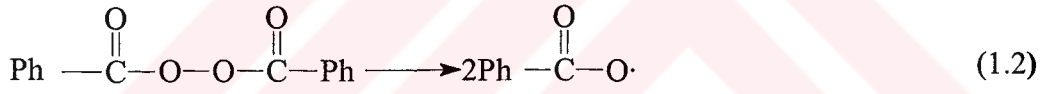
### 1.1.2 Serbest Radikal Başlatıcılar

Bazı monomerler, özellikle stiren ve metil metakrilat ve bazı gergin-halkaya sahip sikloalkenler, herhangi bir serbest radikal başlatıcı olmadan da ısıyla polimerizasyona uğrarlar. Ama çoğu monomer için ortama radikal veren çeşitli başlatıcılar gereklidir. Çok sayıda radikal başlatıcısı vardır. Bunları peroksitler ve hidroperoksitler; azot bileşikleri; redoks başlatıcıları ve ışın etkisi altında radikal

üreten bileşikler olarak dörde ayrabiliriz. Genellikle az kullanılmasına rağmen yüksek enerjili ışın ( $\alpha$  ve  $\beta$  parçacıkları,  $\gamma$  ve X ışınları) da serbest radikal polimerizasyonunu destekler. Plazma polimerizasyonu – dışarıya ışın yayan bir ışımayla oluşturulan kısmi iyonik gazın başlattığı polimerizasyon- özellikle mikroelektronik ve medikal uygulamalar için tabakaların izolasyonu ve kaplanmasında geniş olarak kullanılır.

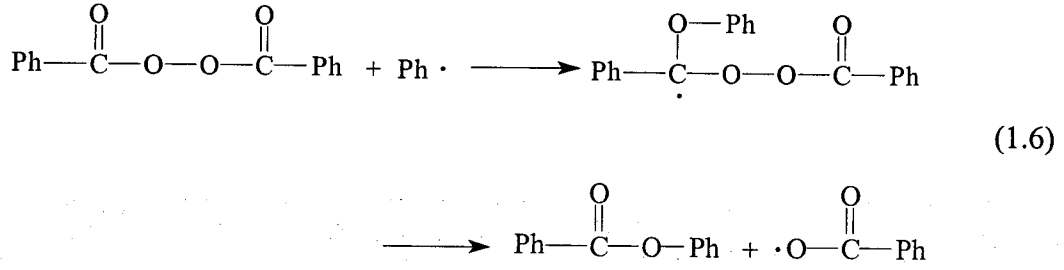
### Peroksitler ve Hidroperoksitler:

Çeşitli başlatıcı tipleri arasında peroksitler (ROOR) ve hidroperoksitler (ROOH) en yaygın kullanılanlarıdır. Termal olarak kararsızdırlar ve yapılarına bağlı olarak belirli bir hızda ve sıcaklıkta radikallerine ayrışırlar. Genellikle en çok kullanılan peroksit, termal homolizle benzoiloksi radikallerini veren (1.2) benzoil peroksittir. Benzoiloksi radikalleri monomere katılma reaksiyonu dışında, birleşme (1.2 in tersi) veya karbondioksit ve fenil radikallerine ayrışma (1.3) veya bu radikallerin birleşmesi (1.4) ve (1.5) gibi çeşitli reaksiyonlar verebilir.



Bu ikincil reaksiyonlar çözgen moleküllerinin sınırlama etkisi (kafes etkisi) yüzünden meydana gelir ve sonuç olarak başlatıcı radikallerinin konsantrasyonu azalır. Ayrışmanın neden olduğu diğer kirlenici reaksiyonlar da vardır (1.6).

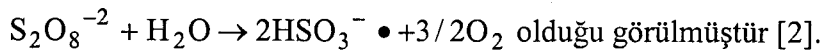




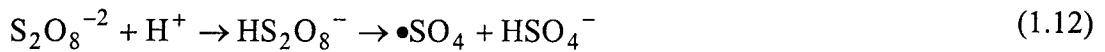
Diğer genel bir başlatıcı potasyum persülfattır ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Persülfat sulu çözeltide nötral veya hafifçe bazik ortamda (pH:7-8) aşağıdaki reaksiyonları verir [3];



Ayrıca stirenin polimerizasyonunda



Asit katalizli durumda simetrik olmayan bir kırılma meydana gelir;



(1.7) nolu reaksiyonun  $k_1$  hız sabiti için S.Sarkar, M.S.Adhikari ve çalışma arkadaşları [3] pH 4-7 aralığında 50 °C de neredeyse sabit kaldığını ve  $2.61 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  değerinde olduğunu bulmuşlardır.

Eğer ortamda monomer varsa persülfatın ayrışma hız sabiti değişebilmektedir. Bu yüzden emülsiyon polimerizasyonunda persülfatın ayrışması bazı monomerlerin varlığında incelenmiş ve elde edilen hız sabitine özel olarak persülfatın indirgenmiş ayrışma hız sabiti denilmiştir. Bu konuda ilk araştırma Morris ve Parts (1968) tarafından yapılmıştır; sulu çözeltide 50 °C de persülfatın indirgenmiş ayrışma hız sabitleri akrilonitril, metil akrilat ve vinil asetat varlığında sırasıyla  $6.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $7.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ve  $7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta, saf sudaki persülfat ayrışma hız sabiti  $1.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , ile karşılaştırdığımızda vinil asetat için 50 kattan fazla arttığını görürüz. Bu farklı hız sabitlerini elde etmemizin nedeni iki mekanizma ile açıklanmaya çalışılır. Birincisi vinil asetat gibi polar monomerlerin sülfat anyonları ve sülfat radikalleri gibi yüklü türleri sarması ki bu olay özel olarak "kafes kompleks mekanizması" olarak bilinir. İkincisi sulu fazdaki oligomerik radikallerin başlatıcı ile reaksiyona girerek indirgenmesidir. Fakat hangi mekanizmanın daha etkin olduğu hala tartışılmaktadır [ 4].

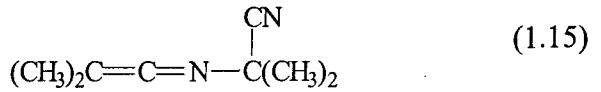
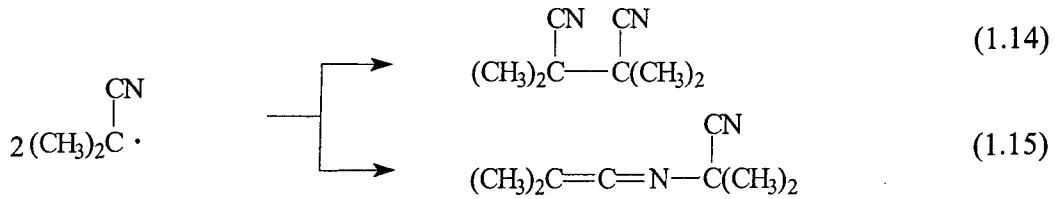
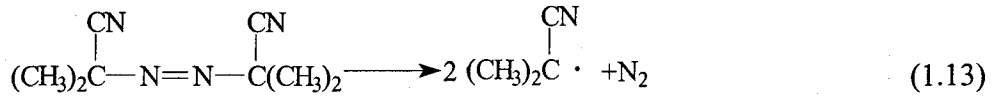
Meydana gelen yan reaksiyonların çeşitliliği, peroksite yapısına, başlangıçta düzenlenen radikallerin kararlılığına ve monomer reaktivitesine bağlıdır. İdeal olarak bir peroksit başlatıcı pratikte reaksiyon hızını kontrol altına alabilmek için oda sıcaklığında kararlı olmalı ve polimer üretim sıcaklığında hızlı bir şekilde yeterince ayrışabilmelidir. Benzoiloksi radikalleri, karbondioksit çıkışı olmadan reaktif monomer molekülleri ile daha çok reaksiyon vermeye eğilimli olduğundan kararludur ve böylece başlatıcı kirleticileri azalır Bu açıdan, benzoil peroksit, (yarı ömrü 100 °C de 30 dak.) avantajlıdır. Benzoiloksi radikallerinden daha kararlı olan ise t-bütoksi radikalleridir, bunlar neredeyse başlangıçta monomer tarafından kapılır, bununla birlikte ayrışma sıcaklığı karşılaştırıldığında yüksektir (yarı ömrü 126 °C de 10 saat). Tablo 1.1.2.1 de bazı başlatıcılar ve ayrışma sıcaklıkları verilmiştir.

**Tablo 1.1.2.1** Bazı peroksit başlatıcıları ve polimerizasyon sıcaklık aralığı [5].

PEROKSİT	POLİMERİZASYON SICAKLIK ARALIĞI (°C)
$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	100-135
Ph-COOH $(\text{CH}_3)_3$	50-120
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph-COOC-Ph} \end{array}$	38-80
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	50-90
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHOC}-\text{OO}-\text{COCH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	35-60

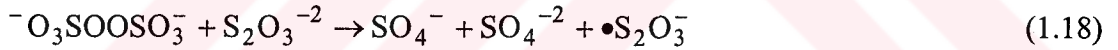
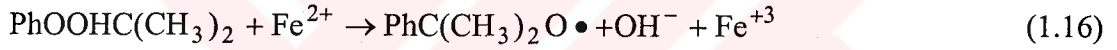
### Azot Bileşikleri:

En genel kullanılan azot bileşikleri, azot bağlanmış karbon grupları üzerinde siyano gruplarına sahip olanlardır, örneğin karşılaştırıldığında düşük sıcaklıkta ayrışan (yarı ömrü 80 °C de 1.3 saat)  $\alpha$ - $\alpha'$  azobis (izobutironitril)dir . Ayrışma için yürütücü kuvvet azot gazının ve rezonans kararlı siyanopropil radikallerinin düzenlenmesidir (1.13). Peroksitin ayrışmasıyla başlangıçta oluşan radikaller başlatıcı konsantrasyonu tükendiği için, çözgen kafesi içinde birleşebilirler. Birleşme, hem tetrametilsuksinonitril (1.14) hem de keteniminin (1.15) oluşmasına neden olur.



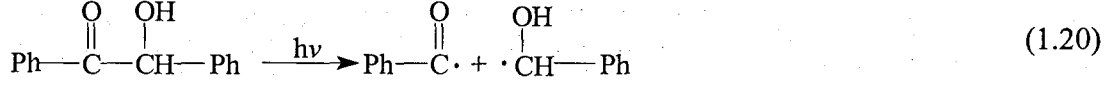
### Redoks Başlatıcılar;

Bir elektron transferi ile serbest radikal veren reaksiyonlar özellikle düşük sıcaklıktaki polimerizasyon ve emülsiyon polimerizasyonun başlatılmasında kullanışlıdır. Bazı klasik örnekler, (1.16), (1.17) ve (1.18) nolu eşitliklerde gösterilmiştir. Redoks sistemlerinin düşük sıcaklıkta çalışabilmesinden başka reaksiyon hızlarını metal iyon veya peroksitlerin çeşitli konsantrasyonları ile kontrol etmek kolaydır. Kumil hidroperoksitin ayrışması, ticari olarak stiren ve bütadienin düşük sıcaklıktaki emülsiyon polimerizasyonu ile stiren-bütadien kauçuğunu oluşturmada kullanılır. Hidrojen peroksit veya persülfat sistemleri emülsiyon polimerizasyonunda, sulu fazda radikal üretmek için kullanılır. Susuz polimerizasyonlar için metal iyonları genellikle naftenatlar olarak gösterilir. Redoks başlatıcı sistemlerinin de çok sayıda birleşme reaksiyonları vardır.



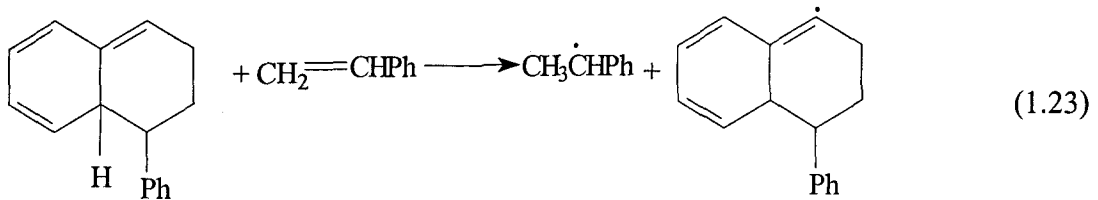
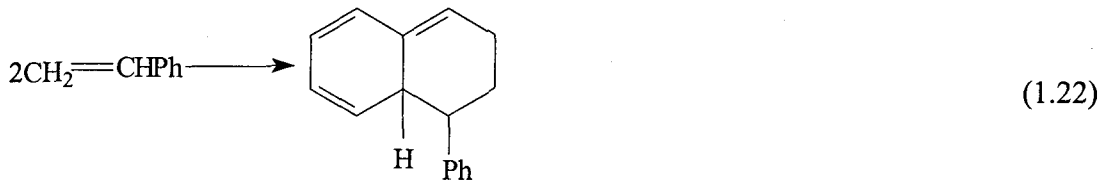
### Fotobaşlatıcılar;

Peroksitler ve azobileşikleri termal olarak parçalandıkları gibi fotolitik olarak da parçalanabilirler. Fotobaşlama olayının en büyük avantajı reaksiyonun sıcaklığa bağlı olmaması ve böylece polimerizasyonların çok düşük sıcaklıkta gerçekleşebilmesidir. Dahası polimerizasyon reaksiyonunun iyi bir şekilde kontrolü mümkündür. Çünkü dar dalga boyu bantları ayrışmayı başlatmak için kullanılabilir ve reaksiyon ışık kaynağı kaldırılarak basitçe durdurulabilir. Fotobaşlatıcılar disülfidler (1.19), benzoin (1.20) ve benzil (1.21) bileşiklerini içeren geniş bir çeşitliliğe sahiptir.



### Termal Polimerizasyon;

Bazı monomerler başlatıcı eklemeyen, ısıtarak yavaşça polimerize olurlar. Böyle durumlarda serbest radikal başlatıcı türleri mekanizmanın olmadığı ve çoğu durumda iyi anlaşılmayan yerlerde meydana gelir. Ticari olarak önemli vinil monomerlerinden stiren çok hızlı bir biçimde termal polimerizasyona uğrar. Mekanizma Diels-Alder (1.22) dimerlerin oluşumu ile başlama gösterir, burada monomere bir hidrojen atomu transfer edilir (1.23) ve stiril radikal ile bir benzillik radikal meydana gelir. Bu molekül indirgeme homolizi (radikal olmayan türlerin reaksiyonu ile hızlı radikal oluşumu) olarak bahsedilen bir örnektir. Başlatıcısız stiren fotopolimerizasyonu aşağıdaki yola benzer bir mekanizma gösterir.



### **Elektrokimyasal başlama;**

Monomer ve elektrolit içeren bir çözeltinin elektrolizi, polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Katotda, bir elektron bir radikal anyonu oluşturmak üzere bir monomer molekülüne transfer olabilir ve anotta bir monomer molekülü bir radikal kasyonu oluşturmak için bir elektronu bırakabilir. Radikal iyonların serbest radikal başlatma veya iyonik polimerizasyon veya her ikisini de vermesi elektroliz şartlarına bağlıdır. Çözeltideki diğer türler de polimerizasyonu başlatabilen diğer türleri üretmek üzere elektron transferi geçirebilir. Elektrokimyasal polimerizasyon özellikle polimer filmi metal yüzeylerine kaplamak için kullanışlıdır.

### **1.1.3 Serbest Radikal Polimerizasyon Teknikleri**

Serbest radikal polimerizasyonu, çözelti, süspansiyon, kütle veya emülsiyonda yapılabilir. İyonik veya diğer radikalik olmayan polimerizasyonlar genellikle çözelti tekniği ile sınırlıdır. Her metodun Tablo 1.1.3.1 de gösterildiği gibi avantaj ve dezavantajları vardır. Ayrıca vinil monomerlerin gaz-fazı ve katı-faz polimerizasyonları da yapılır. Fakat bu çok önemli değildir. Çünkü polimerler uçucu değildir ve aslında gaz-fazı polimerizasyonu, monomer buharlarının polimerizasyon bölgesine diffüze oldukları kütle polimerizasyonudur.

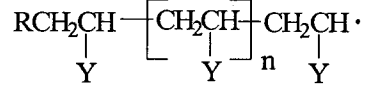
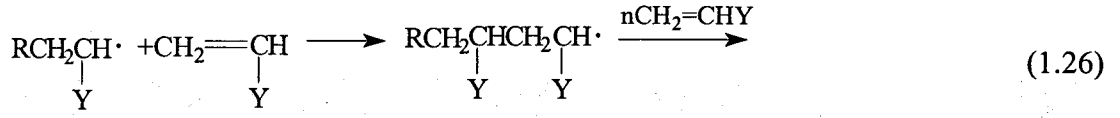
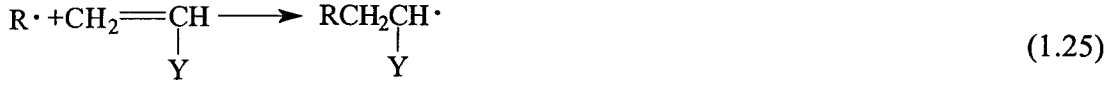
**Tablo 1.1.3.1 Serbest Radikal Polimerizasyon Teknikleri**

Metod	Avantaj	Dezavantaj
Kütle	Basit;kirletici yok.	Reaksiyon ısısının kontrol etmek zor; yüksek viskozite
Süspansiyon	Isı hemen yayılır;düşük viskozite; granül polimer eldesi ve ürünün direk kullanılabilmesi	Yıkama ve/veya kurutma gerekli, agglomerasyon meydana gelebilir, stabilizör ile kirletilir.
Çözelti	Isı hemen yayılır; düşük viskozite, çözelti olarak direk kullanılabilir.	Eklenen çözünenin pahalı olması, çözünenin zor uzaklaştırılması, çözene zincir transferi problemi, çevresel kirlilik.
Emülsiyon	Isının hemen yayılması, düşük vis- kozite, yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesi, emülsiyon olarak direk kullanılabilmesi, yapışkan polimer eldesi.	Özellikle klasik emülsiyon polimerizasyonunda, emülgatör ve diğer katkı maddeleri ile ürünün kir- lenmesi, polimerizasyon derecesini kontrol etmek için zincir transfer a- janlarının gerekli olması, katı polimer için yıkama ve kurutma yapılması.

#### 1.1.4 Polimerizasyon Mekanizması ve Kinetiği

Serbest radikal zincir polimerizasyonunun başlama basamağı iki reaksiyon içerir; başlatıcı radikallerinin oluşması (1.24) ve başlatıcı radikallerinin monomere katılması (1.25). Başlatıcı radikallerinin tekrar birleştiğine dair kanıtlar son grupların kimyasal analizi ve spektroskopi ile ortaya çıkmıştır. Monomer radikalinin diğer monomer molekülüne eklenmesi ve uygun monomerlerin yeterli katılımları ile oligomer ve polimer radikallerinin oluşumunun bunu takip etmesi ilerleme reaksiyonlarını oluşturur (1.26).

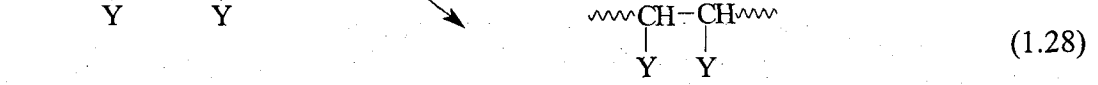
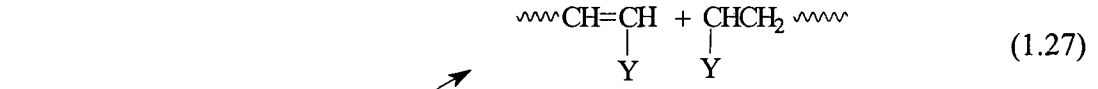




Her katılma basamağında 1.26 reaksiyonunda gösterilen baş-kuyruk düzenlenmesi genellikle baskındır. Bu elektronik ve sterik etkilerin birleşmesi yüzündendir. Sterik itme, saklı karbon çift bağına radikal saldırısını destekler ve rezonans kararlılık daha kararlı serbest radikal oluşumunu sağlar. Baş-baş polimerizasyonu çok yaygın olarak meydana gelmez. Baş-baş yapılarının önemli kısmı belli miktarda flor içeren polimerlerde ve farkedilir biçimde poli(vinil florit) ve poli(viniliden florit) (sırayla %13-17 ve %5-6 lık dönüşümlerde) ve poli(alil asetat) (polimerizasyon sıcaklığına bağlı olarak %19 un üzerindeki dönüşümde) gibi polimerlerde bulunmuştur.

İlerleme bazı reaksiyonların sonlanmasına kadar devam eder. Serbest radikal polimerizasyonunda sonlanma 2 teorik yolla meydana gelebilir; *radikal çiftleşmesi* veya *birleşmesi ile sonlanma* (1.27) ve bir zincirden diğerine bir atom (genellikle hidrojen) transfer edilen *orantısız sonlanma* (1.28). Her iki sonlanma reaksiyonu da difüzyon kontrollüdür ve elektron spin çifti gerektirir.





Sonlanmanın birleşme ile mi yoksa orantısız sonlanma ile mi olacağı büyük ölçüde monomer yapısına veya tamamen zincir sonu radikal yapısına bağlıdır. Polistiren radikalleri özellikle düşük sıcaklıkta birleşme ile sonlanma ile geçirirken poli(metil metakrilat) radikalleri çoğunlukla orantısız sonlanma geçirir, fakat genellikle her iki proses de meydana gelir. Bir sonlanma reaksiyonu neden tercih edilir? Sterik itme birinci faktördür. Birleşen poli(metil metakrilat) radikalleri etkin karbon üzerinde 4 hacimsel grup içerir. Ester gibi polar grupların elektrostatik itmesi birleşme için gerekli aktivasyon enerjisini yükseltebilir. Hidrojen transferinde alfa hidrojenine ulaşılabilirlik üçüncü faktördür; poli(metil metakrilat) da bu hidrojen sayısı 5 tir, polistiren radikallerinde ise 2 dir. Bununla birlikte sonlanmanın nasıl olacağını tahmin etmek kolay değildir, örneğin hemen hemen neredeyse özellikle 60 °C de poliakrilonitril birleşme ile sonlama geçirirken poli(vinil asetat) orantısız sonlanma geçirir.

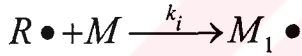
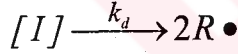
Başka mümkün olabilen sonlanma reaksiyonu zincir sonu radikalleri ile başlatıcı radikallerinin birleşmesidir (1.29). "Birincil radikal sonlanması" denen bu süreç yalnız yüksek başlatıcı seviyesinde veya çok yüksek viskozitede, yüksek molekül ağırlıklı zincir sonu radikallerinin diffüzyonunu sınırladığında önemli hale gelir.



Serbest radikal polimerizasyon kinetiğini basitleştirmek için başlama, ilerleme ve sonlanma hızlarının farklı olduğu, fakat her ilerleme basamağının özellikle baş-kuyruk şeklinde, zincir uzunluğundan bağımsız ve aynı hızda olduğu kabul edilir. Bu son yaklaşım, zincir yaklaşık dört monomer ünitesi içerdiğinde, son grup etkisi ihmal edildiği için geçerlidir. Benzer şekilde birleşme ile veya orantısız sonlanma ile yapılan sonlanmanın hızı, zincir uzunluğundan bağımsız varsayılır. Önemli derecede baş-baş düzenlenmesi olduğu yerde 4 ayrı ilerleme reaksiyonu hesaba katılmalıdır, bunlar; baş-radikal-baş, baş-radikal-kuyruk, kuyruk-radikal-baş, kuyruk-radikal-kuyruk dur.

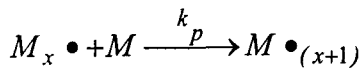
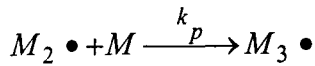
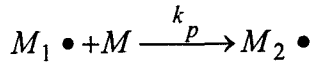
Başlama 2 basamakta oluşur; başlatıcı radikallerini ( $R\bullet$ ) vermek üzere başlatıcının ayrışması ve ardından  $R\bullet$  nin monomere katılarak yeni bir radikal oluşturması ( $M_1\bullet$ )

*Başlama*



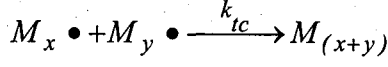
Bu iki reaksiyon için hız sabitleri  $k_d$  ve  $k_i$  dir. İlerleme basamağının (hız sabiti  $k_p$ ) başında  $M_1\bullet$  yeni radikal  $M_2\bullet$  oluşturmak üzere diğer monomer moleküllerine eklenir ve o radikalde monomere eklenerek  $M_3\bullet$  radikalini oluşturur ve böylece devam eder.

*İlerleme*

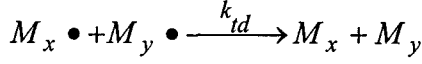


Daha önce de bahsedildiği gibi sonlanma radikal birleşmesi ile veya orantısız sonlanma ile meydana gelir.  $k_{tc}$  ve  $k_{td}$  hız sabitleri ilgili sabitlerdir.

### Sonlanma



Birleşme ile sonlanma



Orantısız sonlanma

Başlatıcı ayrışma hızının, başlatıcı radikallerinin monomere katılma hızına göre daha yavaş olduğu varsayılırsa ( doğal olarak serbest radikalın reaktivitesi yüksektir) her ayrışma ile oluşan iki radikalın oluşma hızı hesaplanarak, başlama hızı  $R_i$  ile gösterilir.

$$R_i = \frac{d[M\bullet]}{dt} = 2fk_d[I]$$

Burada  $[M\bullet]$  zincir radikallerinin toplam konsantrasyonunu ,  $[I]$  başlatıcının molar konsantrasyonunu ,  $f$  başlatıcının etkisini gösterir.  $f$  bir polimer zincirini başlatan başlatıcı radikallerinin kesridir ve daha önce tartışılan kirletici reaksiyonlarla azalmaz.

$$f = \frac{\text{Polimer zinciri oluşturan radikaller}}{\text{Başlangıçta başlatıcıdan meydana gelen radikaller}}$$

$f$  sayısı genellikle başlatıcı radikallerinin eklenmesi ile oluşan son grupların ölçülmesi ve reaksiyona giren başlatıcı miktarı ile karşılaştırılması ile belirlenir. Genellikle serbest radikal polimerizasyon prosesleri için  $f$  0.3-0,8 arasında değişir.

Sonlanma için hız ifadesi;

$$R_t = -\frac{d[M\bullet]}{dt} = 2k_t[M\bullet]^2$$

2 sayısı iki radikalın tükendiği bir sonlanma reaksiyonunu gösterir.  $k_t$  hız sabiti,  $k_{tc}$  veya  $k_{td}$  yerine kullanılmıştır.

Sonlanma hız sabitleri başlama hız sabitlerinden çok büyük oldukları için, biz reaksiyon başladıktan sonra radikallerin oluşumu ile tükenmesinin aynı hızlarda olduğunu kabul edebiliriz, böylece radikallerin konsantrasyonu  $[M\bullet]$  sabit kalır. Bu "kararlı hal yaklaşımı" olarak bilinir.

Böylece

$$R_i = R_t$$

veya

$$2fk_d[I] = 2k_t[M\bullet]^2 \quad \text{denklem çözülürse } [M\bullet];$$

$$[M\bullet] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$

İlerleme için hız ifadesi

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M\bullet]$$

$[M\bullet]$  için verilen ifade yerine konursa;

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]\sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \quad \text{eşitliğini elde ederiz.}$$

Başlama bir defada biterken, ilerleme her zincir için çok sayıda monomer molekülü gerektirdiğinden, polimerizasyon hızı ilerleme hızına eşit kabul edilebilir. Polimerizasyon hızı böylece başlatıcı konsantrasyonunun karekökü ve monomerin konsantrasyonunun birinci kuvveti ile doğru orantılı olur. Böylece başlatıcı konsantrasyonu iki kat arttırılırsa yaklaşık 1.4 kat reaksiyon hızı artar. Bu ilişki çeşitli serbest radikal polimerizasyonları için deneysel olarak doğrulanmıştır. Çok sayıda ticari olarak önemli monomerlerin ilerleme ve sonlanma hız sabitleri ve ilgili aktivasyon enerjileri Tablo 1.1.4.1 de verilmiştir.

**Tablo 1.1.4.1** Sonlanma ve ilerleme hız sabitleri;  $k_p$  ve  $k_t$  ve aktivasyon enerjileri,  $E_p$  ve  $E_t$  [ 4].

Monomer	Sıcaklık(°C)	$k_p$ (L/mol.s)	$E_p^*$ (kJ/mol)	$k_t \times 10^{-6}$ (L/mol.s)	$E_t^*$
Akrilonitril	60	1960	16.2	782	15.5
Etilen	83	240	18.4	540	1.3
Metilakrilat	60	2090	29.7	9.5	22.2
Metil metakrilat	60	515	26.4	25.5	11.9
Stiren	60	176	26.0	72	8.0
Vinil asetat	50	2640	30.6	116.8	21.9
Vinil klorit	50	11000	16	2100	17.6
Tetrafloroetilen	40	7400	17.4	$7.4 \times 10^{-5}$	13.6

Polimerizasyon hızı ile ilgili diğer önemli parametre "ortalama kinetik zincir uzunluğu" " $\bar{v}$ " dur. Polimerleşmenin başlatıldığı her bir zincirde polimerleşmiş monomer sayısıdır ve polimerizasyon hızı / başlama hızına eşittir. Kararlı hal şartları altında  $R_i = R_t$  olduğundan;

$$\bar{v} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t}$$

$R_p$  ve  $R_t$  nin yerine önceki eşitlikler konulursa ;

$$\bar{v} = \frac{k_p [M] [M\bullet]}{2k_t [M\bullet]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M\bullet]} \text{ elde edilir.}$$

$[M\bullet]$  için geçerli ifade bu eşitlikte yerine konursa;

$$\bar{v} = \frac{k_p [M]}{2(fk_d k_t [I])^{1/2}} \text{ elde edilir.}$$

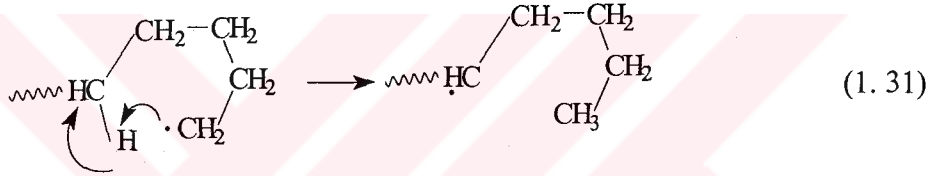
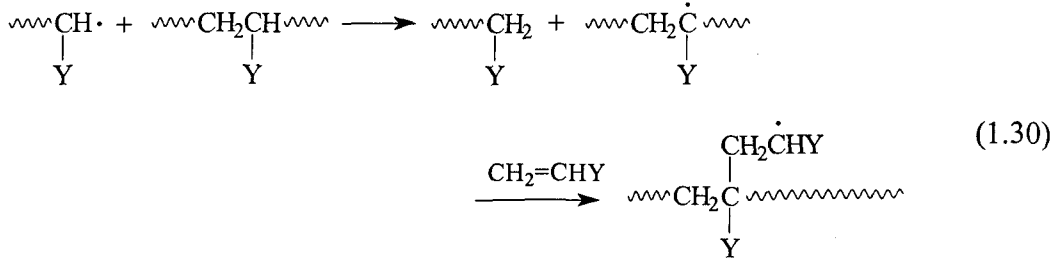
Böylece kinetik zincir uzunluğunun çeşitli hız ve konsantrasyon parametreleriyle ilgili olduğu görülür. Burada kinetik zincir uzunluğunun, hem başlatıcının hem de başlatıcı etkinlik katsayısının ( $f$ ) artmasıyla azalacağını belirtmeliyiz. Bu reaksiyonun ilk bölümlerinde mantıklıdır, çünkü gelişen zincir sayısı arttıkça sonlanma olasılığı artar. Böylece başlatıcı konsantrasyonu değiştirilerek molekül ağırlığı kontrol edilebilir.

Herhangi bir yan reaksiyon yokken kinetik zincir uzunluğu sonlanma şekline bağlı olarak polimerizasyon derecesi (ve böylece sayı ortalaması molekül ağırlığı) ile doğrudan ilgilidir. Eğer sonlanma orantısız sonlanma şeklinde meydana geliyorsa  $\overline{DP} = \bar{v}$ , birleşme ile sonlanma meydana geliyorsa  $\overline{DP} = 2\bar{v}$  dir.

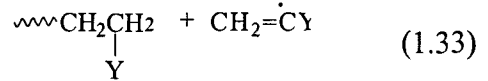
Yukarıda anlatılan kinetik eşitlikler her zaman geçerli olmayıp, bazı durumlarda sapmalar meydana gelir. Örneğin "Jel etkisi", "Trommsdorf etkisi" veya "Norris-Smith etkisi" gibi çeşitli şekillerde bahsedilen bir sapma, kütle polimerizasyonunda veya ortamın viskozitesi çok yüksek olduğunda veya polimer çöktüğünde çözelti polimerizasyonunda meydana gelir. Daha viskoz bir ortamda zincir hareketliliği azalır ve zincir sonu radikallerinin sonlanmayı etkileyen pozisyonları oluşturma olasılığı da azalmış olur. Çünkü monomer molekülleri sonlanma hızı azalmış olsa bile hala aktif zincir sonlarına diffüze olabilirler, böylece polimerizasyon hızı önemli bir artış gösterir (veya otokatalitik etki meydana gelir) diyebiliriz. Hızdaki artışa genellikle reaksiyon ekzotermine artış eşlik edeceğinden, otokatalitik etki kütle polimerizasyonunda özellikle işlem zorluklarına neden olur. Aynı zamanda sonlanma hızındaki azalma daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin oluşmasına da neden olur.

Kinetik davranışta görülen diğer bir sapma, zincir transfer reaksiyonlarında ortaya çıkar. Büyümekte olan polimer zincirinin reaktif kısmı ortamdaki diğer türlerle reaksiyona girer. Bu olayda zincir sonlanır ve aynı zamanda yeni bir radikal oluşur, bu nedenle zincir transfer reaksiyonları daha düşük molekül ağırlıklı ürünlerin oluşmasına neden olurlar. Serbest radikal vinil polimerizasyonlarının çoğunda zincir transfer reaksiyonları aynı şekilde meydana geldiği için genellikle geniş moleküler ağırlıklı dağılım görülür. Bilinen bazı zincir transfer reaksiyonlarını inceleyelim.

Bir zincir sonu radikali diğer bir zincirdeki hidrojen atomunu yakalayabilir, bu zincirin dallanmasına neden olan reaktif bir bölüm oluşturabilir (1.30) Hidrojenin yakalanması aynı zamanda molekül içinde de meydana gelebilir ki, bu süreç "geri kapma" (backbiting) olarak isimlendirilir (1.31).



Zincir transferi aynı zamanda başlatıcı (1.32) veya monomere (1.33) veya çözügele olabilir.



Böyle durumlarda kinetik zincir uzunluğunu ilerleme hızının sonlanma ve transfer hızına oranı olarak yeniden tanımlamak gerekir;

$$\bar{v}_{tr} = \frac{R_p}{R_t + R_{tr}}$$

Transfer reaksiyonları 2.dereceden olduğu için

$R_{tr} = k_{tr} [M\bullet][T]$  ile gösterilebilir.

Burada  $T$  transfer edicidir. Biz bütün mümkün olabilen transfer reaksiyonlarını da hesaba katarak  $\bar{v}_{tr}$  için yeni bir eşitlik yazabiliriz;

$$\bar{v}_{tr} = \frac{k_p [M][M\bullet]}{2k_t [M\bullet]^2 + \Sigma k_{tr} [M\bullet][T]} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M\bullet] + \Sigma k_{tr} [T]}$$

$\bar{v} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M\bullet]}$  ifadesini hatırlarsak ve yukarıdaki formülde yerine koyarsak

$$\frac{1}{\bar{v}_{tr}} = \frac{1}{\bar{v}} + \frac{\Sigma k_{tr} [T]}{k_p [M]}$$

Bir monomer molekülü için transfer hız sabitinin ilerleme hız sabitine oranı genellikle zincir transfer sabiti olarak,  $C_T$  olarak belirlenir.

$$C_T = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

Bu ifade de bir üst denklemde yerine konursa;

$$\frac{1}{\bar{v}_{tr}} = \frac{1}{\bar{v}} + \frac{\Sigma C_T [T]}{[M]} \text{ eşitliği elde edilir.}$$

Görüldüğü gibi transfer hızı ve transfercinin konsantrasyonu arttıkça kinetik zincir uzunluğu azalır. Polimer literatüründe çok sayıda bileşen ve monomer için zincir transfer sabitleri bulunabilir ve birkaç tanesi Tablo 1.1.4.2 de verilmiştir [5]. Son derece etkili olan tiyoller kinetik zincir uzunluğunu kontrol etmek için kullandığımızda, bunu yapabilmek için gerekli transferci miktarını belirleyen diğer transfer işlemlerini ihmal etmek gerekir. Transferci ajanın konsantrasyonu yüksek olduğunda



$k_{tr}$  ,  $k_p$  den daha büyük olur ve "telomerizasyon" denilen polimerizasyonlarla "telomerler" denen çok düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilir.

**Tablo 1.1.4.2** Zincir transfer sabitleri , Stiren ve Metil Metakrilat için  $C_T$  değerleri.

Transferci ajan	$C_T \times 10^4$	
	Stiren	Metil Metakrilat
Benzen	0.023	0.040
Toluen	0.125	0.20
Kloroform	0.5	1.77
Karbon tetraklorür	90	2.40
Karbon tetrabromür	22,000	2700
1-Bütanol	210,000	6600

Zincir transfer reaksiyonları aynı zamanda serbest radikal polimerizasyonlarını önlemek için de kullanılabilir. Alkilat fenol , vinil monomerler için bir stabilizör olarak eklenen bir bileşik çeşitidir. Bu bileşik, polimerizasyonu başlatmaktan daha çok, birleşme reaksiyonu geçirmeyi seven yeni bir radikal oluşturmak üzere fenolik hidrojenini transfer eder. Böyle bileşiklere inhibitör denir ve genellikle depolama boyunca kendiliğinde olan polimerizasyonu önlemek için monomerlere eklenir.

## 1.2 Emülsiyon Polimerizasyonu

### 1.2.1 Klasik Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu, bir emülgatörün sulu çözeltisinde, bir monomer veya monomer karışımının serbest radikal zincir polimerizasyonu ile polimerleşmesidir. Ortaya çıkan ürün *lateks* olarak adlandırılır. Bu polimerizasyonun gerçekleştirilmesinde kullanılan temel içerik; monomer, su, emülgatör, başlatıcı ve zincir transfer ajanlarıdır.

Su hem süspansiyon hem de emülsiyonda en temel içeriktir. İnert ve sürekli bir faz olarak düşük viskozite ve iyi bir ısı transferi sağlar. Ayrıca polimerizasyon bölgesini izole eder. Bu ayırma; polimerizasyon hızı ve molar kütlelerin aynı anda artışına neden olarak, özel bir avantaj sağlar. Su aynı zamanda monomer damlalarından ortama ve polimer parçacıklarına monomer transferi sağlar, başlatıcının radikallerine ayrıştığı ve oligomerlerin oluştuğu yerdir ve fazlar arasındaki emülgatörlerin dinamik değişimlerine izin veren bir ortamdır.

En genel suda çözünebilen başlatıcı persülfirik asitin inorganik tuzu potasyum persülfattır ve bu polimerizasyonu başlatan iki sülfat radikal anyonuna ayrışır. Redoks başlatıcılar, yani; genellikle yükseltgen bir madde ile indirgen bir maddenin radikal (persülfat-bisülfid) üreten karışımı, düşük sıcaklıktaki polimerizasyon için kullanışlıdır. Azot bileşikleri gibi, yağda çözünebilen başlatıcılar emülsiyon polimerizasyonunda parçacık morfolojisini kontrol etmek için ve polimerizasyon sonunda kalan monomerleri azaltmak için kullanılır.

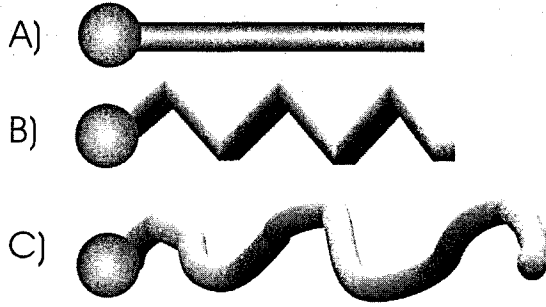
Merkaptanlar gibi çeşitli zincir transfer ajanları, polimerin molar kütlelerini kontrol etmek için kullanılır.

Emülgatör (surfaktan olarak da ifade edilir) parçacık nükleasyonu için özel bir yer sağladığı gibi gelişmiş parçacıkların yüzeylerine adsorplanarak kolloidal kararlılık sağlar. Bu yüzden özel olarak incelenmelidir.

### **Emülgatörler;**

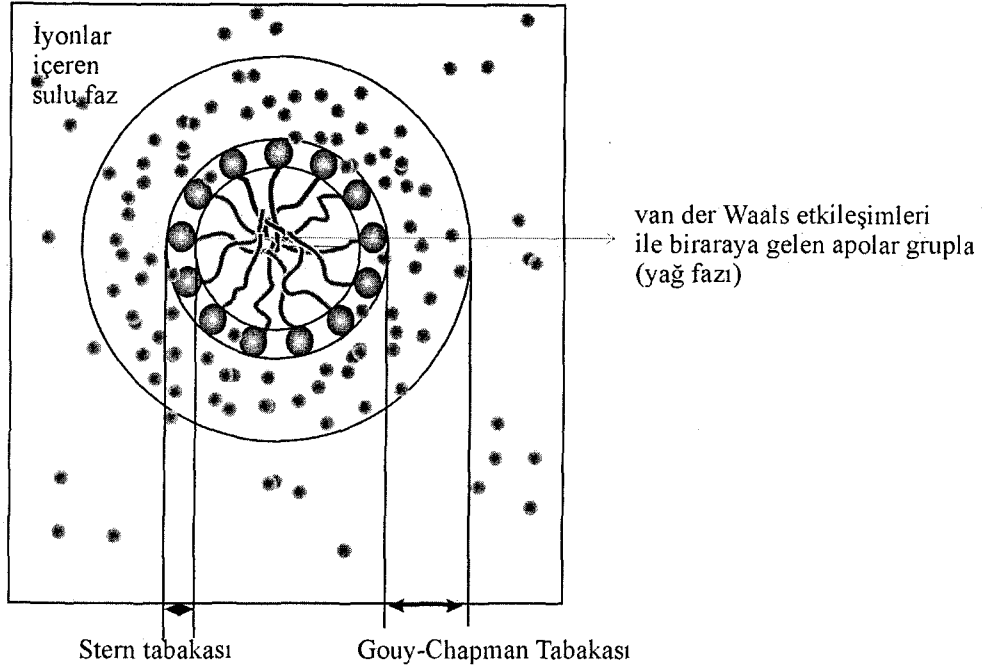
Teknik olarak "amfibiller" olarak bilinen kimyasal bileşiklerin bir sınıfıdır. Yunanca'dan gelen iki kelimenin de anlamı sevdikleri şey belli olmayandır. Böyle bileşiklerin molekülleri çok farklı özellikteki 2 bölgeden oluşur; birincisi polar ( bir dipol veya yüklü grup) diğeri apolar (genellikle bir hidrokarbon veya haloalkarbon zinciri) bölgedir (Şekil 1.2.1.1). Her parça çok farklı çözünürlük özelliğine sahip olduğu için, moleküller herhangi bir çözgüde sınırlı çözünürlüğe sahiptirler ve iki faz arasındaki yüzey gerilimini azaltma eğilimi içerisindedirler. En iyi bilinen örnekler sabunlardır, genellikle oleik, palmitik veya stearik asit gibi organik yağ asitlerinin

sodyum veya potasyum tuzları (örn. sodyum stearat, potasyum oleat) en çok kullanılan sabunlardır.



**Şekil 1.2.1.1** Bir emülgatör molekülü; yuvarlak baş grup polar, kuyruk apolar. Kuyruk C-C bağı etrafında dönmek suretiyle sınırlı miktarda esnek. (A) Uzayda kapladığı yeri, (B) zincirdeki karbon sayısını, (C) esnekliği gösterir.

Düşük konsantrasyonda emülgatörler gerçek çözeltiler oluştururlar, fakat bazı moleküller sıvı bulunan kabın çeperleri üzerine veya hava-çözelti iç yüzeyine adsorbe olmaya başlar. Çünkü bu yolla molekülün iki farklı kısmı için uygun çevreyi bulmak mümkün olur. Konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon artar ve diğer hidrokarbon zincirleri ile etkileşimler başlar. Bu basamakta normal şartlarda çözünme ilerler, fakat şimdi yeni bir süreç söz konusudur. Çözeltideki moleküller "miseller" denen agregatları oluşturmaya başlar. Her misel için yaklaşık 50-100 molekül biraraya gelir (Şekil 1.2.1.2). Bu süreç "kritik misel konsantrasyonu" (cmc) denen bir konsantrasyonda meydana gelir.



Şekil 1.2.1.2 Bir misel molekülü ve etrafındaki elektriksel alan.

Sodyum dodesil sülfat miselleri ilk düzenlendiklerinde küresel şekildedir, fakat konsantrasyon arttıkça boyutları büyür ve onlar daha az simetrik ve aynı boyda diskler ve çeşitli diğer yapılar oluşturmaya eğilim gösterirler. Bir sabun miselinde agregat üzerinde gelişmiş elektriksel bir yük vardır, fakat bu kısım zıt iyonlarla dengelenir (elektriksel çift tabaka) ve miselin yüzeyi ile orantılı olarak sabit kalır.

Misellerin oluşmasının bir sonucu olarak yüksek miktarda emülgatör çözünebilir ve miseller yeni bir yüzey için molekül sağlayabilen emülgatör kaynağı olarak görev yapar. Diğer bir ilginç nokta çözünürlük olaylarıdır, normalde suda çözünmeyen organik bir bileşik miselin içindeki yağsı bölgeye hareket ederek emülgatör çözeltisinde çözünebilir. Örneğin stirenin  $40^{\circ}\text{C}$  de sudaki çözünürlüğü  $0.00308 \text{ mol L}^{-1}$  kadarken palmitat çözeltisi içindeki çözünürlüğü  $0.096 \text{ mol L}^{-1}$  dir. Özellikle emülsiyon polimerizasyonunda suda çözünürlüğü az olan monomerlerin çözünürlüğü ortama konulan emülgatörlerle artırılarak, uygun polimerizasyon hızı sağlanır.

### 1.2.2 Emülsiyon Polimerizasyonunda Parçacık Oluşum Mekanizmaları

J.W. Vanderhoff [6] , polimer parçacıklarının oluşması için önerilmiş pek çok mekanizmayı parçacık çekirdeğinin olduğu yere göre dört ana kategoriye ayırmıştır;(i) monomerle şişmiş misellerde, (ii) adsorbe olmuş emülgatör tabakasında, (iii) sulu fazda ,(iv) monomer damlalarında.

Mohammed S.El-Aaaser ve E.David Sudol [7] ise parçacık oluşumunu monomerin sudaki çözünürlüğüne göre 3 mekanizma altında toplamıştır;

#### **1.Miselli nükleasyon;**

Sulu fazda oluşan başlatıcı radikalleri, monomerle şişmiş misellere girer ve polimer parçacık oluşturmak üzere, tek bir radikal veya oligoradikal olarak ilerleme reaksiyonları verir. Miselden biri radikal kapar ve bir polimer parçacık oluşur. Başlatıcının girmediği misel, emülgatörleri ve monomer moleküllerini parçacıkları büyütme üzere bırakır. Parçacık nükleasyonu misellerin gözden kaybolması ile son bulur, bundan sonra parçacık sayısı genellikle sabit kalır. Bununla birlikte bazı durumlarda azalır, çünkü burada koloidal kararlılığı koruyacak yeterli emülgatör yoktur. Ya da parçacık sayısı hafifçe artabilir. Miselli nükleasyon suda çözünürlüğü az olan ( $[M_{aq}] < 15 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) monomerler için ilk nükleasyon mekanizması olarak düşünülebilir.

#### **2. Homojen Nükleasyon;**

Sulu fazda oluşan radikaller monomer birimlerine katılarak suda çözünebilir oligomerlere dönüşürler, çözünürlük sınırına ulaştıktan sonra çözelti içinde çökerler [8]. Çöken oligomerik radikaller emülgatör, moleküllerini adsorbe ederek kararlı halde ilk parçacıkları oluşturur, bunlar monomer adsorbe ederek polimerizasyonu devam ettirir ve gelişirler. Bu ilk parçacıklar kendilerini koruyabilir veya birbirleri ile koagüle olabilirler veya gelişmiş kararlı parçacıklar oluşturabilirler. Polimerizasyon boyunca parçacık boyutu (ve sayısı) gelişim süreci ve son parçacık

boyutu (ve sayısı), surfaktan miktarı ve onun gelişen parçacıkları kararlı hale getirebilmesi ile belirlenir.

Genelde koagülasyonla meydana gelen parçacık oluşumu daha baskındır. Bununla birlikte bu homojen nükleasyonun bir alt kolu olarak düşünülebilir. Koagüle nükleasyonda ilk olarak homojen nükleasyonla meydana gelen küçük boyutta ilk parçacıklar agregatlaşarak kararlı hale gelirler. Bu mekanizmadaki farklı bir özellik ilk çekirdek parçacıklarının çok küçük boyutta olması ve içinde çok düşük konsantrasyonda monomere izin vermesidir, onlar hacimce ilerleme reaksiyonlarından daha hızlı bir biçimde koagülasyonla büyürler. Bu parçacıklar uygun miktarda monomer absorblayabildiği zaman, onların olgun lateks parçacıkları olduğu düşünülebilir.

Homojen nükleasyon sudaki çözünürlüğü yüksek monomerler ( $[M_{aq}] > 170 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) kullanıldığında baskın hale gelir. Aynı zamanda homojen nükleasyon, emülgatör konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunun altında ve emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde parçacık oluşumu için birincil mekanizmadır [ 8, 9 ,10,11] . Daha sonra ilk parçacıkların ve gelişen parçacıkların kararlılığı parçacık yüzeyi üzerindeki başlatıcıdan gelen iyonik grupların (sülfat gibi) varlığı ile sağlanır, bunlar bu parçacıklara elektrostatik kararlılık verir.

### **3. Damla Nükleasyonu;**

Sulu fazda oluşan radikaller emülgatör adsorplamış monomer damlalarına tek bir radikal veya oligoradikal olarak girer ve parçacık oluşturmak üzere polimerizasyonu ilerletirler. Monomer damlaları yüzeyindeki emülgatör moleküllerinin adsorpsiyonu nedeniyle kolloidal kararlıdır ve polimer parçacığı büyür. Damla nükleasyon mekanizması ile parçacık oluşumu, geleneksel emülsiyon polimerizasyonu için önemsiz olarak düşünülebilir, bununla birlikte damlalar mikroaltı boyutta olduğunda, onlar parçacık oluşumu için ilk kaynak olurlar. Damla nükleasyonunda, monomerlerin sudaki çözünürlüğü hayli azdır ( $< 1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ).

Bu mekanizma hem mini emülsiyon polimerizasyonu hem de mikro emülsiyon polimerizasyonunda öncelikli olarak düşünülür. Burada küçük boyutta damlalar radikaller için etkili bir şekilde yarıdır. Bu sistemlerde bir "kosurfaktan" kullanmak gere-

kir. Mini emülsiyon sistemlerinde kosurfaktan (heksadekan veya setil alkol) düşük molar kütleli ve sudaki çözünürlüğü az olmalıdır. Mikro emülsiyon sistemleri için kosurfaktan genellikle düşük molar kütleli alkoller, (pentanon veya heksanon gibi) dir. Mini emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili orjinal çalışmalarda 20 mini emülsiyon damlasının bir tanesini bir parçacık oluşturmak üzere radikal yakaladığı gösterilmiştir [7]. Diğerleri parçacık büyütme için monomer besleme görevi yapar.

Bütün bunlardan daha farklı olmak üzere özellikle emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonları için Arai ve çalışma grubu [12] tarafından büyüyen radikallerin parçacık nükleasyonu izleyen terminasyon sonucu ölü türleri oluşturdukları önerilmiştir, Goodall ve çalışma grubu [13], belli bir boyut ve konsantrasyonuna ulaşan serbest radikallerin yüzey aktif hale geldiklerini ve miselleşmeye uğradığını kabul etmişlerdir.

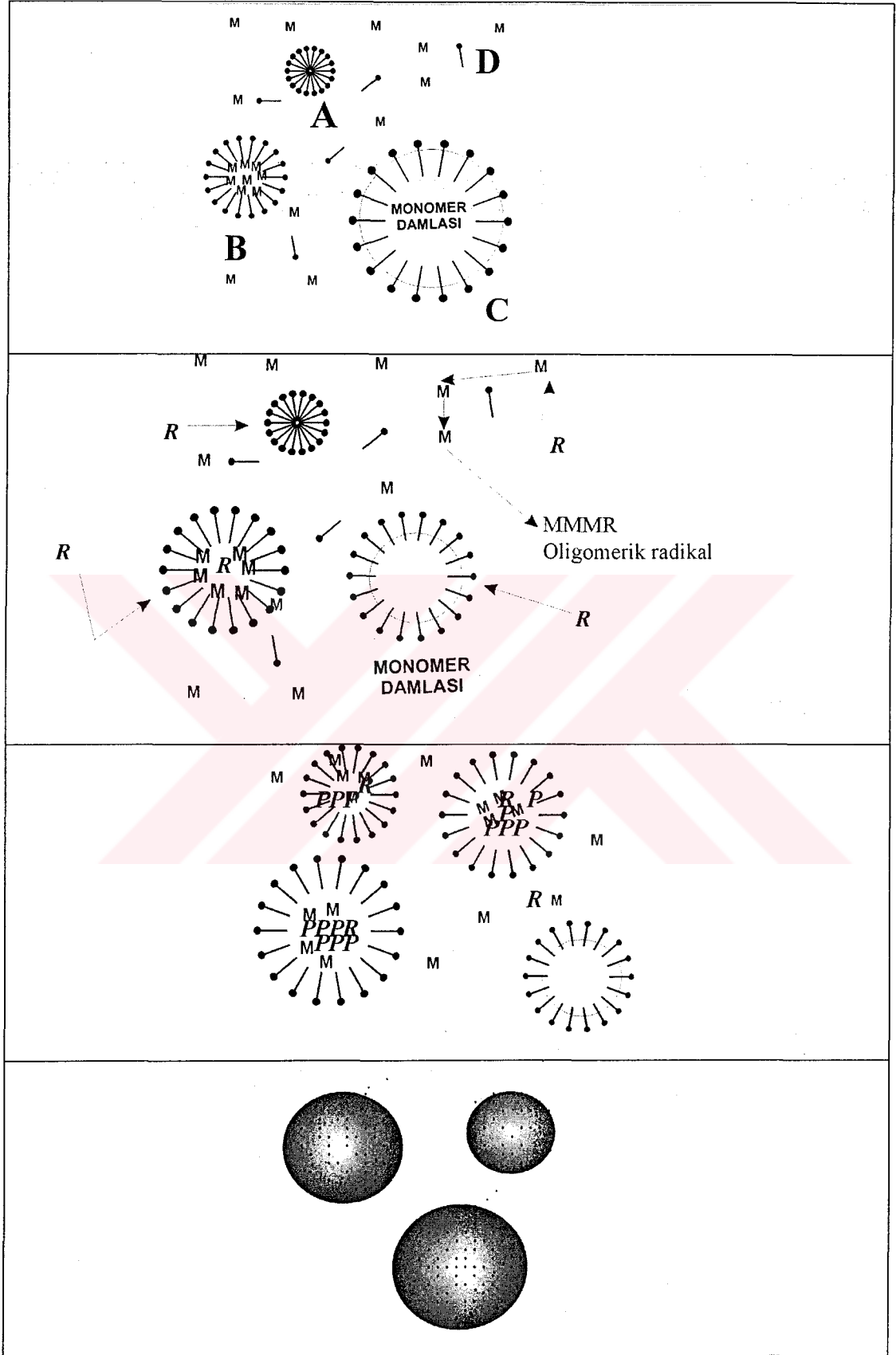
Goodall ve Wilkinson, farklı sıcaklıklarda başlatıcı olarak persülfat ile stirenin sulu çözeltilerinde polimerizasyonunu gerçekleştirerek, yüzey aktif oligomerlerin miselleşmelerinin tamamen parçacık nükleasyonu ile olduğunu önermişlerdir [13]. Vanderhoff, Goodall ve Wilkinson emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonun ilk aşamalarında elektron mikroskobu ile küçük miseller gibi parçacıkların bulunduğunu gözlemlediklerini bildirmiştir. Bu ilk aşamalarda alınan örnekler üzerinde jel geçirgenlik kromatografisi grafiklerinin sonuçları yaklaşık 1000 moleküler ağırlık madde fraksiyonlarına ve  $10^6$  moleküler ağırlığından meydana gelmiştir. Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonun miktarı, reaksiyonun ilerlemesi ile artma göstermemiş, yalnızca reaksiyonun ilk adımı esnasında miktarda olduğu görülmüştür. Bu öneriye göre; oligomerik serbest radikaller arasındaki terminasyonun büyük kısmı reaksiyonun ilk aşamasında meydana gelir. Tamamen yüzey aktif oligomerlerin miselleşmeleri ile üretilen miseller, polimerizasyonun daha ileri gitmesine yardım edip, Jel Geçirgenlik kromatograflarında (GPC) gözlenen daha yüksek moleküler ağırlıkların oluşmalarına neden olur [34].



### 1.2.3 Emülsiyon Polimerizasyonuna Genel Bir Bakış;

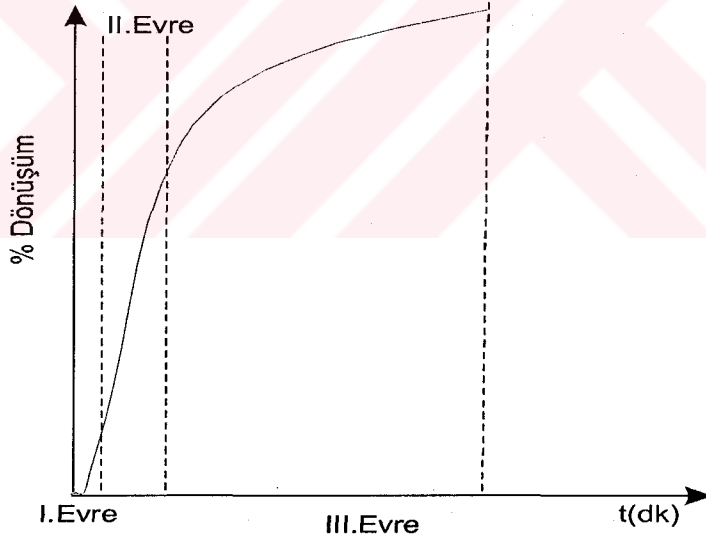
Emülsiyon polimerizasyonunun en önemli özelliği baştan sonra heterojen olmasıdır (Şekil 1.2.3.1). Monomer(ler), su ve emülgatör(ler) karıştırıldığında moleküller, monomerle şişmiş hidrofobik kabuğu olan misellere ayrılır. Misellerin büyüklükleri genellikle  $50-150 \text{ \AA}^0$  arasındadır ve onların sayı yoğunluğu da  $10^{17} - 10^{18} \text{ dm}^{-3}$  tür. Bununla birlikte emülgatör molekülleri ile adsorbe olmuş daha büyük boyutta monomer damlaları da vardır, onların boyutları  $1-10 \text{ \mu m}$  ve sayı yoğunluğu  $10^9-10^{11} \text{ dm}^{-3}$  arasındadır. Başlatıcı eklendiğinde sulu fazda genellikle  $10^{16} - 10^{18} \text{ radikal dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  hızları arasında radikal oluşur ve bu radikaller sulu fazda çözünmüş monomer moleküllerine ( toplam monomerin küçük bir kısmını oluşturur) eklenerek oligoradikallere dönüşür. Bu noktada bir veya daha fazla mekanizma ( miselli, homojen ve damla mekanizmaları) parçacık nükleasyonu polimer parçacıklarını oluşturmak üzere başlar. Bu arada monomer damlalarından monomer diffüzyonu ile polimer parçacıkları şişer ve parçacığın gelişmesinde ilerleme reaksiyonlarının meydana geldiği ana yer olur. Reaksiyon başlamamış misellerdeki emülgatörler dağılır ve gelişmiş parçacıkların yüzeylerine adsorbe olarak parçacıkların koloidal kararlılığını sağlarlar. Bütün monomerler polimere dönüştüğünde polimerizasyon tamamlanır. Sonuçta oluşan ürün sulu fazda dispers olmuş ve adsorbe edilmiş emülgatör tabakası ile stabilize edilmiş mikroaltı polimer parçacıklarıdır.





Şekil 1.2.3.1 : Emülsiyon polimerizasyonu sırasında türlerin dönüşümü A: Misel, B: Monomerle şişmiş misel, C: Emülgatörle emülsiyeye olmuş monomer damlası D: Çözülmüş emülgatör M: Monomer, R: Radikal, P: Polimer.

Pek çok araştırmacı emülsiyon polimerizasyonu üç evreye ayırır, I.evre parçacık oluşum basamağı, II. ve III. evrede parçacık gelişim basamaklarını içerir. (Şekil 1.2.3.2) I. evre ortamdaki emülgatör konsantrasyonu yeni bir parçacık oluşturmaya-  
cak kadar azaldığında yani hepsi adsorbe edildiğinde biter. I.evre genellikle kısadır, parçacık oluşumu düşük dönüşümlerde (%5) tamamlanır. II.evrede polimer parçacıkları (yaklaşık 0.02-1.00  $\mu\text{m}$ ) ile birlikte büyük monomer damlaları ( 1-10 $\mu\text{m}$ ) vardır. Bu evrede polimerizasyon polimer parçacıklar içinde, damlalardan monomer diffüzyonu ile ilerler. II. evre bu damlalar ortadan kalktığında biter. Genellikle bu olay %40 dönüşümlerde meydana gelir. III. evrede genellikle polimerizasyon hızlanmıştır. Çünkü polimer zincirleri yeterince büyüdüğünde zincir sonlarındaki radikallerin sonlanma reaksiyonu verme olasılığı azalır. Ve bu reaksiyonu diffüzyon kontrollü yapar. Özellikle yüksek dönüşümlerde (%98) bu durum daha da önemli hale gelir [14].



Şekil 1.2.3.2 Emülsiyon polimerizasyonunun zamana karşı % dönüşüm grafiklerinde I.,II ve III. evre.

#### 1.2.4 Emülsiyon Polimerizasyon Kinetiği

Emülsiyon polimerizasyonu serbest radikal katılma polimerizasyonu olduğu için bütün kinetik olaylar başlama, ilerleme, sonlanma ve transfer reaksiyonları şek-

linde özetlenebilir. Bununla birlikte polimerizasyonun heterojen yapısı, içeriklerin fazlar arasında (misel fazı, sulu faz, monomer damla fazı ve parçacık fazı) paylaşılması yüzünden bazı karışıklıklara neden olur. Bu içeriklerin paylaşılması polimerizasyonun ilk anlarında bütün fazlarda polimerizasyonu mümkün kılar, daha sonra yani monomer damlaları gözden kaybolduktan sonra, bu fazlar parçacık fazı ve su fazı olarak ikiye iner.

Emülsiyon polimerizasyonundaki heterojenliğin en önemli sonuçlarından bir tanesi polimerizasyon sisteminde, monomerle şişmiş polimer parçacık içinde yüksek oranda radikal ayrışmasıdır. Polimerizasyon bölgelerinin, geniş bir sıcaklık aralığında ve başlatıcı konsantrasyonunda, önemli miktarda radikal üretebilmesi polimerizasyon hızı ve polimer molar kütlerinin her ikisinin de aynı zamanda artabilmesinin nedenidir. Bu emülsiyon polimerizasyonu diğerlerinden (kütle, çözelti veya süspansiyon) ayıran önemli bir özelliktir. Daha sonraki süreçlerde genellikle hızı arttırmak için yapılan herhangi bir girişim molar kütlenin azalmasına neden olacaktır. Aşağıdaki genel eşitlikler, polimerizasyon hızı,  $R_p$ , ile sayı ortalaması polimerizasyon derecesi  $X_n$ 'ni emülsiyon polimerizasyonu ve kütle, çözelti veya süspansiyon polimerizasyonu için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu için,

$$R_p = k_p [M] \bar{n} N / N_A \quad (1.34)$$

$$X_n = k_p [M] \bar{n} N / R_i \bullet \quad (1.35)$$

Burada  $k_p$  ilerleme hız sabiti, parçacık içindeki  $[M]$  monomer konsantrasyonu,  $\bar{n}$  her parçacıkta ortalama radikal sayısı,  $N$  birim hacimdeki lateks parçacık sayısı,  $R_i \bullet$  radikal çoğalma hızı (veya toplam radikal absorpsiyonu) ve  $N_A$  avogadro sayısıdır. Kütle, çözelti veya süspansiyon polimerizasyonu için;

$$R_p = k_p [M] (R_i \bullet / 2k_t)^{1/2} \quad (1.36)$$

$$X_n = k_p [M] (2 / R_i \bullet k_t)^{1/2} \quad (1.37)$$

$k_t$ : Sonlanma hız sabiti. Eşitlik (1.34)ve (1.35) hem polimerizasyon hızının hem de molar kütleinin, sabit başlama hızında polimer parçacık sayısı arttıkça N, aynı zamanda artığını gösterir. Buna emülgatör konsantrasyonunun artışı da eşlik eder. Polimerizasyon hızı çözeltili kütle, veya süspansiyon polimerizasyonlarında başlama hızı arttıkça artabilir, bununla birlikte eşitlik (1.37) te görüldüğü gibi molar kütlede bir azalma meydana gelecektir.

Emülsiyon polimerizasyonunda diğer önemli özellik eşitlik (1.34) ve (1.35) de bulunan her parçacık içinde ortalama radikal sayısıdır. Bu polimerizasyon olayı boyunca molar kütle ve hızın belirlenmesinde anahtar bir parametredir. Bu sayı radikal in çoğalma hızı, polimer parçacık sayısı, parçacık içine radikal giriş katsayısı, radikal çıkış (girişten sonraki desorbsiyon) ve sonlanma reaksiyonlarının bir fonksiyonudur. Her parçacık içindeki ortalama radikal sayısı polimerizasyon süreci boyunca sabit değildir ve değeri yukarıda sayılan faktörlerden özellikle monomerin sudaki çözünürlüğünden geniş bir şekilde etkilenir. Smith ve Ewart [15]  $\bar{n}$  için üç limit durumu bildirmişlerdir. Birinci durum  $\bar{n}$  sayısının 0.5 ten küçük olması ile belirlenir, burada radikal çıkış hızı, giriş hızından yüksektir ve sudaki çözünürlüğü yüksek olan monomerler içindir. İkinci durumda  $\bar{n} = 0.5$ 'tir. Burada parçacıktan radikal çıkış hızı önemsiz olduğundan sonlanma her an olabilir, böylece herhangi bir anda parçacık ya 0 yada 1 tane ilerleyen zincire sahiptir. Böyle sistemler zero-one sistemlerdir ve genellikle stiren emülsiyon polimerizasyonu böyledir. 3. durum  $\bar{n}$  sayısının 0.5 ten çok büyük olma durumunu gösterir. Parçacık içinde sonlanma hızı giriş hızından küçük ve parçacık hacmi hayli büyüktür.

#### *Parçacık Sayısı*

Smith - Ewart teorisinde parçacık nükleasyonu için ana yer surfaktan miselleridir. Parçacık sayısı aşağıdaki gibi verilir.

$$N = k(\rho / \mu)^{0.4} (a_s S)^{0.6} \quad (1.38)$$

$\rho$ ; radikal çoğalma hızı,  $\mu$ ; parçacık hacminin genişleme hızı,  $a_s$ : bir emülgatör molekülü tarafından kaplanan alan,  $S$ : misel içindeki toplam emülgatör miktarı (Çözünmüş emülgatör miktarı ihmal edilir).

Namura (1979) ve Hansen ve Ugelstad (1980) birinci evre boyunca zincir transfer radikallerinin oligoradikale absorpsiyonu / desorpsiyonu / tekrar absorpsiyonun önemini farkettiler ve aşağıdaki genel eşitliği türetti [7].

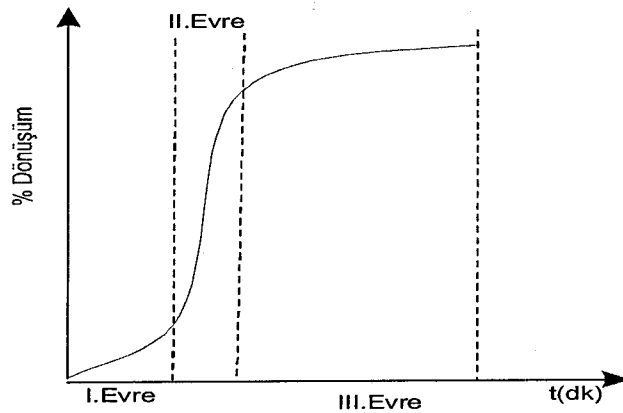
$$N = k(\rho / \mu)^{1-z} (a_s S)^z \quad (1.39)$$

$z$  sayısı zincir transfer sabitine ve monomerin sudaki çözünürlüğüne bağlıdır ve  $0.6 < z < 1.0$  dir.  $S$  ile ilgili olarak bir artış  $\rho$  ile ilgili bir azalışa neden olacaktır. Bu genellikle sudaki çözünürlüğü stirenden daha büyük olan vinilasetat, metil metakrilat ve vinil klorit gibi monomerler için geçerlidir.

Emülsiyon polimerizasyonunun kinetiğindeki incelemeler polimerizasyon hızının belirlenmesi ve onun monomer, emülgatör, başlatıcı konsantrasyonu, sıcaklık ve ortam özellikleri (iyonik şiddet, pH vb.) gibi polimerizasyon parametrelerine bağlılığı üzerinedir. Deneysel yaklaşımlar dönüşüm zaman eğrilerinin çeşitli parametreler üzerine belirlenmesi ile başlar, belirli zaman aralıkları üzerine zamana karşı dönüşümün birinci türevi alınarak polimerizasyon hızı hesabı ile devam eder. Hız profili genellikle zamana karşı ve dönüşüme karşı planlanır. Kinetik analizi tamamlamak için parçacık sayısını ve parçacık içindeki monomer konsantrasyonunu, dönüşümün bir fonksiyonu olarak bilmek gerekir ki her parçacık içinde ortalama radikal sayısı  $\bar{n}$ , hesaplamamıza izin versin. Parçacık sayısı genellikle % dönüşüm bilgisi ve TEM veya SEM (Transmission veya Scanning Elektron Mikroskobu) ile veya ışık tarama metodu ile ölçülen parçacık boyutu ile hesaplanır. Parçacık içindeki monomer konsantrasyonu, termodinamik analizle, reaksiyona girmemiş monomer miktarıyla ve parçacık sayısı ve parçacık boyutu bilgileri ile tahmin edilebilir. % dönüşümün belirlenmesi klasik olarak gravimetri, gaz kromatografisi veya dilometre ile takip edilebilir. Bütün deneysel yaklaşımların doğru olduğunu varsayarsak polimerizasyon hızını belirlemek için dönüşüm zaman eğrisinin türevi alınmalıdır.

## 1.2.6 Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimer kolloidler, bilim ve teknolojinin farklı alanlarında; örneğin elektron ve ışık mikroskoplarında kalibrasyon standardı olarak, filtrelerin ve biyolojik membranların porluk tayinlerinde, kolloidlerin adsorpsiyon, folekülasyon gibi davranışlarını açıklamada kullanılabilirler. Bununla birlikte geleneksel emülsiyon latekslerinin kullanımı bazı problemleri beraberinde getirir. İstenen boyutta parçacık üretmek için özel şartlar belirlemek gerekir, yeniden aynı ürünü almak zordur ve parçacığın saflaştırılması zor bir işlemdir. Ve en önemlisi emülgatörün tam olarak uzaklaştırılması oldukça zordur ve tam olarak uzaklaştırılmaz [16]. Fakat bazı monomerler emülgatörsüz olarak da emülsiyon polimerizasyonuna uğrayabilirler. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen kolloidler monodispers, temiz yüzeyle ve parçacık yüzeyinin kimyasal yapısı ve yükü ile kararlı haldedirler. Özellikle klasik emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatörün burada kullanılmaması, çevresel anlamda bir avantaj sağlarken, endüstriyel olarak daha pratik ve ekonomik üretimleri sağlamaktadır. Bu tip polimerizasyonun yürüme mekanizması klasik emülsiyon polimerizasyonundan biraz daha farklı şekilde gerçekleşir. Emülsiyon polimerizasyonundaki I.evre, parçacık oluşumunun yavaş gerçekleşmesi nedeniyle daha uzun sürer. II. evre daha kısadır ve birden yüksek dönüşümlere (%80) ulaşılır. Elde edilen grafik bir "S" şeklindedir (Şekil 1.2.6.1).



Şekil 1.2.6.1 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonundaki evreler.

### 1.2.6.1 Parçacık nükleasyon ve gelişim mekanizmaları

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu için birkaç nükleasyon mekanizması önerilmiştir. İlk olarak Fitch [8] bu tür polimerizasyon için homojen nükleasyon mekanizmasını önermiştir. Song ve Pohlein bir dizi makalede [9-11] iki basamaklı bir model ortaya koymuştur. Birinci basamak, oligomerik radikallerin çok sayıda misel oluşturması ile belirlenir. Oligomerik radikaller kararlılıklarını kaybederler ve yüzey yük yoğunluklarını azaltmak için bu basamağın sonunda koagülasyon geçirirler. İkinci basamak koagülasyon nedeniyle parçacık sayısındaki azalmayla başlar ve parçacık nükleasyonu ile koagülasyonu arasında bir denge kurulmasıyla devam eder. Fakat daha önce de belirtildiği gibi parçacık oluşum mekanizması monomerin sudaki çözünürlüğü ile birebir ilişkilidir. Bu yüzden monomerin çözünürlüğüne göre radikallerin olası durumları incelenmelidir.

Önemli derecede suda çözünebilir monomerlerin (örn MMA :0.15 mol /L 318K de) polimerizasyonu, su fazında suda çözünebilir (örn  $K_2S_2O_8$ ) bir başlatıcı ile başlar. Bu durumda oligomerik radikaller bir kaç reaksiyon verebilir;

- i.* Su fazında çözünen monomer moleküllerine eklenerek kritik zincir uzunluğuna eriştikten sonra ilk yüklü parçacıkları oluşturmak üzere çökerler.
- ii.* Diğer suda çözünebilir radikallerle birleşerek nötral yüzey aktif maddeleri oluştururlar.
- iii.* Diğer suda çözünmüş radikallerle sonlanma reaksiyonu vererek foleküle olur.

Bu süreçte meydana gelen doğal emülgatör parçacığı kararlı hale getirir ve oligomerik radikallerin çözünürlüğünü artırır. Bu reaksiyonlarda her biri nükleasyon olayını monomerin (veya radikalın) çözünürlüğüne bağlı olarak etkileyebilir.

Polimerizasyonun ilerlemesi, oluşmuş ilk primer parçacıkların radikal kapması ve burada polimerizasyonun devam etmesi şeklindedir. Fitch, radikallerin kapılmasının parçacıkların toplam yüzey alanları ile doğru orantılı olduğunu ileri sürmüştü fakat daha sonraki çalışmalar [12, 18] radikal yakalama hızının toplam yüzey alanına bağlılığının sadece sürecin ilk anlarında önemli olduğunu daha sonra ise radikal difüzyonun önemli hale geldiğini göstermiştir. Parçacık sayısı başlama reaksiyonla-



rının hızı arttıkça artarken radikal yakalama hızı arttıkça azalır. Bununla birlikte oluşan parçacıklar onları daha kararlı yapan folekülasyona uğrayabilirler. Bu durum da parçacık sayısının azalmasına neden olacaktır. Arai ve çalışma grubu toplam parçacık sayısının kritik zincir uzunluğuna bağlılığını zamanın bir fonksiyonu olarak göstermiştir [12].

Stiren ( $2.6 \times 10^{-3}$  mol/L 298K de) gibi suda çözünürlüğü az olan monomerlerin emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu önemli farklılıklar içerir. Kritik zincir uzunluğu küçük olduğundan reaksiyonun ilk anlarında çok sayıda primer parçacık folekülasyonla meydana gelir [13]. Ayrıca kısa zincir radikallerin tekrar birleşme olasılığı yüksek olduğundan çok sayıda birleşme ve yüzey aktif oligomerler meydana gelecektir. Böylece mekanizma miselli mekanizmaya benzeyecek ve oluşan miseller suda çözünen monomerleri absorblayarak süreç polimer-monomer parçacığı içinde devam edecektir. Oluşan polimerin molekül ağırlığı sonlanma reaksiyonları nedeniyle küçüktür. Benzer mekanizma stirenle aynı çözünürlüğe sahip N-Bütül metakrilat için P. Bataille [17] tarafından önerilmiştir.

Bu polimerizasyonda en önemli noktalardan biri; kolloidal taneciklerin kararlılığını sağlayan yüklü yüzey gruplarının başlatıcıdan doğmasıdır. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda kolloidin kararlılığı; başlatıcıdan gelen yüklü gruplar + emülgatörden gelen gruplar ile sağlanırken, bu tip polimerizasyonda ancak başlatıcıdan gelen yüklü gruplar ile sağlanacaktır. Bu nedenle taneciklerin klasik emülsiyon polimerizasyonundaki taneciklerle karşılaştırıldığında bu tip polimerizasyon ile elde edilen taneciklerin daha büyük olması beklenebilir ki bu gerçekten böyledir.

### 1.3 Kolloidal Kararlılık

Kolloidal sistemler çok sayıda küçük parçacıkların bir sıvı içinde serbestçe hareket edebildiği akışkanlar olarak düşünülür. Bununla birlikte bu parçacıklar Brown hareketleri nedeniyle birbirleriyle sıkça çarpışırlar. Eğer sistem kararlı değilse çarpışma sonucu birbirlerine yapışıp kalabilirler ki bu olaya agglomerasyon veya aggregatlaşma denir. Bu birleşme onları yavaşlatacak fakat hala diğer parçacıklarla



çarpışmaları devam edecektir ve bu durum onların hareketsiz kalmasına kadar devam edecektir. Eğer sistemde parçacıklar çarpıştıklarında, onların yapışmalarını engelleyen bazı mekanizmalar varsa parçacıklar bireysel olarak kalabilirler. Bu durum kolloid kimyasında kararlılık olarak adlandırılır. Kararlılığını sağlayan iki mekanizma vardır:

1) Parçacığın sahip olduğu elektriksel yük (pozitif veya negatif). Eğer parçacıkların hepsi aynı yüke sahipse onlar birbirlerini belli bir mesafeden sonra iteceklerdir.

2) Parçacıkların yüzeyleri yüzey aktif maddeler veya polimerlerle adsorbe edilerek kaplanabilir. Bu da onların birbirlerine yaklaşmalarını engelleyecektir.

Yukarıda sözü edilen birinci durum *elektrostatik kararlılık* ikinci durum ise *sterik kararlılık* olarak isimlendirilir. Emülsiyon polimerizasyonunda elde edilen latekslerin kararlılığı emülgatörden veya başlatıcıdan gelen yüklü grupların etkisiyle elektrostatik olarak sağlanır.

### 1.3.1 Elektrostatik Kararlılık

#### **Yüzeydeki elektrik yükü ve elektriksel çift tabaka:**

Çoğu kolloidal parçacıklar elektriksel olarak yüklüdür, onların yükü elektriksel alanda izlenerek kolayca bulunabilir. Şekil 1.3.1.1 pozitif yüklü kolloid parçacığın etrafındaki elektriksel yük dağılımını ve elektriksel potansiyeli değişimini gösterir. Bu konudaki ilk çalışmalar 19. yüzyılın ortalarında Helmholtz tarafından yapılmış ve bir metal yüzeyi üzerindeki elektrik yükünün, yüzeyin biraz yakınındaki çözeltide bulunan doygun haldeki eşit yüklerle dengelendiği öne sürülmüştür. Fakat kinetik moleküler teorinin gelişmesiyle yüklerin iyonlar üzerinde olduğu ve onların termal enerjileriyle hareket edebildikleri farkedilerek, 1910'larda yeni bir model Fransız Gouy tarafından öne sürülmüştür. Birkaç yıl sonra İngiliz Chapman tarafından geliştirilen model, günümüzde Gouy-Chapman Elektiksel Çift Tabaka Modeli olarak bilinir. Bu modele göre metal yüzeyi üzerindeki elektriksel yük elektrolit içindeki iyon dağılımını etkiler ve yüzeyin yakınında karşı işaretli iyonların olduğu bir çözelti tabakası oluşturur.

Yüzeğe yakın herhangi bir noktadaki elektostatik potansiyel,  $\psi$ , bu noktanın komşu bölgelerindeki birim hacmindeki net elektriksel yük sayısı ile ilgilidir; hacimsel yük yoğunluğu,  $\rho$ , pozitif veya negatif iyonların miktarını ölçer. Elektostatik teoriye göre  $\psi$  ve  $\rho$  arasındaki ilişki düz bir yüzey için Poisson eşitliği ile verilir.

$$d^2\psi/dh^2 = -\rho/\epsilon_w = -\rho/\epsilon_0\epsilon_r \quad (1.40)$$

Burada  $\epsilon_w$ ; suyun (ortamın) dielektrik sabiti,  $\epsilon_0$ ; boşluğun dielektrik sabiti-dir. Bu teoride yüzeye paralel tabakalarda potansiyel sabittir ve yalnızca uzaklık,  $h$ , potansiyeli belirler.

İyonlar sadece bölgesel elektostatik potansiyel etkisi altında kalmazlar, aynı zamanda termal enerjileri de onları etkiler.  $i$  tipindeki iyonların sayısı  $n_i$  Boltzmann eşitliği ile verilebilir;

$$n_i = n_i^0 \exp(-W_i/kT) \quad (1.41)$$

$n_i^0$ ; yüzeyden uzaktaki çözeltide birim hacimde  $i$  tipindeki iyonların sayısı,  $k$ ; Boltzmann sabiti,  $T$ ; sıcaklık (Kelvin olarak).  $W_i$  elektostatik enerjidir,  $W_i = z_i e \psi$  şeklinde hesaplanabilir, burada yüzeyden uzaktaki çözeltide  $\psi$  sıfır olduğundan aynı türler birbirini itecek ve zıt iyonlar çekilecektir. Hacimsel yük yoğunluğu,  $\rho$ , elektrolit çözeltisinde komşu noktalardan oluşmuş birim hacimde her bir tür iyonun toplamıdır;

$$\rho = \sum_i n_i z_i e = \sum_i n_i^0 z_i e \exp(-z_i e \psi / kT) \quad (1.42)$$

Eşitlik 1.40 ve 1.42 yeniden düzenlenirse Poisson-Boltzmann eşitliği yazılabilir;

$$\frac{d^2\psi}{dh^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp(-z_i e \psi / kT) \quad (1.43)$$

Eğer iyonların elektriksel enerjisi termal enerjisinden küçükse ( $|z_i e \psi| \ll kT$ ) e nin üssü büyüyeceğinden ( $e^{\pm x} = 1 \pm x + x^2/2! + \dots$ ) sadece ilk terimi alınabilir;

$$\frac{d^2\psi}{dh^2} = -\frac{1}{\varepsilon_w} \left( \sum_i n_i^0 z_i e - \sum_i n_i^0 z_i^2 e^2 \psi / kT \right) \quad (1.44)$$

Çözeltinin elektronötr olması ilk terimi sıfır yapar ve eşitlik yeniden düzenlenirse;

$$\frac{d^2\psi}{dh^2} = \left( \frac{\sum_i n_i^0 z_i^2 e^2}{\varepsilon_w kT} \right) \psi = \kappa^2 \psi \quad (1.45)$$

$$\kappa = \left( \frac{\sum_i n_i^0 z_i^2 e^2}{\varepsilon_w kT} \right)^{1/2} \quad (1.46)$$

Buradaki  $\kappa$  parametresi Debye-Hückel parametresi olarak ifade edilir ve birimi (uzunluk)<sup>-1</sup> dir.  $\kappa$  parametresi çift tabaka teorisinde önemli bir rol oynar.  $1/\kappa$ , “*çift tabakanın kalınlığı*” olarak belirtilir.  $\kappa$  parametresi sıcaklığa ve çözeltinin elektrolit konsantrasyonuna bağlıdır. 25 °C de su için  $\kappa$  değeri aşağıdaki gibi verilebilir;

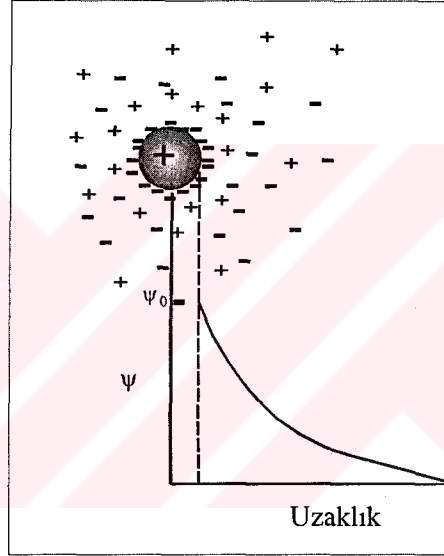
$$\kappa^2 = (2000F^2 / \varepsilon_0\varepsilon_r RT) I \quad (1.47)$$

$$\kappa = 3.288\sqrt{I} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$$

$F$ ; faraday sabiti,  $I$ ; çözeltinin iyonik şiddettir.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2) \quad (1.48)$$

$c_i$  çözelti konsantrasyonudur. Eşitlik 1.47 de görüldüğü gibi sabit sıcaklıkta iyonik konsantrasyon arttıkça çift tabakanın kalınlığı azalır ve bu süreç " çift tabaka sıkışması yada incilmesi" olarak bilinir. Kalınlık yüksek konsantrasyonlarda (yaklaşık 1M) 1 nanometre iken, seyreltik çözeltilerde ( $10^{-5}$  M) bir kaç yüz nanometreye yayılır (Şekil 1.3.1.1) .



Şekil 1.3.1.1 Yüklü parçacık etrafındaki potansiyel ve değişimi

Benzer şekilde iyonların da yüklü parçacıklar olduğunu düşünürsek yukarıda ki hesaplamalar iyonlar için de geçerlidir. İyonun etrafında oluşan yük düzenlenmelerine genellikle iyonik atmosfer denir. Bir iyon sulu çözeltilde sahip olduğu iyonik atmosfer nedeniyle sahip olduğu iyonik çaptan daha büyük bir çapa sahipmiş gibi davranır. Sulu çözeltilde etrafındaki iyon bulutu içerisinde çok defa su molekülleri girdiğinden bu çapa hidrasyon çapı da denmektedir. Hidrasyon çapı ile iyonların elektriksel iletkenliği ( $\lambda$ ) arasındaki ilişki Stokes yarıçapı hesaplanmalarında dikkate alınır. Stokes yarıçapı , iyonların çözelti içindeki olası büyüklüğü gösterir.

$$r_{stokes} = 9214 |z_i| (\lambda_i^\infty)^{-1} \quad (1.49)$$

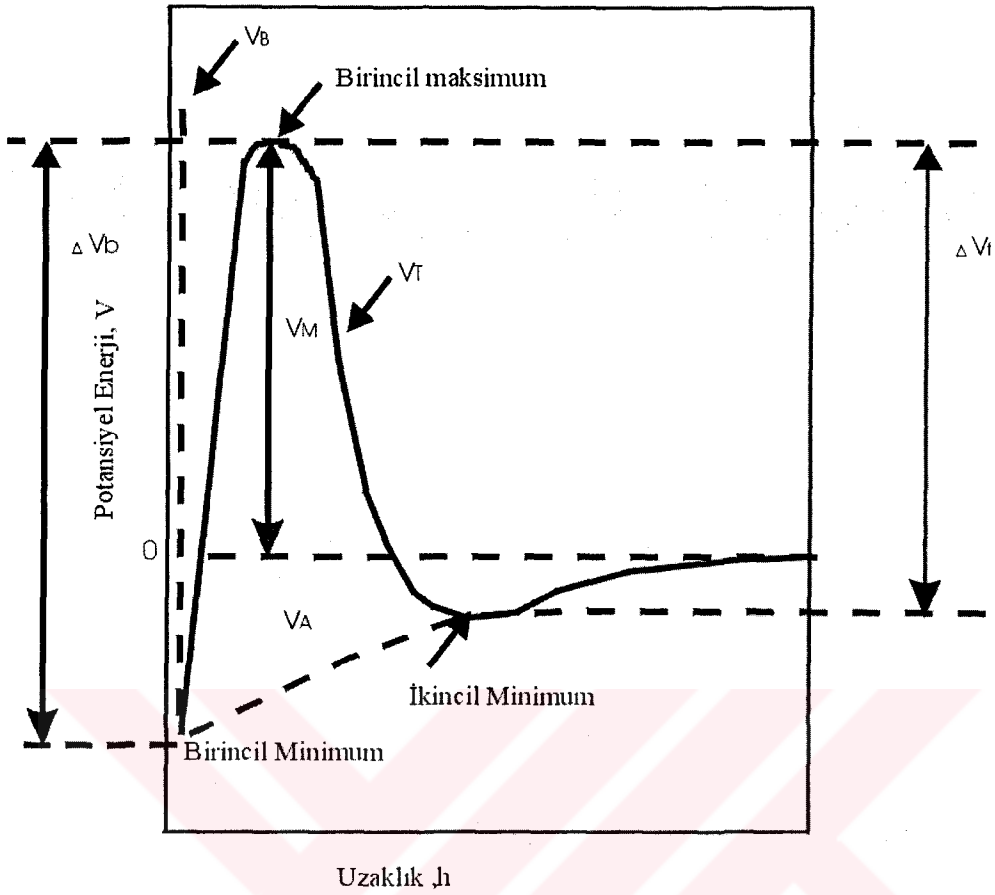
### Potansiyel Enerji Değişimleri ve DLVO Teorisi

Elektrostatik olarak kararlı parçacıkların kararlılığı Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek (DLVO teorisi) in önerdiği bir potansiyel enerji diyagramı ile açıklanır. İki parçacık arasında oluşan potansiyel enerji , itme ( $V_R$ ) ve çekme ( $V_A$ ) potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Elektriksel alandaki elektromagnetik alan etkisi ihmal edilir. Bu toplama Born itmesinden kaynaklanan potansiyel enerji ( $V_B$ ) de ilave edilirse toplam potansiyel enerji etkileşimi;

$$V_T = V_R + V_A + V_B \quad (1.50)$$

$V_T$ , uzaklığın ( $h$ ) bir fonksiyonu olarak değerlendirilir. Şekil 1.3.1.2 iki küresel parçacık arasındaki etkileşimlerin potansiyel enerjilerini gösteren bir diyagramdır, bu diyagramdan ortaya çıkan özellikleri özetlersek;

1. Kısa uzaklıklarda potansiyel enerji eğrisi derin bir minimum yapar. Buna birincil minimum denir ve  $h_0$  a en yakın mesafeyle belirlenir. Bu derin düşüş yüzey enerjisini iki kat dağıtmasıyla ilgilidir.
2. Orta uzaklıklarda elektrostatik itme, çekmeden daha baskındır. Böylece eğride bir maksimum oluşur. Buna birincil maksimum denir ve büyüklüğü  $V_M$  olarak gösterilir.
3. Daha uzak mesafelerde eğri itmeye üssel azalma gösterirken, çekmeyle  $1/h$ 'a bağlı olarak azalır ve bir minimum meydana gelir. buna ikincil minimum denir ve büyüklüğü  $V_{SM}$  ile gösterilir.
4. İki parçacığın birleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisinin  $\Delta V_f / kT$  olduğu düşünülür.
5. Birincil minimumda iki parçacığı ayırmak için gerekli enerji  $\Delta V_b$  dir.  $\Delta V_b \gg \Delta V_f$  ise, parçacıklar birincil minimumda birarada iken onları tekrar dispers etmek için enerji gerekli olacaktır.



Şekil 1.3.1.2 Uzaklığa (h) karşı  $V_T$  eğrisinin şematik gösterimi

$V_M$  sifira yaklaştıkça parçacıkların birbirlerine yaklaşmaları için gerekli olan aktivasyon enerjisi sifira yaklaşır ve birincil minimumda birleşirler. Bu şartlar altında dispersiyon kararsızdır, çekme etkileşimleri baskındır ve parçacıklar birbirine yapışır ve bu süreç **koagülasyon** olarak isimlendirilir.

### Elektrolit katılmasıyla koagülasyon

Koagülasyon sürecine elektrolit etkisini, potansiyel enerji diyagramını kullanarak inceleyebiliriz.  $V_M$  sifir olduğunda  $V_B$  ihmal edilebilir. Bu noktada

$$V_T = V_R + V_A \quad (1.51)$$

$$V_T = V_M = 0 \text{ ise}$$

$$V_R = -V_A \quad (1.52)$$

ve

$$\frac{dV_R}{dh} = -\frac{dV_A}{dh} \quad (1.53)$$

$V_R$  yerine

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_o(4kT/e)^2 R\gamma^2 \exp(-\kappa h) / z^2 \quad (1.54)$$

ve  $V_A$  yerine

$$V_A = -AR / 12h \quad (1.55)$$

koyarsak , ve  $h=1/\kappa$  ise aşağıdaki eşitliği elde ederiz;

$$\kappa_{koag} / m^{-1} = 2.0389 \times 10^{10} \gamma^2 / Az^2 \quad (1.56)$$

Özellikle simetrik elektrolitler için  $\kappa$ , koagülasyonun meydana geldiği elektrolit konsantrasyonu, yani kritik koagülasyon konsantrasyonu (ccc) ile direk ilişkilidir;

$$ccc / moldm^{-3} = 3.853 \times 10^{-39} \gamma^4 / A^2 z^6 \quad (1.57)$$

A; Hamaker sabiti;  $\gamma$ ; yüzey gerilimi z; iyon değeri

Görüldüğü gibi koagülasyon sürecinde iyonların değeri önemlidir, değeri arttıkça koagülasyon konsantrasyonu azalır ve koagülasyon hızlanır. Bu kurala özel olarak Schulze-Hardy kuralı denir [19].

$\gamma$  parametresi yüzey potansiyeline  $\psi_s$  bağlıdır. Küçük yüzeyler için ( $\psi_s < 25mV$ ) eşitlik tekrar düzenlenirse;

$$ccc / moldm^{-3} = 3.451 \times 10^{-35} \psi_s^4 / A^2 z^2 \quad (1.58)$$

Yine düşük potansiyelerde  $\psi_s$ , zeta potansiyeli  $\xi$ , ölçülerek bulunabilir;

$$ccc / moldm^{-3} = 3.451 \times 10^{-35} \xi^4 / A^2 z^2 \quad (1.59)$$

Yukarıdaki eşitliklerden de anlaşılacağı gibi yüzey yükü küçük olan parçacıklar daha hızlı koagüle olurlar. Fakat tüm bu eşitliklerde koagülasyonu meydana getiren iyonların kimyasal yapısı ihmal edilmiştir. Son yıllarda yüzey yakınındaki solvasyon etkileri de araştırılmaktadır. Çeşitli tuzlara ait koagülasyon konsantrasyonları Tablo 1.3.1.1 de verilmiştir.

**Tablo 1.3.1.1** Bazı elektrolitlerin koagülasyon konsantrasyonları ( $mmol L^{-1}$ ) [20]

Değerlik	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> sol (negatif)		Fe(OH) <sub>3</sub> (pozitif)	
1 değerlikli	LiCl	58	NaCl	9.25
	NaCl	51	1/2 BaCl <sub>2</sub>	9.65
	KNO <sub>3</sub>	50	KNO <sub>3</sub>	12
2 değerlikli	MgCl <sub>2</sub>	0.72	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.205
	MgSO <sub>4</sub>	0.81	MgSO <sub>4</sub>	0.22
	ZnCl <sub>2</sub>	0.69	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.195

### 1.3.2 Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu ile Elde Edilen Lateksin Kararlılığını Etkileyen Faktörler

#### a) Yüzey Aktif maddeler

Polimerizasyon boyunca oluşan suda çözünebilir oligomerler düşük molekül ağırlıklı yüzey aktif maddeler gibi hareket ederler. Bu yüzden toplam polimerizasyonda sulu fazda radikallerin sonlanması önemli bir rol oynar. Radikal sonlanmasını suda çözünebilir yüzey aktif maddelerin belli bir konsantrasyonunda miselleri oluşturması izler. Yamazaki, emülgatörsüz MMA latekslerin polimerizasyon boyunca oluşan oligomer ve yüzey aktif polimerler tarafından kararlı hale getirildiğini latekslerin diyalizi ile göstermiştir [18].



## **b) Elektrostatik faktör**

H.Ono, MMA ın emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunu potasyum persülfatın çeşitli konsantrasyonlarında yapmış ve elde edilen latekslerin parçacık yüzeylerinde farklı zeta potansiyelleri bulmuştur. Diyaliz ettiği latekslerin konduktometrik titrasyonu ile parçacıklar üzerinde güçlü asit sulfat grupları bulmuştur. Parçacık yük yoğunluğunun, doğrusal olarak başlatıcı konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir [18]. Bunun dışında monomerin kendisi de fonksiyonel bir grup içerdiğinde yüzey gruplarının değiştiği çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir [21].

Ottowil ve Shaw, sülfat gruplarının makromoleküllere kovalent olarak bağlandıklarını ve parçacık yüzeyine yerleşerek bir elektrolit içinde lateksin kararlılığını etkilediğini söylemiştir [18]. Persülfat başlatıcısı ile elde edilen emülgatörsüz lateksler dispers bir ortamda her zaman düşük molekül ağırlıklı elektrolit içerirler ve bu parçacık boyutunu ve kararlılığını etkilediği gösterilmiştir [22, 23,24 ].

Sıcaklık artışı ( başlama hızının artması sonucu) lateksin kararlılığını artırır. Sıcaklığın artması ile boncuk boyutu azalır, yüzey yükü ve kararlılık artar.Bu nükleasyonun hızlı bir biçimde olması ve parçacıkların çabucak oluşan oligomerik radikallerle kararlı hale gelmesi ile açıklanabilir [22,23,24 ].

Ortamın iyonik siddeti ve elektrolit konsantrasyonu, yüzey yükünü etkileyeceğinden elektrostatik kararlılığı etkiler [25,26,27,28,34,35].

## **c) Yapısal faktör**

Sulu fazdaki polimer polaritesi yüzey etkileşimlerine neden olur. bu etkileşimler yüzey enerjisini azaltır ve lateksin agregatlaşma kararlılığını etkiler. Lateks parçacıkların hidrofilik yüzeyi arttıkça dispersiyonun kararlılığı artar, tersine hidrofobiklik artarsa kararlılık azalır.[29,30] Latekslerin hidrofilik-hidrofobik özellikleri monomer bileşimi değiştirilerek ayarlanabilir [31].

#### 1.4 Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Polimerizasyon reaksiyonlarında polimerizasyonun ilerlemesi ve sonlanması tamamen rastlantısal olarak gerçekleşmektedir. Bu nedenle ister ortaya çıkan ürün çeşitli moleküler ağırlıklardaki polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu yüzden polimerler için bir moleküler ağırlık dağılımından ve ortalama bir moleküler ağırlığından söz etmek zorunda kalınır. Polimerlerin moleküler ağırlık ortalamaları moleküler ağırlığın elde edilmesine göre üç kategori altında toplanır.

##### Sayı Ortalaması Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_n$ )

Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Bir polimer örneğindeki moleküllerin toplam ağırlıkları  $w$  kadarsa moleküler başına düşen moleküler ağırlık,  $n_i$ ,  $M_i$  moleküler ağırlığındakilerin kesri ve  $X_i$   $M_i$  ağırlığındaki moleküllerin mol kesri olmak üzere eşitlik

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i \quad (1.60)$$

eşitliği yazılabilir.

##### Ağırlık Ortalaması Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_w$ )

Işık saçılması ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilen moleküler ağırlığıdır. Ağırlık ortalaması moleküler ağırlığı,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \quad (1.61)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $c_i$  ve  $w_i$  sırası ile  $M_i$  ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu ve ağırlık kesridir,  $c$  ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonudur (birim hacimde gram olarak).

### Vizkozite Ortalaması Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_v$ )

Polimer çözeltisinin vizkozitesi kullanılarak elde edilir. Bu amaçla polimerin çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. Herbir konsantrasyonda çözünen moleküllerin etkisi vizkoziteye etkileri

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \text{ ya da } \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (1.62)$$

eşitliği ile belirlenir. Burada  $\eta_0$  ve  $\eta$  sırasıyla çözünen ve çözeltinin vizkoziteleridir. Polimer çözeltisinin özellikleri büyük çözünmüş polimer moleküllerinin etkileşmeleri nedeni ile değişir. Fakat sonsuz seyreltik çözeltileri için elde edilen sonuçlar onların birbirleriyle etkileşmelerinden ziyade polimer moleküllerin kendi özelliklerini yansıtır. Çözünenin birim konsantrasyon başına vizkoziteye etkisi  $(\eta/\eta_0 - 1)/c$  eşitliği ile verilebilir. Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin vizkoziteye etkisi

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c} \right) \quad (1.63)$$

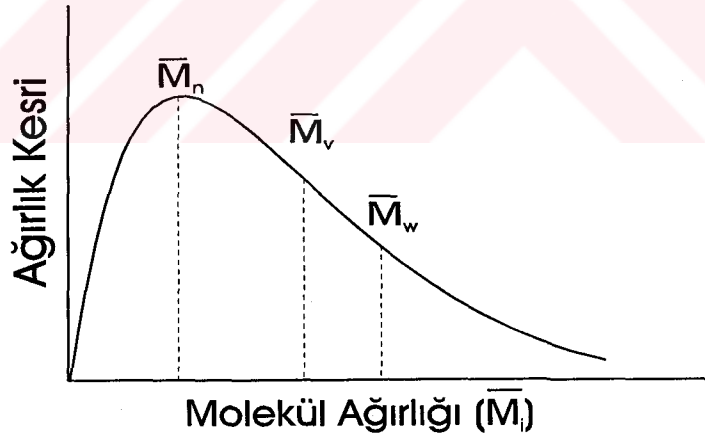
şeklinde dir. Burada,  $[\eta]$  gerçek (intrinsic) vizkozite değeridir. Bu arada  $[\eta]$  gerçekte bir vizkozite değildir.  $\eta/\eta_0$  bağımlı olduğundan vizkozite birimi içermez. Herhangi bir molekülün çözeltisinin gerçek vizkozitesi molekülün şekli ve moleküler kütesini belirlemede kullanılır. Herhangi bir çözünen sentetik bir polimerin gerçek vizkozitesinin mol tartısına bağımlılığı

$$[\eta] = KM^a \quad (1.64)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $M$ , polimerin moleküler kütlesi;  $K$  ve  $a$  deneysel sabitlerdir. Bu parametreler bilinen moleküler ağırlıktaki polimer fraksiyonlarının ölçülmesi ile elde edilir. Vizkozite ortalaması molekül ağırlığı için

$$\bar{M}_v = \left[ w_i M_i^a \right]^{1/a} \quad (1.65)$$

eşitliği yazılır. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı ile vizkozite ortalaması molekül ağırlığı  $a=1$  için birbirine eşittir. Heterojen bir molekül ağırlık dağılımına sahip polimer için  $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$  şeklinde bir sonuç ortaya çıkar (Şekil 1.4.1).



Şekil 1.4.1 Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimeri için molekül ağırlık dağılımları

## 1.5 Çalışmanın Amacı

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile temiz ve istenen özelliklerde polimer ve polimer boncuk hazırlama yollarının belirlenmesi son yıllarda ilgi odağı olmuştur. Çünkü monodispers ve temiz polimer lateksler; elektron mikroskopları, ışık-saçılma aletleri, ultrasantrifüjler, aerosol sayma aletleri, tıbbi teşhis testleri, filtrelerin ve biyolojik zarların gözenek çaplarının belirlenmesi gibi çeşitli ölçme aletleri ve tekniklerinin kalibrasyonlarında ve ayrıca kolloid çalışmalarında model sistemler olarak geniş uygulama alanlarına sahiptir.

Literatürde polimerizasyon kinetiğini ve ürünün özelliklerini etkileyen parametreler ( monomer tipi ve konsantrasyonu, başlatıcı tipi ve konsantrasyonu, sıcaklık, çarpaz bağlayıcılar vb..) üzerine pek çok çalışma vardır. Fakat elektrolitlerin polimerizasyon üzerine etkilerine ilişkin çok az bilgi bulunmaktadır [21 ,20, 25, 26] ayrıca bu bilgiler de çelişkilidir. İyonik kuvvetin etkisi Smith & Ewart, Gordon gibi araştırmacıların emülsiyon polimerizasyonuna ilişkin temel teorilerinde ihmal edilmektedir. Oysa latekslerin kararlılığı için iyonik kuvvet çok önemlidir.

Bu çalışmada iyonik şiddetin, ve birbirine çok yakın ve aynı iyonik şiddeti sağlayan iyonların polimerizasyon kinetiği ve polimerik ürün özellikleri ( molekül ağırlığı, boncuk çapı, yüzey yükü ) üzerine etkileri araştırılacaktır.

## 2. DENEYSEL KISIM

### 2.1 Kullanılan Kimyasallar Ve Aletler

#### 2.1.1 Kimyasal Maddeler

**Metil Metakrilat (MMA):** %99 un üzerindeki saflıktaki metil metakrilat, önce kullanılacak metil metakrilat kadar %5 NaOH çözeltisi ile üç dört defa inhibitörü uzaklaştırmak için yıkanmıştır. Monomer içerisinde çözünmüş suyu uzaklaştırmak için susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile monomer kurutulmuştur. Daha sonra metil metakrilat temiz ve kuru bir balona alınarak vakum altında destillemiştir.

**Potasyum Persülfat:** Potasyum persülfat,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , başlatıcısı Merck olup, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın kullanılmıştır.

**Azot Gazı:** Azot gazı, reaksiyon ortamına gönderilmeden önce bazik piragallol çözeltisinden, derişik sülfürik asitten, granül sodyum hidroksit ve en son katı kalsiyum klorürden geçirilmiştir.

**Sodyum sülfat:** Monomerin saflaştırılmasında kullanılan analitik saflıktaki maddeye saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

**Hidrokinon:** Saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

**Saf Su:** Kullanılan su kation ve anyon değiştirici reçineler içeren deiyonize saf su cihazından elde edildikten sonra ayrıca tekrar  $\text{KMnO}_4$  eşliğinde destile edilmiştir ve iletkenliği 1.0-1.5  $\mu\text{S}$  olarak ölçülmüştür.

**Sodyum Hidroksit, Sodyum Karbonat:** Saflaştırma işlemlerinde kullanılan bu kimyasallar analitik saflıkta olduğundan herhangi bir saflaştırma yapılmamıştır.

**Sodyum Klorür , Sodyum Bromür, Lityum Klorür, Magnezyum Klorür, Baryum Klorür, Kalsiyum Klorür, Sodyum İyodür :**Kullanılan bu tuzlar analitik saflıktaki Merck marka maddelerdir ve bu nedenle bu tuzlara da herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

**Kloroform:** Saf yerli kalitedeki kloroform önce derişik sülfirik asitle en az 1gün boyunca bir magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra kloroform fazı alınarak olası asiti alabilmek için seyreltik NaOH çözeltisi ile yıkanmıştır. Ortamda oluşan suyu çekebilmek için susuz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edilmiş berrak bir kloroform elde edinceye kadar karıştırılmıştır. Organik faz dekantasyon ile kurutucudan uzaklaştırılmış ve kullanmadan önce vakum altında destillenmiştir [32].

### 2.1.2 Aletler

**Reaktör Sistemi:** Reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılan 1 litrelik dört girişli silindirik reaktör kullanılmıştır. Reaktördeki girişler aşağıdaki amaçlar için kullanılmıştır.

**Birinci Giriş :** İnert bir atmosfer oluşturmak için azot girişi ve başlatıcının sisteme ilavesi için kullanılmıştır.

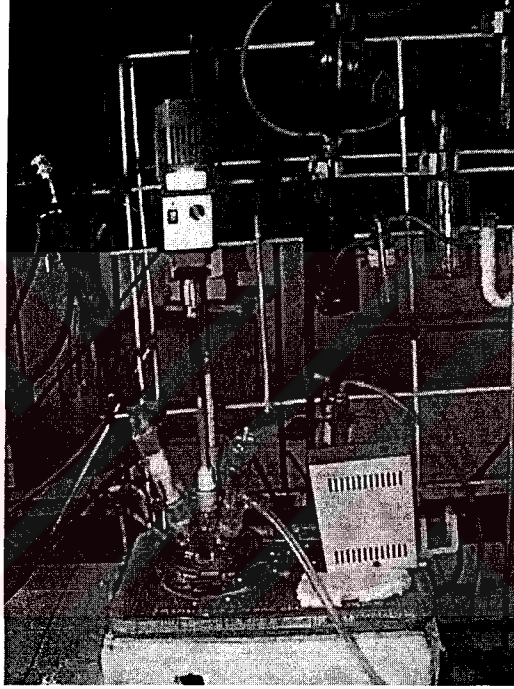
**İkinci Giriş :** Buharlaşan su ve monomerin yeniden sisteme dönmesini sağlayacak ve sisteme gönderilen fazla azot gazının dışarı atılmasında soğutucu takılarak kullanılmıştır. Ayrıca girişe eklenen özel bir düzenek yardımıyla çeşitli zamanlardaki örnekler buradan alınmıştır. Ayrıca soğutucunun ucuna takılan bir hortum içine bir miktar su bulunan erlene daldırılarak sisteme giren ve çıkan azot gazını izlemek için kullanılmıştır.

**Üçüncü Giriş :** Reaksiyon sisteminin sıcaklığını ölçebilmek için 0.1 °C hassas termometre bağlanmıştır.

**Dördüncü Giriş :** Reaksiyon ortamını karıştırabilmek için yarım ay şeklinde çapa kısmılı cam karıştırıcı monte edilmiştir (Şekil 2.1.2.1)

**Karıştırıcı:** Reaksiyon ortamının karıştırılmasında kullanılan karıştırıcı, dijital göstergeli IKA labortechnik RW 20 DZM marka bir karıştırıcıdır.

**Vizkozimetre:** Elde edilen polimerlerin vizkozite ortalaması molekül ağırlıklarını hesaplamada Ubbleohde vizkozimetresi kullanılmıştır. Kullanılan vizkozimetre için saf kloroformun akma süresi yaklaşık olarak 27 sn dir.



Şekil 2.1.2.1 Polimerizasyonda kullanılan reaktör sistemi

**Sirkülatörlü ısıtıcı ( İmmersion circulator):** Sabit sıcaklığa ayarlanabilir hava sirkülasyonlu Polyscience 70 tipi bir ısıtıcı bir başlık kullanılmıştır. Su banyosu olarak plastik kapaklı büyükçe bir kap alınarak uygun hale getirilmiştir.

**Scanning Elektron Mikroskobu (SEM):** Polimer boncuklarının scanning elektron mikroskobu fotoğrafları, JSM 840 CX tip bir elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir.

**Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ;** Polimerlerin moleküler ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımlarının elde edilmesinde kullanılan cihaz, refraktif indeks



dedektörlü Agilent 1100 marka bir kromatografi cihazıdır. Ölçümler 30 °C de 0.3 mL/min. akış hızındaki THF ve poli(metilmetakrilat) standartlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analiz İstanbul Teknik Üniversitesinde yaptırılmıştır.

## 2.2 DeneYlerin Yapılışı Ve Elde Edilen SonuÇlar

### 2.2.1 Latekslerin Sentezi

Latekslerin sentezinde, yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan kimyasallar kullanılmıştır. Monomer hazırlanan saflaştırılmış stoklardan kullanılmıştır.

1. DeneYe başlamadan önce termostat sıcaklığı yaklaşık 75 °C ye ulaşınca, tuzsuz latekslerde reaktöre sisteme ilave edilecek suyun 50 ml eksiği, tuzlu latekslerde 100 mL eksiği konulmuştur. Bu aşamada, tuzlu latekslerde gereken tuz 40 mL suda çözülerek reaktöre ilave edildikten sonra kap 10 mL su ile yıkanarak tekrar reaktöre ilave edilmiştir.

2. Sıcaklık tekrar istenilen değere ulaşınca kadar beklenmiştir. Bu işlem sırasında reaktörden azot gazı geçirilmeye başlanmıştır.

3. Sıcaklık 75 °C ye ulaşınca gereken miktarda monomer reaktöre ilave edilmiş ve monomer ilave edildikten sonra beher tekrar tartılarak ilave edilen monomer miktarı belirlenmiştir.

4. Su-Monomer sisteminin dengeye gelmesi ve termal dengenin tekrar kurulması için yaklaşık olarak 20-30 dk beklenmiştir. Bu sırada da ortamdan azot gazı geçirilmesine ara verilmemiştir.

5. Daha sonra 40 mL suda çözülmüş potasyum persülfat başlatıcısı reaktöre ilave edildikten sonra, kap 10 mL su ile yıkanarak bu su da reaktör içeriğine katılmıştır. Böylece istenilen miktarlarda suyun reaktöre başlatıcı ile ilave edilmesi ile birlikte reaksiyon başlatılmıştır.

6. Tüm bu işlemler sırasında reaktör içeriği yaklaşık 240 devir/dk hızla karıştırılmış ve karıştırma reaksiyon sonuna kadar sürdürülmüştür.

7. Reaksiyon ortamından çeşitli zamanlarda reaksiyon boyunca numuneler alınmıştır. Alınan numuneler içinde az miktarda hidrokinon bulunan tartımı belli be-

herlere konularak hemen tartılmıştır. Son numune reaksiyon tamamlandıktan sonra alınmış ve diğerlerine yapılan işlemler buna da uygulanmıştır.

Başlatıcı ilavesinden sonra reaksiyon sıcaklığı 1-2 °C kadar düşerken dönüşümün arttığı noktada reaktördeki sıcaklık reaktörün içeriğine bağlı olarak 1-3 °C kadar yükselmiştir. Reaksiyon sisteminin kurulmasında T.Tanrısever ( Doktora Tezi ,1996)[33] in bildirdiği tecrübelerden yararlanılmıştır.

Latekslerin sentezinde kullanılan reaktiflerin çalışma şartları ve çalışma numaraları Tablo 2.2.1.1 ve Tablo 2.2.1.2 de gösterilmiştir.



Tablo 2.2.1.1 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler

ÇALIŞMA NO	Ç. ZAMANI (dak.)	t (°C)	K. HIZI (devir/dk)	MONOMER (g.)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g.)	TOPLAM SU (g.)	TUZ ADI	Tuz (g.)
1	120	75	240	38,7373	0,1288	952,5	-	0
2	120	75	240	38,6522	0,1288	952,5	-	0
3	160	75	240	38,6760	0,1288	952,5	NaCl	0.2785
4	158	75	240	38,6935	0,1288	952,5	NaCl	0.5569
5	160	75	240	38,7187	0,1288	952,5	NaCl	1.1137
6	150	75	240	38,7168	0,1287	952,5	NaBr	0.4906
7	155	75	240	38,7138	0,1288	952,5	NaBr	0.9806
8	152	75	240	38,7334	0,1288	952,5	NaBr	1.9604
9	150	75	240	38,7569	0,1289	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.6769
10	150	75	240	38,7584	0,1288	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.3382
11	164	75	240	38,7811	0,1288	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.3528
12	155	75	240	38,7782	0,1289	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.6763
13	150	75	240	38,7174	0,1288	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.3384
14	150	75	240	38,7550	0,1288	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1352
15	155	75	240	38,7094	0,1288	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0146
16	160	75	240	38,7961	0,1288	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0146
17	155	75	240	38,8287	0,1288	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.3529
18	157	75	240	38,7668	0,1289	952,5	LiCl	0.4039
19	153	75	240	38,7063	0,1289	952,5	LiCl	0.8076
20	165	75	240	38,7080	0,1289	952,5	LiCl	0.2018
21	150	75	240	38,6975	0,1288	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.8118
22	140	75	240	38,7034	0,1288	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.4513
23	153	75	240	38,8132	0,1289	952,5	CaCl <sub>2</sub>	0.1765
24	155	75	240	38,7468	0,1289	952,5	MgCl <sub>2</sub>	0.3234
25	154	75	240	38,7640	0,1289	952,5	BaCl <sub>2</sub>	0.3879

Tablo 2.2.1.2 Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılan reçeteler

ÇALIŞMA NO	Ç. ZAMANI (dakika)	t (°C)	K. HIZI (devir/dk)	MONOMER (Mol / L Su)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Mol / L Su)	TOPLAM SU (g.)	TUZ ADI	Tuz (Mol / L Su)
1	120	75	240	0,406203	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	-	0
2	120	75	240	0,405311	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	-	0
3	160	75	240	0,405561	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	NaCl	0.0050
4	158	75	240	0,405744	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	NaCl	0.0100
5	160	75	240	0,406008	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	NaCl	0.0200
6	150	75	240	0,405988	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	NaBr	0.0050
7	155	75	240	0,405957	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	NaBr	0.0100
8	152	75	240	0,406162	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	NaBr	0.0200
9	150	75	240	0,406409	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0050
10	150	75	240	0,406425	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0025
11	164	75	240	0,406663	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0100
12	155	75	240	0,406632	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0050
13	150	75	240	0,405995	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0025
14	150	75	240	0,406389	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0010
15	155	75	240	0,405911	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0075
16	160	75	240	0,406820	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0075
17	155	75	240	0,407162	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0100
18	157	75	240	0,406513	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	LiCl	0.0100
19	153	75	240	0,405878	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	LiCl	0.0200
20	165	75	240	0,405896	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	LiCl	0.0050
21	150	75	240	0,405786	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0060
22	140	75	240	0,405847	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0033
23	153	75	240	0,406999	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	CaCl <sub>2</sub>	0.0017
24	155	75	240	0,406303	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	MgCl <sub>2</sub>	0.0017
25	154	75	240	0,406483	5,00x10 <sup>-04</sup>	952,5	BaCl <sub>2</sub>	0.0017

### 2.2.2. Dönüşüm Eğrilerinin Elde Edilmeleri

Daha önce anlatıldığı şekilde hidrokinon içeren beherlere alınan lateks içindeki su, 60-70 °C deki etüvde buharlaştırılmıştır. Beherler uygun bir ortamda soğutulduktan sonra tekrar tartılarak, polimer miktarı belirlenmiştir. Zamana karşı dönüşüm miktarları elde edilmiştir. Dönüşüm miktarları belirlenirken, ortamda yer alan türlerin miktarları da hesaplamalarda dikkate alınmıştır. Dönüşüm eğrileri elde edilirken kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

Rektörden alınan numune miktarı;

$$m_N = m_{N,B} - m_{B,B}$$

olup burada  $m_N$ , alınan numune miktarı ;  $m_{B,B}$ , boş beherin kütlesi;  $m_{N,B}$ , boş beher ve reaktörden alınan numunenin toplam kütlesidir.

Burada boş beher ve numuneli beher olarak anılan beherin içindeki hidrokinon tartımı etkilemeyeceğinden, hidrokinondan indis olarak bahsedilmemiştir ve bundan sonraki ifadelerde de yer almayacaktır.

### Monomer-Başlatıcı-Su Sistemi İçin:

Oluşan polimer miktarı;

$$m_P = m_{B,B+P} - m_{B,B} \quad \text{olup buradaki P indisi polimeri gösterir.}$$

Alınan numune içinde oluşabilecek polimer miktarı ancak, monomerin kütlesi ve yaklaşık olarak katılan başlatıcı ( potasyum persülfat) kütlesinin toplamı kadardır. Bu nedenle beher içinde bulunabilecek maksimum polimer miktarı için;

$$m_{MaxP} = \left( \frac{M_M + M_B}{M_M + M_{Su} + M_B} \right) x m_N$$

yazılabilir. Buradaki M harfi ile gösterilen büyüklükler reaktöre konulan maddelerin toplam kütesini gösterir. Örneğin;  $M_B$ , reaktöre konulan toplam başlatıcı kütesini;  $M_{Su}$  reaktöre konulan toplam su kütesini göstermektedir.

Bu nedenle yüzde dönüşüm için;

$$\%Dönüşüm = \left( \frac{m_P}{m_{MaxP}} \right) x 100$$

yazılabilir.

#### Monomer-Başlatıcı-Tuz-Su Sistemi İçin:

Ortama tuz gibi polimerin yapısına girmeyecek fakat numunenin ve beher içindeki polimerin tartımını etkileyecek bir tür katıldığında yukarıdaki hesaplamalar yeni düzenlemeler gerektirir. Bu tip hesaplamalar için beher içinde bulunabilecek maksimum polimer miktarı için;

$$m_{MaxP} = m_N \left( \frac{M_M + M_B + M_{Tuz}}{M_M + M_B + M_{Tuz} + M_{su}} \right) - m_N \left( \frac{M_{Tuz}}{M_M + M_B + M_{Tuz} + M_{su}} \right)$$

olacaktır. Bu eşitliğin ilk terimi alınan numune içindeki tuz ve polimerin kütesini, ikinci terim ise alınan numunedeki tuz miktarını gösterir. Alınan numunedeki polimer miktarı ise;

$$m_P = m_{B.B+P} - m_{B.B} - m_N \left( \frac{M_{tuz}}{M_M + M_{su} + M_B + M_{Tuz}} \right)$$

olacaktır. Böylece yüzde dönüşüm için

$$\%Dönüşüm = \left( \frac{m_P}{m_{MaxP}} \right) \times 100$$

yazılabilir. Dönüşüm eğrilerinin elde edilmesinde sistemlere göre bu eşitlikler kullanılmıştır. Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilen zaman - dönüşüm verileri Tablo 2.2.2. 1 de verilmiştir.

**Tablo 2.2.2. 1** Çalışmalarda elde edilen zaman-dönüşüm verileri**Çalışma No:1**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,6076	32,2045	27,6139	4,5969	0,0063	0,18022	3,50
15	28,0210	31,2290	28,0308	3,2080	0,0098	0,12577	7,79
20	28,1433	32,3001	28,1705	4,1568	0,0272	0,16297	16,69
25	33,9542	36,8108	34,0022	2,8566	0,0480	0,11199	42,86
31	28,4148	32,6040	28,5531	4,1892	0,1383	0,16424	84,21
35	29,4815	35,2647	29,6843	5,7832	0,2028	0,22673	89,45
40	28,5529	35,7661	28,8102	7,2132	0,2573	0,28279	90,99
120	27,6068	34,6094	27,8632	7,0026	0,2564	0,27453	93,40

**Çalışma No:2**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,1704	31,1525	28,1728	2,9821	0,0024	0,1169	2,05
15	29,5050	34,7076	29,5216	5,2026	0,0166	0,2039	8,14
20	33,1124	38,2614	33,1439	5,1490	0,0315	0,2018	15,60
25	28,5442	37,3696	28,6624	8,8254	0,1182	0,3460	34,16
31	27,6172	33,8455	27,8148	6,2283	0,1976	0,2441	80,93
35	28,0498	36,8540	28,3619	8,8042	0,3121	0,3451	90,42
40	28,4088	35,6914	28,6739	7,2826	0,2651	0,2855	92,85
120	27,3878	37,7850	27,7728	10,3972	0,3850	0,4076	94,45

**Çalışma No:3**

T/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,4056	32,3651	27,4104	4,9595	0,0034	0,1940	1,76
20	28,3281	36,0130	28,3598	7,6849	0,0295	0,3007	9,82
25	27,5832	33,1505	27,6208	5,5673	0,0360	0,2178	16,54
31	27,3878	33,1947	27,4683	5,8069	0,0788	0,2272	34,71
35	28,0394	36,2510	28,283	8,2116	0,2412	0,3213	75,09
40	28,4239	35,9790	28,6808	7,5551	0,2547	0,2956	86,17
45	37,5142	44,8070	37,7625	7,2928	0,2462	0,2854	86,28
50	36,1990	44,4864	36,4948	8,2874	0,2934	0,3243	90,49
55	28,1290	34,2509	28,3445	6,1219	0,2137	0,2395	89,23
61	29,4387	37,0685	29,7086	7,6298	0,2677	0,2985	89,68
150	28,5155	33,2526	28,6567	4,7371	0,1398	0,1853	75,45
160	27,6037	36,2349	27,8605	8,6312	0,2543	0,3377	75,31



**Çalışma No:4**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,6270	31,2234	27,6303	3,5964	0,0012	0,1407	0,91
20	36,2163	42,7635	36,2328	6,5472	0,0128	0,2562	5,00
28	33,1353	39,4319	33,1626	6,2966	0,0237	0,2464	9,64
35	28,1370	34,6358	28,177	6,4988	0,0363	0,2543	14,29
40	28,0339	34,2225	28,0885	6,1886	0,0511	0,2422	21,11
45	28,3246	33,9348	28,4172	5,6102	0,0894	0,2195	40,74
50	28,5146	34,4535	28,6914	5,9389	0,1734	0,2324	74,63
55	27,4015	34,5252	27,6248	7,1237	0,2193	0,2788	78,65
61	27,3735	35,7805	27,6519	8,4070	0,2736	0,3290	83,17
155	27,5774	33,7364	27,8034	6,1590	0,2225	0,2410	92,32
158	29,4515	35,7935	29,6866	6,3420	0,2315	0,2482	93,28

**Çalışma No:5**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,3298	33,3336	28,3371	5,0038	0,0016	0,1958	0,86
20	27,3627	32,9166	27,3819	5,5539	0,0129	0,2173	5,97
31	27,4126	33,8943	27,4415	6,4817	0,0216	0,2537	8,52
40	28,1298	34,0256	28,1671	5,8958	0,0306	0,2307	13,30
50	27,5954	33,9042	27,6674	6,3088	0,0649	0,2469	26,29
55	33,1267	39,5921	33,3056	6,4654	0,1716	0,2530	67,82
60	29,4464	36,8523	29,6752	7,4059	0,2204	0,2898	76,06
65	28,038	34,4071	28,2380	6,3691	0,1928	0,2493	77,36
70	28,5101	35,7716	28,7537	7,2615	0,2354	0,2842	82,84
155	27,6046	33,6677	27,8308	6,0631	0,2194	0,2373	92,45
160	36,1911	43,369	36,4413	7,1779	0,2421	0,2809	86,18

**Çalışma No:6**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,0104	32,5618	28,0189	4,5514	0,0062	0,1782	3,51
20	28,3088	34,6143	28,3287	6,3055	0,0167	0,2469	6,80
31	27,6064	32,0471	27,6372	4,4407	0,0286	0,1739	16,45
35	28,3851	35,3134	28,5188	6,9283	0,1302	0,2713	48,01
40	27,3954	33,5382	27,5856	6,1428	0,1871	0,2405	77,80
45	29,4343	35,6209	29,6402	6,1866	0,2028	0,2423	83,71
50	27,4021	34,1938	27,6377	6,7917	0,2322	0,2660	87,31
55	28,5010	34,3311	28,7059	5,8301	0,2020	0,2283	88,47
61	36,1914	41,8195	36,3928	5,6281	0,1986	0,2204	90,11
146	27,5913	31,9109	27,751	4,3196	0,1575	0,1691	93,14
150	37,5128	43,239	37,7225	5,7262	0,2068	0,2242	92,24

**Çalışma No:7**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,6206	33,2343	27,6316	5,6137	0,0054	0,2197	2,48
20	29,4461	35,2367	29,4646	5,7906	0,0127	0,2266	5,64
28	28,1569	32,7803	28,177	4,6234	0,0155	0,1809	8,58
35	27,3669	32,2918	27,3962	4,9249	0,0244	0,1927	12,67
40	28,0059	34,2309	28,0528	6,2250	0,0407	0,2436	16,72
45	28,4969	34,5574	28,5621	6,0605	0,0592	0,2372	24,96
50	28,3121	35,1417	28,4494	6,8296	0,1305	0,2673	48,84
55	27,3832	34,7209	27,6187	7,3377	0,2282	0,2872	79,47
61	33,0995	41,4748	33,3745	8,3753	0,2667	0,3278	81,36
65	27,5886	34,1125	27,8056	6,5239	0,2105	0,2553	82,45
120	28,4071	33,0376	28,5757	4,6305	0,1640	0,1812	90,50
155	33,9852	45,0415	34,4028	11,0563	0,4066	0,4327	93,97

**Çalışma No:8**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,2970	33,3377	28,3134	5,0407	0,0064	0,1972	3,27
20	28,3809	35,6781	28,4157	7,2972	0,0200	0,2854	7,15
31	28,1516	34,9346	28,1879	6,7830	0,0229	0,2653	8,63
40	28,0872	33,2886	28,1225	5,2014	0,0250	0,2035	12,30
45	27,3962	33,1431	27,4411	5,7469	0,0335	0,2248	14,93
50	28,0113	33,619	28,0621	5,6077	0,0397	0,2193	18,11
55	28,4946	35,6472	28,5776	7,1526	0,0688	0,2798	24,62
61	33,0875	39,6584	33,2332	6,5709	0,1327	0,2570	51,63
65	27,5671	35,4921	27,8101	7,9250	0,2273	0,3100	73,33
70	27,3577	35,4051	27,6127	8,0474	0,2391	0,3148	75,95
75	27,5928	35,0232	27,8297	7,4304	0,2222	0,2907	76,45
150	37,5124	42,2821	37,6867	4,7697	0,1648	0,1866	88,36
152	33,9508	39,9089	34,1658	5,9581	0,2032	0,2331	87,19

**Çalışma No:9**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,3562	31,0791	27,3625	3,7229	0,0037	0,1459	2,5765
20	28,0756	34,6796	28,1077	6,6040	0,0275	0,2588	10,6599
28	27,4010	33,7052	27,4421	6,3042	0,0368	0,2471	14,8918
32	27,6074	33,4401	27,6623	5,8327	0,0509	0,2286	22,2725
35	28,0005	34,4902	28,0930	6,4897	0,0880	0,2543	34,6227
40	28,1127	34,5890	28,3072	6,4763	0,1900	0,2538	74,8790
45	28,3037	37,4460	28,5961	9,1423	0,2861	0,3583	79,8554
50	37,5097	45,3455	37,7640	7,8358	0,2489	0,3071	81,0555
55	28,4880	37,4335	28,7805	8,9455	0,2864	0,3506	81,6791
120	33,9416	37,1858	34,0639	3,2442	0,12009	0,12716	94,4353

**Çalışma No:10**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,4905	31,6302	28,4957	3,1397	0,0041	0,1231	3,3540
20	33,0866	37,4212	33,1022	4,3346	0,0141	0,1699	8,3085
25	28,4098	31,3149	28,4232	2,9051	0,0124	0,1139	10,8935
31	27,5673	31,7198	27,6033	4,1525	0,0345	0,1628	21,2397
35	27,3555	30,4921	27,4000	3,1366	0,0434	0,1229	35,3117
40	28,1121	32,7222	28,2496	4,6101	0,1359	0,1807	75,1939
45	27,6002	32,129	27,7518	4,5288	0,1500	0,1775	84,4994
50	28,0094	33,8029	28,1996	5,7935	0,1882	0,2271	82,8551
146	37,5079	42,2083	37,6519	4,7004	0,1424	0,1843	77,2593
150	28,3059	42,5185	28,8038	14,2126	0,4930	0,5573	88,4718

**Çalışma No:11**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,9948	30,7444	28,0006	2,7496	0,0020	0,1077	1,9052
20	27,6011	33,7573	27,6187	6,1562	0,0092	0,2412	3,8175
28	28,4949	34,0640	28,5172	5,5691	0,0147	0,2182	6,7398
35	29,4454	36,6709	29,4845	7,2255	0,0292	0,2831	10,3300
45	28,3915	33,6978	28,4347	5,3063	0,0359	0,2079	17,2952
50	27,4057	34,5460	27,4893	7,1403	0,0738	0,2798	26,3960
55	28,0869	33,8835	28,2395	5,7966	0,1447	0,2271	63,6918
61	26,6362	33,5140	26,8400	6,8778	0,1944	0,2695	72,1264
65	27,3595	33,0783	27,5307	5,7188	0,1634	0,2241	72,9040
70	27,5684	35,8025	27,8433	8,2341	0,2636	0,3227	81,7044
161	37,5228	44,3173	37,7901	6,7945	0,2580	0,2660	96,8985
164	33,0999	40,7422	33,3742	7,6423	0,2638	0,2995	88,1003

**Çalışma No:12**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,5696	33,7604	27,5842	6,1908	0,0104	0,2427	4,2752
20	27,9991	35,966	28,0322	7,9669	0,0276	0,3124	8,8557
31	28,3822	37,3606	28,4501	8,9784	0,0617	0,3521	17,5454
35	33,1021	41,3715	33,2364	8,2694	0,1286	0,3243	39,6732
40	37,5178	42,1006	37,648	4,5828	0,1270	0,1797	70,7052
45	28,1169	34,4016	28,3101	6,2847	0,1889	0,2464	76,6483
50	27,3526	35,1354	27,6221	7,7828	0,2641	0,3052	86,5580
55	28,4868	35,7189	28,7316	7,2321	0,2398	0,2836	84,5727
61	33,9311	40,7292	34,1669	6,7981	0,2311	0,2666	86,7072
145	29,4214	35,4255	29,6557	6,0041	0,2302	0,2354	97,7664
155	27,3938	35,9616	27,7177	8,5678	0,3180	0,3360	94,6581

**Çalışma No:13**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	m <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,6024	32,7012	27,6062	5,0988	0,0020	0,1997	1,0314
20	27,5738	34,8662	27,5922	7,2924	0,0159	0,2856	5,5701
25	28,3008	35,3813	28,3287	7,0805	0,0254	0,2773	9,1881
31	28,4900	31,8068	28,5125	3,3168	0,0213	0,1299	16,4464
35	28,3861	35,7591	28,4664	7,3730	0,0777	0,2888	26,9321
40	27,3638	33,6507	27,5325	6,2869	0,1665	0,2462	67,6309
45	28,1149	36,5744	28,3973	8,4595	0,2795	0,3313	84,3495
50	33,0827	43,0048	33,4265	9,9221	0,3404	0,3886	87,5848
55	28,0072	35,2564	28,2575	7,2492	0,2478	0,2839	87,2734
145	26,6222	32,9522	26,8118	6,3300	0,1874	0,2479	75,5933
150	33,9855	41,9138	34,2258	7,9283	0,2375	0,3105	76,5035

**Çalışma No:14**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,3660	36,5595	27,3772	9,1935	0,0099	0,3605	2,7587
20	28,1260	35,2497	28,1485	7,1237	0,0215	0,2793	7,7062
25	28,4862	32,8552	28,5112	4,3690	0,0244	0,1713	14,2434
31	33,0777	38,2269	33,1325	5,1492	0,0541	0,2019	26,7900
35	27,9954	34,0917	28,1320	6,0963	0,1357	0,2390	56,7892
40	28,2979	34,5313	28,5030	6,2334	0,2042	0,2444	83,5544
45	28,3740	36,5045	28,6617	8,1305	0,2865	0,3188	89,8831
50	26,6148	33,4662	26,8639	6,8514	0,2481	0,2686	92,3623
145	27,5846	33,9192	27,8225	6,3346	0,2370	0,2484	95,4174
150	27,3760	34,8089	27,6577	7,4329	0,2806	0,2914	96,2931

**Çalışma No:15**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	37,5148	43,7417	37,5197	6,2269	0	0,2437	0
20	28,0858	32,2022	28,0905	4,1164	0,0005	0,1611	0,3049
31	29,4335	36,4211	29,4558	6,9876	0,0151	0,2734	5,5418
40	27,5655	31,9585	27,5862	4,3930	0,0162	0,1719	9,4273
45	33,9484	41,2979	33,9936	7,3495	0,0376	0,2876	13,1016
50	27,3846	35,1360	27,4492	7,7514	0,0566	0,3033	18,6817
55	27,5868	36,9030	27,7023	9,3162	0,1059	0,3646	29,0650
61	28,5070	33,1092	28,6383	4,6022	0,1265	0,1801	70,2840
70	28,1185	35,9119	28,3627	7,7934	0,2362	0,3050	77,4494
145	27,3635	33,1339	27,5370	5,7704	0,1676	0,2258	74,2122
150	33,0954	44,0300	33,4883	10,9346	0,3817	0,4279	89,1968
155	28,0074	32,6412	28,1678	4,6338	0,1556	0,1813	85,8327

**Çalışma No:16**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,2903	33,9928	28,0907	5,7025	0,0000	0,2232	0,0000
20	26,6214	33,3230	26,6286	6,7016	0,0003	0,2623	0,1327
31	28,0896	37,5929	28,1094	9,5033	0,0101	0,3719	2,7111
40	37,4986	45,7843	37,5349	8,2857	0,0278	0,3243	8,5816
45	28,1095	37,9783	28,1685	9,8688	0,0489	0,3862	12,6631
50	28,3803	37,1308	28,4489	8,7505	0,0597	0,3425	17,4184
55	27,5636	36,4289	27,6931	8,8653	0,1204	0,3470	34,7112
61	27,3745	38,1072	27,7036	10,7327	0,3181	0,4201	75,7353
65	28,4989	41,3286	28,9172	12,8297	0,4052	0,5021	80,6940
70	29,4513	39,5120	29,8056	10,0607	0,3440	0,3938	87,3684
140	33,0966	42,6456	33,4259	9,5490	0,3195	0,3737	85,5008
160	33,9394	47,3920	34,4283	13,4526	0,4751	0,5265	90,2459

**Çalışma No:17**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,3892	38,6073	27,4107	11,2181	0,0062	0,4397	1,4132
20	27,3658	38,3230	27,3992	10,9572	0,0185	0,4295	4,3006
31	26,6255	39,5240	26,6895	12,8985	0,0464	0,5055	9,1830
40	28,2993	42,2749	28,3992	13,9756	0,0809	0,5478	14,7614
50	28,3844	36,0554	28,4940	7,6710	0,0991	0,3007	32,9771
54	28,0095	34,8205	28,2037	6,8110	0,1849	0,2669	69,2717
59	28,1206	37,2037	28,4121	9,0831	0,2791	0,3560	78,4055
65	29,4251	40,8290	29,8024	11,4039	0,3618	0,4470	80,9381
150	27,5954	39,2313	28,0365	11,6359	0,4252	0,4561	93,2446
155	28,4992	38,5691	28,8617	10,0699	0,3488	0,3947	88,3709

**Çalışma No:18**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	33,9435	47,8550	33,9596	13,9115	0,0104	0,5456	1,9126
20	33,1016	44,6255	33,1216	11,5239	0,0153	0,4519	3,3870
31	28,0832	35,4895	28,1120	7,4063	0,0258	0,2905	8,8771
36	37,5020	48,1074	37,5636	10,6054	0,0573	0,4159	13,7723
40	27,5657	37,0245	27,6363	9,4588	0,0667	0,3709	17,9939
45	27,6018	36,3636	27,7060	8,7618	0,1006	0,3436	29,2863
50	26,6290	37,5092	26,8710	10,8802	0,2376	0,4267	55,6770
55	28,1131	39,2916	28,4746	11,1785	0,3569	0,4384	81,4223
61	29,4315	45,5174	29,9840	16,0859	0,5459	0,6308	86,5425
65	28,3816	40,9422	28,8233	12,5606	0,4366	0,4926	88,6300
154	28,5013	42,3587	29,0294	13,8574	0,5225	0,5434	96,1371
157	28,0072	39,1539	28,4303	11,1467	0,4186	0,4371	95,7490

**Çalışma No:19**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,3715	36,8863	28,3826	8,5148	0,0042	0,3333	1,25
20	28,3101	37,8310	28,3312	9,5209	0,01335	0,3727	3,58
31	27,3824	36,3450	27,4148	8,9626	0,02510	0,3508	7,16
40	27,3634	39,1201	27,4288	11,7567	0,05583	0,4602	12,13
50	28,0045	36,6662	28,1002	8,6617	0,0887	0,3390	26,15
55	28,4952	38,1783	28,6968	9,6831	0,1937	0,3790	51,11
59	26,6253	35,0287	26,8805	8,4034	0,2484	0,3289	75,51
65	28,1122	41,2143	28,5312	13,1021	0,4083	0,5129	79,62
70	29,4314	41,7979	29,8348	12,3665	0,3933	0,4841	81,26
140	33,0848	45,0236	33,5469	11,9388	0,4524	0,4673	96,80
153	27,5833	41,2840	28,1246	13,7007	0,5302	0,5363	98,86

**Çalışma No:20**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	26,6267	32,7374	26,6330	6,1107	0,0051	0,2393	2,1126
20	29,4383	38,0506	29,4635	8,6123	0,0234	0,3373	6,9508
31	27,5836	37,4716	27,6512	9,8880	0,0656	0,3873	16,9347
35	33,0814	42,0904	33,1657	9,0090	0,0825	0,3529	23,3704
40	27,5668	33,9988	27,6712	6,4320	0,1031	0,2519	40,9204
45	27,9928	38,1264	28,3114	10,1336	0,3165	0,3969	79,7493
50	28,3818	34,4989	28,5969	6,1171	0,2139	0,2396	89,2563
55	33,9454	39,1841	34,1331	5,2387	0,1866	0,2052	90,9561
160	37,5064	41,2750	37,6358	3,7686	0,1286	0,1476	87,1440
165	28,0880	36,2665	28,3528	8,1785	0,2631	0,3203	82,1431

**Çalışma No:21**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	27,3570	38,1969	27,3806	10,8399	0,0147	0,4242	3,4725
20	27,3804	35,1707	27,4096	7,7903	0,0228	0,3049	7,4871
31	27,5927	39,2895	27,6548	11,6968	0,0525	0,4577	11,4757
40	27,5679	39,7418	27,6589	12,1739	0,0810	0,4764	17,0102
45	28,4920	40,3736	28,6202	11,8816	0,1185	0,4650	25,4806
50	33,0821	41,3745	33,2202	8,2924	0,1313	0,3245	40,4650
55	28,2900	36,9555	28,5687	8,6655	0,2716	0,3391	80,0936
60	28,0135	37,6735	28,3430	9,6600	0,3216	0,3780	85,0706
66	26,6222	39,2438	27,0902	12,6216	0,4577	0,4939	92,6588
145	33,9462	43,2362	34,2910	9,2900	0,3372	0,3636	92,7505
150	52,5571	65,6850	53,0548	13,1279	0,48696	0,51375	94,7857

**Çalışma No:22**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,0040	39,6457	28,0189	11,6417	0,0096	0,4558	2,1067
20	28,0854	40,9647	28,1222	12,8793	0,0309	0,5043	6,1354
31	28,2966	40,9656	28,3680	12,6690	0,0656	0,4960	13,2318
35	37,5209	42,1992	37,5499	4,6783	0,0269	0,1832	14,6698
40	26,6581	37,5948	26,7622	10,9367	0,0991	0,4282	23,1481
45	28,4885	39,2732	28,6685	10,7847	0,1751	0,4223	41,4653
50	27,3522	33,5473	27,5477	6,1951	0,1927	0,2426	79,4356
58	33,0884	39,0247	33,2977	5,9363	0,2066	0,2324	88,8867
66	33,9375	42,5140	34,2559	8,5765	0,3145	0,3358	93,6552
132	28,3831	44,7230	28,9485	16,3399	0,5580	0,6398	87,2132
140	27,5872	35,8884	27,8493	8,3012	0,2583	0,3250	79,4779

**Çalışma No:23**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,0068	35,4778	28,0128	7,4710	0,0047	0,2934	1,5918
21,5	28,0811	36,1857	28,1018	8,1046	0,0193	0,3183	6,0505
31	28,3035	37,2502	28,3365	8,9467	0,0314	0,3513	8,9392
35	27,5899	38,5953	27,6411	11,005	0,0492	0,4322	11,3932
43	26,6413	32,9083	26,6808	6,2670	0,0384	0,2461	15,5963
50	27,3716	37,0685	27,5048	9,6969	0,1315	0,3808	34,5249
55	29,4345	41,0380	29,7642	11,6035	0,3276	0,4557	71,8995
61	28,4890	38,3370	28,8011	9,8480	0,3103	0,3867	80,2463
145	37,5213	50,8922	38,0061	13,3709	0,4824	0,5251	91,8735
153	48,9800	61,6170	49,4361	12,6370	0,4539	0,4963	91,4522

**Çalışma No:24**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,0812	40,3265	28,0913	12,245	0,0061	0,4800	1,2722
25	28,0087	37,1173	28,0263	9,1086	0,0146	0,3571	4,0972
35	28,3125	41,4083	28,3590	13,095	0,0422	0,5134	8,2259
45	27,5911	37,0014	27,6477	9,4103	0,0535	0,3689	14,5113
51	26,6327	35,3151	26,7181	8,6824	0,0826	0,3404	24,2592
55	33,9330	41,1870	34,1098	7,2540	0,1744	0,2844	61,3418
61	29,4469	40,9020	29,8029	11,4551	0,3523	0,4491	78,4461
66	28,5052	36,4649	28,7670	7,9597	0,2592	0,3120	83,0706
150	37,5120	44,6553	37,7748	7,1433	0,2605	0,2800	93,0168
155	27,3664	33,8613	27,6075	6,4949	0,2390	0,2546	93,8630



**Çalışma No:25**

t/dk	m <sub>B.B.</sub>	m <sub>N.B.</sub>	m <sub>B.B+P</sub>	m <sub>N</sub>	M <sub>P</sub>	m <sub>MaxP</sub>	%Dönüşüm
10	28,0190	39,0638	28,0432	11,0448	0,0199	0,4331	4,59
15	28,0791	36,2702	28,1002	8,1911	0,0179	0,3212	5,57
25	28,3003	39,3073	28,3644	11,0070	0,0598	0,4316	13,85
35	27,6046	36,665	27,6728	9,0604	0,0647	0,3553	18,19
40	26,6294	37,5773	26,7564	10,9479	0,1227	0,4293	28,58
45	26,5897	38,4597	26,8061	11,8700	0,2118	0,4655	45,49
53	33,9589	38,4412	34,0988	4,4823	0,1381	0,1758	78,59
61	29,4566	35,5298	29,6559	6,0732	0,1969	0,2382	82,68
145	28,5004	35,2662	28,7363	6,7658	0,2333	0,2653	87,91
148	37,5103	44,5524	37,7562	7,0421	0,2431	0,2762	88,05
154	27,3595	35,553	27,6487	8,1935	0,285996	0,32131	89,01

### 2.2.3. Latekslerin Analiz İçin Hazırlanması

Elde edilen latekslerden yaklaşık 20-30 mL alınmış ve -17 °C de dondurulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığında erimeleri sağlanmış ve üst kısımdaki sıvı dekantasyonla uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan yoğun lateks sıvısının bir kısmı elektron mikroskobu ölçümleri için alınmış, diğer kısım ise etüvde 60-70 °C de 1 gün bekletilerek buharlaştırılmış ve katı polimer elde edilmiştir.

İçerisinde tuz bulunan numunelerin, vizkozite ortalaması molekül ağırlığı tayininde gerekli olan kloroform çözeltilerinde homojenlik sağlanamamıştır. Bu yüzden ortamdan tuzu uzaklaştırmak için, katı polimere hacmi kadar bidestile su konarak, iyice karıştırıldıktan sonra dondurulmuş ve üst kısımdaki sıvı dekantasyonla uzaklaştırılmıştır. Bu işlem 5 kez tekrar edilmiştir. Bundan sonra polimerin homojen kloroform çözeltileri hazırlanabilmiştir.

### 2.2.4. Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması

#### Vizkozite Ortalaması Molekül Ağırlıkları:

Vizkozite ortalaması moleküler ağırlıkların hesaplanması için PMMA'nın 20 °C deki  $\text{HCCl}_3$  çözeltileri hazırlanmıştır. Hesaplamaların yapılmasında kullanılan  $K_m$  ve  $a$  parametresinin büyüklüğü sırasıyla  $5.5 \times 10^{-3}$  mL/g ve 0.79 olarak alınmıştır ( Brandrup J., Immergut E.H., 1989). Vizkozite deneyleri aşağıdaki sürece göre gerçekleştirilmiştir.

1. Termostat sıcaklığı 20 °C ye getirildikten sonra, kloroform Ubbelohde vizkozimetresine konulmuş ve vizkozimetrenin kolundan indirilen termometre yardımıyla sıcaklığın istenilen değerde olup olmadığı kontrol edilmiştir. Tüm deney boyunca sıcaklık kontrolü yapılmıştır.

2. Saf çözgenin akma süresi genellikle 5 kez ( bazen daha fazla) ölçülerek belirlenmiştir.

3. Daha sonra vizkozimetreye en seyreltik polimer çözeltisi alınmış ve bu çözelti ile vizkozimetre bir kez yıkanmıştır. Daha sonra bu çözeltiden vizkozimetreye tekrar gerektiği kadar ( yaklaşık 20 mL) alınarak akma süresi saf çözümden olduğu gibi belirlenmiştir

4. Uygun eşitlikler kullanılarak molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerden biri Tablo 2.2.4.1’de, bu çalışmadan elde edilen öz vizkozite, indirgenmiş vizkozite, korelasyon katsayısı, gerçek vizkozite değeri ve moleküler ağırlık değerleri Tablo 2.2.4.2’de verilmiştir. Tablo 2.2.4.3’de ise elde edilen tüm çalışmalar için veriler gösterilmektedir. Tablo 2.2.4.4’de de hesaplamalar sonucu elde edilen veriler toplanmıştır.

Tablo 2.2.4.1 7 nolu çalışma için elde edilen akma süreleri

HCCl <sub>3</sub>	*1.385x10 <sup>-3</sup>	2.503x10 <sup>-3</sup>	5.014x10 <sup>-3</sup>	10.06x10 <sup>-3</sup>
t (sn.)	PPMA	PPMA	PPMA	PPMA
	t (sn.)	t(sn.)	t(sn.)	t(sn.)
24.47	29.72	35.44	51.78	100.19
24.53	29.85	35.41	52.03	100.59
24.38	29.76	35.35	51.88	100.25
24.28	29.97	35.42	51.97	101.25
24.34	29.94	35.44	52.00	100.97
<b>ORT.</b>	<b>ORT.</b>	<b>ORT.</b>	<b>ORT.</b>	<b>ORT.</b>
24.40	29.85	35.41	51.93	100.65
<b>ORT.</b>	<b>ORT.</b>	<b>ORT.</b>	<b>ORT.</b>	<b>ORT.</b>
<b>HATA</b>	<b>HATA</b>	<b>HATA</b>	<b>HATA</b>	<b>HATA</b>
0.08	0.09	0.026	0.082	0.37

\* Kloroform--PMMA çözeltilerinin konsantrasyon birimi g PMMA mL<sup>-1</sup> Kloroformdur. Örneğin bu çözeltinin konsantrasyon 1.385x10<sup>-3</sup> g PMMA mL Kloroformdur. Çalışmalardaki tüm akma süreleri 20 °C de yapılan deneylerden elde edilmiştir.

**Tablo 2.2.4.2** 20 °C de PMMA-Kloroform çözeltilerinin akma sürelerinden elde edilen özviskozite, indirgenmiş vizkozite değerleri ve bu değerler kullanılarak elde edilen moleküllere ilişkin gerçek vizkozite değeri, korelasyon katsayısı ve moleküler ağırlık.

C = g PMMA/ mL HCCl <sub>3</sub>	$\eta_{öz}$ $(\frac{t_1 - t_0}{t_0})$	$\eta_{öz}/C$
1.385x10 <sup>-3</sup>	0.22328	161.2589
2.503x10 <sup>-3</sup>	0.45131	180.3046
5.014x10 <sup>-3</sup>	1.12836	225.0335
10.06x10 <sup>-3</sup>	3.12500	311.3745
<b>Korelasyon Katsayısı</b> 0.9999	$\eta_i$ 137.23	$M_p$ 368732

Tablo 2.2.4.3 (Tablo 2.2.4.1)'daki verilere benzer şekilde elde edilen sonuçlar.

Deney No	Cx10 <sup>2</sup> (g PMMA/ mL HCCl <sub>3</sub> )	t <sub>çözücü</sub> (sn.)	t <sub>çözelti</sub> (sn.)	t <sub>çözelti</sub> (sn.)	t <sub>çözelti</sub> (sn.)	t <sub>çözelti</sub> (sn.)
1	0.0000	26.76±0.07	----	----	----	----
	0.1367	----	36.25 ±0.08	----	----	----
	0.2518	----	----	46.48±0.30	----	----
	0.5016	----	----	----	84.65±0.14	----
	1.0050	----	----	----	----	199.42±2.3
2	0.0000	26.79±0.04	----	----	----	----
	0.1302	----	34.50±0.11	----	----	----
	0.2506	----	----	43.3±0.06	----	----
	0.5028	----	----	----	67.83±0.70	----
	1.0002	----	----	----	----	136.22±0.21
3	0.0000	26.78±0.10	----	----	----	----
	0.1365	----	34.83±0.10	----	----	----
	0.2497	----	----	43.04±0.09	----	----
	0.5136	----	----	----	68.85±0.17	----
	1.0141	----	----	----	----	140.33±0.27
4	0.0000	27.38±0.09	----	----	----	----
	0.1266	----	34.64±0.04	----	----	----
	0.2491	----	----	43.06±0.03	----	----
	0.4997	----	----	----	66.71±0.11	----
	1.0130	----	----	----	----	135.51±0.1
5	0.0000	26.82±0.08	----	----	----	----
	0.1339	----	34.08±0.07	----	----	----
	0.2491	----	----	41.80±0.02	----	----
	0.5068	----	----	----	65.288±0.4	----
	1.0052	----	----	----	----	130.80±0.3
6	0.0000	24.68±0.1	----	----	----	----
	0.1407	----	30.48±0.08	----	----	----
	0.2503	----	----	36.42±0.02	----	----
	0.4930	----	----	----	54.76±0.09	----
	1.0052	----	----	----	----	111.3±0.2
7	0.0000	24.40±0.03	----	----	----	----
	0.1385	----	29.85±0.09	----	----	----
	0.2503	----	----	35.41±0.04	----	----
	0.5014	----	----	----	51.93±0.04	----
	1.0036	----	----	----	----	100.65±0.38
8	0.0000	25.18±0.06	----	----	----	----
	0.1443	----	30.50±0.03	----	----	----
	0.2559	----	----	35.78±0.09	----	----
	0.5002	----	----	----	50.49±0.07	----
	1.0036	----	----	----	----	93.29±0.3
9	0.0000	24,18±0.1	----	----	----	----
	0.1367	----	30,83±0.1	----	----	----
	0.2503	----	----	37,94±0.09	----	----
	0.5046	----	----	----	59,3±0,16	----
	1.0014	----	----	----	----	123,688±0,27

(Tablo 2.2.4.3 ün devamı)

10	0.0000	24.22±0.07	----	----	----	----
	0.1379	----	29.98±0.09	----	----	----
	0.2517	----	----	36.16±0.8	----	----
	0.5044	----	----	----	55.06±0.13	----
	1.0028	----	----	----	----	110.334±0.06
11	0.0000	25.19±0.01	----	----	----	----
	0.1359	----	29.65±0.09	----	----	----
	0.2497	----	----	34.63±0.03	----	----
	0.5038	----	----	----	48.75±0.04	----
	1.0016	----	----	----	----	90.53±0.05
12	0.0000	24.73±0.01	----	----	----	----
	0.1395	----	30.73±0.05	----	----	----
	0.2519	----	----	37.23±0.04	----	----
	0.5026	----	----	----	56.73±0.08	----
	1.0022	----	----	----	----	114.68±0.01
13	0.0000	24.72±0.02	----	----	----	----
	0.1379	----	30.49±0.06	----	----	----
	0.2517	----	----	36.97±0.05	----	----
	0.5044	----	----	----	55.67±0.08	----
	1.0028	----	----	----	----	111.44±0.1
14	0.0000	27.42±0.18	----	----	----	----
	0.1312	----	34.73±0.03	----	----	----
	0.2541	----	----	44.60±0.60	----	----
	0.5080	----	----	----	71.03±0.60	----
	1.0013	----	----	----	----	146.48±0.20
15	0.0000	24.33±0.08	----	----	----	----
	0.1399	----	29.60±0.1	----	----	----
	0.2507	----	----	34.78±0.06	----	----
	0.5036	----	----	----	50.27±0.06	----
	1.0118	----	----	----	----	95.3±0.25
16	0.0000	24.27±0.03	----	----	----	----
	0.1383	----	29.71±0.1	----	----	----
	0.2523	----	----	35.58±0.16	----	----
	0.5038	----	----	----	52.42±0.04	----
	1.0054	----	----	----	----	104.78±4.85
17	0.0000	25.36±0.12	----	----	----	----
	0.1359	----	29.95±0.12	----	----	----
	0.2497	----	----	34.9±0.08	----	----
	0.5038	----	----	----	49.02±0.02	----
	1.0016	----	----	----	----	91.35±0.23
18	0.0000	24.47±0.04	----	----	----	----
	0.1381	----	29.73±0.03	----	----	----
	0.2519	----	----	35.48±0.1	----	----
	0.5014	----	----	----	51.43±0.14	----
	1.0022	----	----	----	----	100.04±0.15

(Tablo 2.2.4.3 ün devamı)

<b>19</b>	0.0000	24.76±0.07	----	----	----	----
	0.1371	----	29.62±0.20	----	----	----
	0.2505	----	----	34.78±0.05	----	----
	0.5040	----	----	----	49.37±0.04	----
	1.0052	----	----	----	----	91.21±0.14
<b>20</b>	0.0000	24.69±0.02	----	----	----	----
	0.1369	----	30.41±0.03	----	----	----
	0.2513	----	----	36.70±0.06	----	----
	0.5040	----	----	----	55.76±0.08	----
	1.0064	----	----	----	----	112.95±0.23
<b>21</b>	0.0000	24.44±0.03	----	----	----	----
	0.1387	----	29.87±0.03	----	----	----
	0.2511	----	----	35.60±0.06	----	----
	0.5034	----	----	----	52.64±0.09	----
	1.0050	----	----	----	----	101.5±0.30
<b>22</b>	0.0000	24.54±0.07	----	----	----	----
	0.1397	----	31.33±0.06	----	----	----
	0.2511	----	----	38.37±0.04	----	----
	0.5034	----	----	----	60.73±0.45	----
	1.0032	----	----	----	----	125.74±0.1
<b>23</b>	0.0000	25.02±0.08	----	----	----	----
	0.1413	----	31.56±0.1	----	----	----
	0.2513	----	----	37.60±0.10	----	----
	0.5018	----	----	----	55.47±0.05	----
	1.0082	----	----	----	----	104.86±0.02
<b>24</b>	0.0000	24.64±0.06	----	----	----	----
	0.1373	----	30.83±0.08	----	----	----
	0.2529	----	----	37.66±0.09	----	----
	0.5002	----	----	----	56.62±0.10	----
	1.0012	----	----	----	----	119.34±0.07
<b>25</b>	0.0000	24.74±0.06	----	----	----	----
	0.1375	----	30.57±0.03	----	----	----
	0.2499	----	----	36.60±0.05	----	----
	0.5020	----	----	----	55.79±0.08	----
	1.0074	----	----	----	----	115.7±0.01

**Tablo 2.2.4.4** Tüm çalışmalar için (Tablo 2.2.3.2)'deki verilere benzer şekilde elde edilen sonuçlardan hesaplanan  $\eta_i$  değerleri, vizkozite ortalaması molekül ağırlığı ve verilerin uyumunu gösteren korelasyon katsayıları .

Çalışma No	$\eta_i$	$\bar{M}_v$ ( $\text{gmol}^{-1}$ )	K.K.
1	193.86	571033	0.9957
2	192.21	564887	0.9993
3	188.35	550563	0.9998
4	181.93	526914	0.9990
5	173.28	495400	0.9995
6	138.86	374286	0.9987
7	137.23	368732	0.9999
8	127.46	335818	0.9990
9	166.54	471133	0.9998
10	143.26	389363	0.9998
11	111.89	284754	0.9995
12	145.19	396016	0.9995
13	142.64	387231	0.9995
14	178.38	513931	0.9946
15	133.40	355753	0.9998
16	134.88	360757	0.9996
17	113.31	289337	0.9999
18	132.71	353425	0.9996
19	125.02	327700	0.9996
20	140.55	380062	0.9999
21	137.30	368971	0.9991
22	164.31	463160	0.9991
23	163.12	458918	0.9990
24	212.35	416114	0.9991
25	137.97	371252	0.9995

### Sayı Ortalaması Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_n$ ) ve Ağırlık Ortalaması Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_w$ )nın Belirlenmesi

Latekslerdeki molekül ağırlık dağılımları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar toplu olarak Tablo 2.2.4.5 de verilmiştir.



**Tablo 2.2.4.5** GPC ile elde edilmiş molekül ağırlıkları.

NO	$\bar{M}_w$ (gmol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_n$ (gmol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	736423	327326	2.25
2	826550	493509	1.67
3	797981	401212	1.99
4	853814	482194	1.77
5	683685	264416	2.59
6	707296	331699	2.13
7	803932	414556	1.94
8	601790	260395	2.31
9	746849	331446	2.25
10	696837	284466	2.45
11	660821	286038	2.31
12	716586	281867	2.54
13	772147	377901	2.04
14	657767	340643	1.93
15	715340	356319	2.01
16	683115	281298	2.43
17	615774	217146	2.84
18	788900	384645	2.05
19	604756	228592	2.65
20	785955	398233	1.97
21	725741	389639	1.86
22	788178	356616	2.21
23	642473	274557	2.34
24	674477	326149	2.07
25	716301	295451	2.42

## 2.2.5 Latekslerdeki Parçacık Boyut Dağılımlarının Belirlenmesi

### SEM Fotoğrafları:

Numuneler fotoğrafları alınmadan önce yaklaşık olarak yirmi kattan daha fazla suyla seyreltilerek metal stap üzerine bir iki damla kadar damlatılmış ve havada kurutulmuştur. Daha sonra numuneler altınla kaplanmıştır. 20000 den 35000 büyütmeleerde fotoğrafları çekilmiştir. Fotoğraflardaki boyut dağılımları bir bilgisayar programı olan Corel PhotoPaint 8.0 yardımı ile ölçülmüştür.

Elektron mikroskobu çalışmaları ile elde edilen fotoğraflardan elde edilen tanecik boyut dağılımları Tablo 2.2.5.1’de verilmiştir.

**Tablo 2.2.5.1** SEM fotoğraflarından elde edilmiş parçacık boyut dağılımları

NO	R/(nm)	NO	R/(nm)
1	-----	14	372± 4
2	234 ± 5	15	488 ± 6
3	278 ± 5	16	-----
4	423 ± 14	17	-----
5	465 ± 16	18	406 ± 12
6	277 ± 6	19	495 ± 10
7	418 ± 16	20	386 ± 6
8	473 ± 12	21	466 ± 12
9	499 ± 10	22	432 ± 9
10	393 ± 4	23	524 ± 19
11	481 ± 6	24	584 ± 14
12	421 ± 9	25	538 ± 21
13	-----		

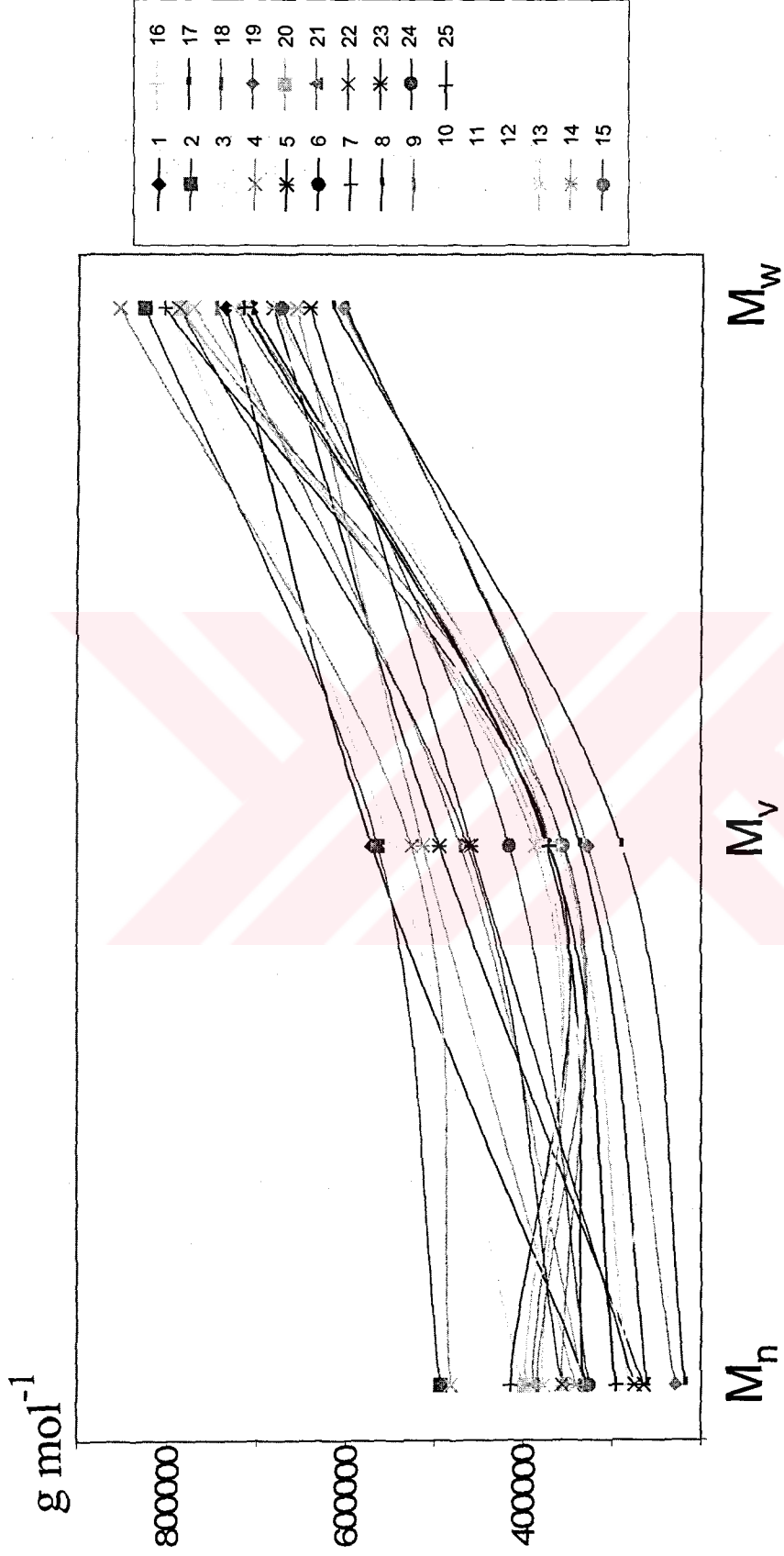
### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Metil metakrilatın emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyon kinetiği, farklı konsantrasyonlardaki tuzlarla, ortam özellikleri değiştirilerek incelenmiş, Zaman-Dönüşüm eğrilerinin yanı sıra, ürünün mol tartısı ve lateks içindeki boncukların boyut dağılımlarının değişimi ortam özelliklerine bağlı olarak aşağıda verilmiştir.

Polimerizasyon kinetiği 160 dakika boyunca izlenmiş ve beklendiği gibi reaksiyonun başlarında polimerizasyon hız düşükken, ortama bağlı olarak 25-55 dakika arasında birinci bölgenin sonuna ulaşılmıştır.

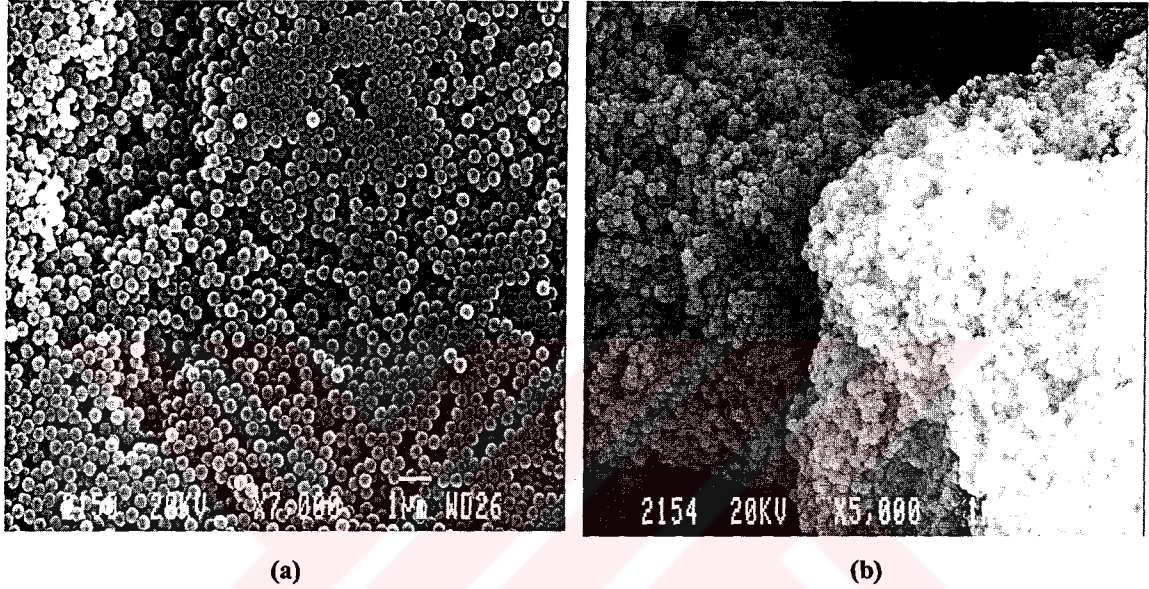
Polimerizasyon kinetiği çalışmalarında dönüşüm % 90 ın üzerine çıkmıştır. İlerleyen zamanla, bazı çalışmalarda dönüşüm yüzdesinin düştüğü gözlenmiştir. Oluşmuş polimer herhangi bir nedenle reaksiyon ortamından uzaklaşmayacağı veya başka ürünlere dönüşmeyeceğinden, bu davranış, oluşan polimerin sistemde köpüklenmelerin olması nedeniyle, reaksiyon ortamından alınan örnekler içindeki polimer içeriği düşmesine bağlanabilir.

Elde edilen polimerlerin  $M_n$  değerleri; 210-500,  $M_w$  değerleri 600-850 ve  $M_v$  280-570  $\text{Kg mol}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Elde edilmiş sonuçların toplu grafiği Şekil 3. 1 de verilmiştir. Bununla beraber bazı çalışmalardaki  $M_n$  ve  $M_w$  değerleri ile  $M_v$  değerleri karşılaştırıldığında beklenenden farklı sonuçlar elde edilmiştir.  $M_v$  ölçümleri yapılırken ortamdaki tuzun polimeri kirletmesi nedeniyle homojen çözelti hazırlanamamış ve bu problemin ortadan kaldırılabilmesi için elde edilmiş lateksler 5 kez bidestile su ile yıkanmıştır. GPC kullanılarak ölçülen mol tartılarında bu işlem uygulanmamıştır.



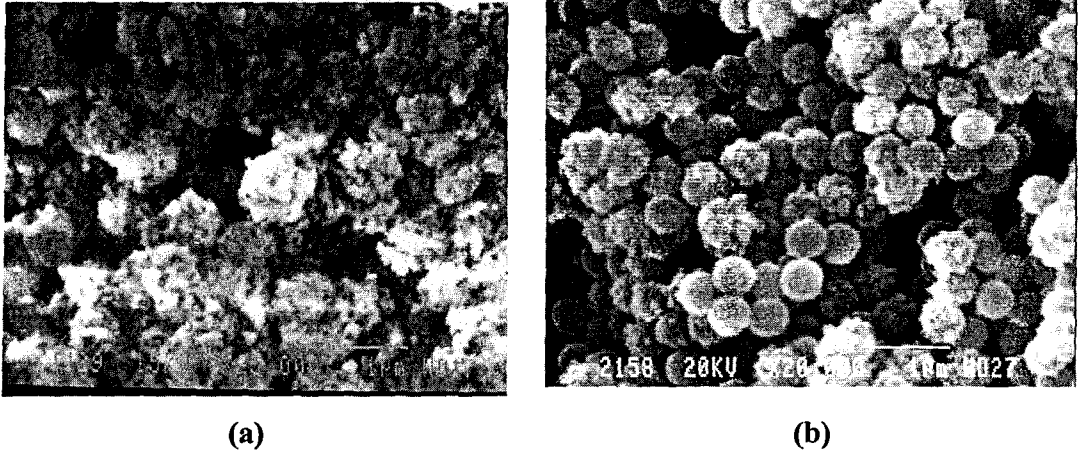
Şekil 3. 1 Elde edilmiş polimerler için  $M_n$ ,  $M_v$  ve  $M_w$  değerleri.

Elde edilmiş lateks içindeki boncukların boyutları, 234-584 nm arasında değişmiştir. Boncuklar ortam özelliklerine bağlı olarak agglomerasyona uğradıkları elde edilen SEM fotoğraflarından görülmüştür (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Lateks boncuklarının ortamın özelliklerine bağlı olarak agglomeratlaşması. (a) Çalışma No : 14  
(b) Çalışma No : 12

Yüksek tuz konsantrasyonu kullanılarak elde edilmiş latekslerin boncukları üzerinde SEM fotoğraflarından tuz kristallerinin olduğu görülmüş, bunların tuz kristalleri olduğunun kanıtlanması amacıyla, lateks 5 kez bidestile su ile yıkandıktan sonra yeniden SEM fotoğrafları çekilmiştir. Boncuklar üzerindeki tuz büyük bölümünün uzaklaştığı görülmüştür (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 19 nolu çalışmada LiCl ile kaplanmış boncukların yıkanmalarından sonra boncukların ortaya çıkması. (a) Yıkanmamış Örnek (b) Yıkanmış Örnek

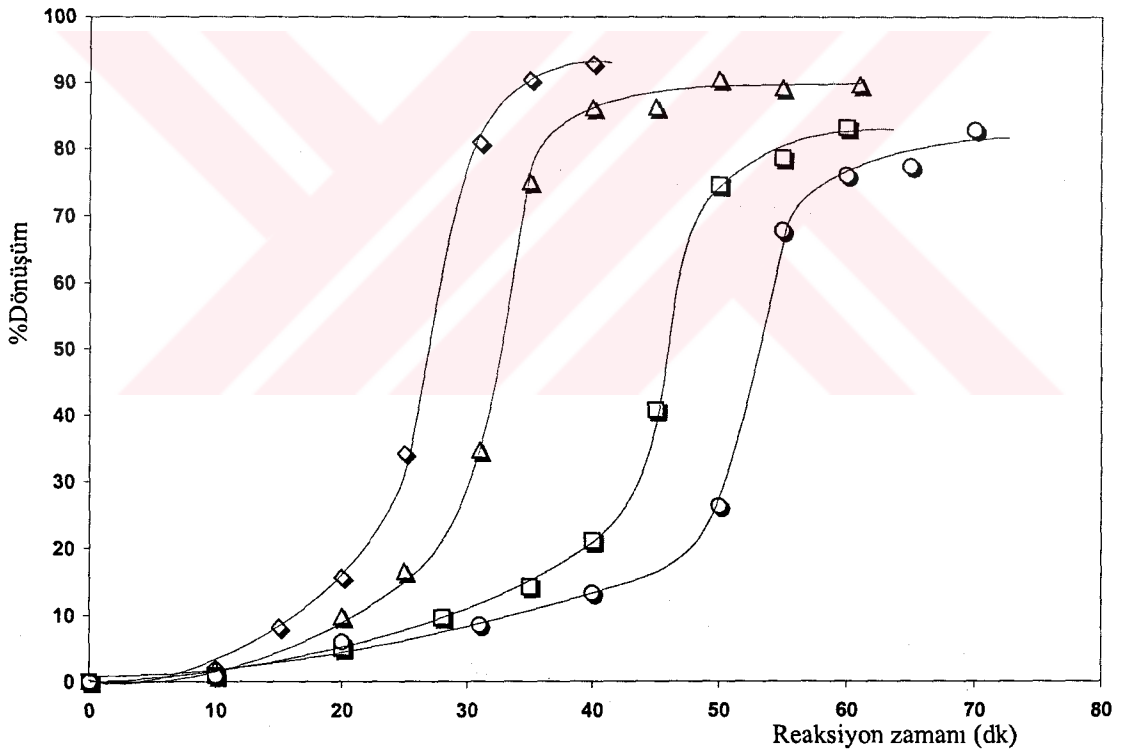
### 3.1 Polimerizasyon Kinetiği

Polimerizasyon mekanizması ve polimerizasyon hızı, monomer, sıcaklık, başlatıcı tipi ve konsantrasyonu gibi parametrelere bağlıdır [13,17, 22, 23, 24, 26, 28]. Örneğin monomer tipi ve oluşan oligomerin çözünürlüğünün mekanizmayı nasıl değiştirebileceği Bölüm 1.2.2 'de ayrıntısı ile anlatılmıştı. Benzer şekilde sıcaklığın artması aktivasyon enerjisine bağlı olarak polimerizasyon hızını değiştirmesine karşın, sıcaklığın diğer bir etkisi de monomer ve oligomer çözünürlüğünü değiştirmesidir[22]. Yine başlatıcı tipi ortamdaki radikal konsantrasyonunu ve monomer ile reaksiyon verme hızını belirlese de ortam özelliklerini bir elektrolit gibi etkilediği de gözden kaçırılmaması gereken bir noktadır[26]. Ortamda çözülmüş monomer ve oluşan oligomerlerin konsantrasyonlarını değiştirmenin bir yolu tuz eklemektir. Aşağıda tuzun cinsi, tuzun miktarı dolayısıyla ortamın iyonik şiddetine bağlı olarak polimerizasyon kinetiği incelenmiştir.

#### 3.1.1 Tuz Miktarı Etkisi

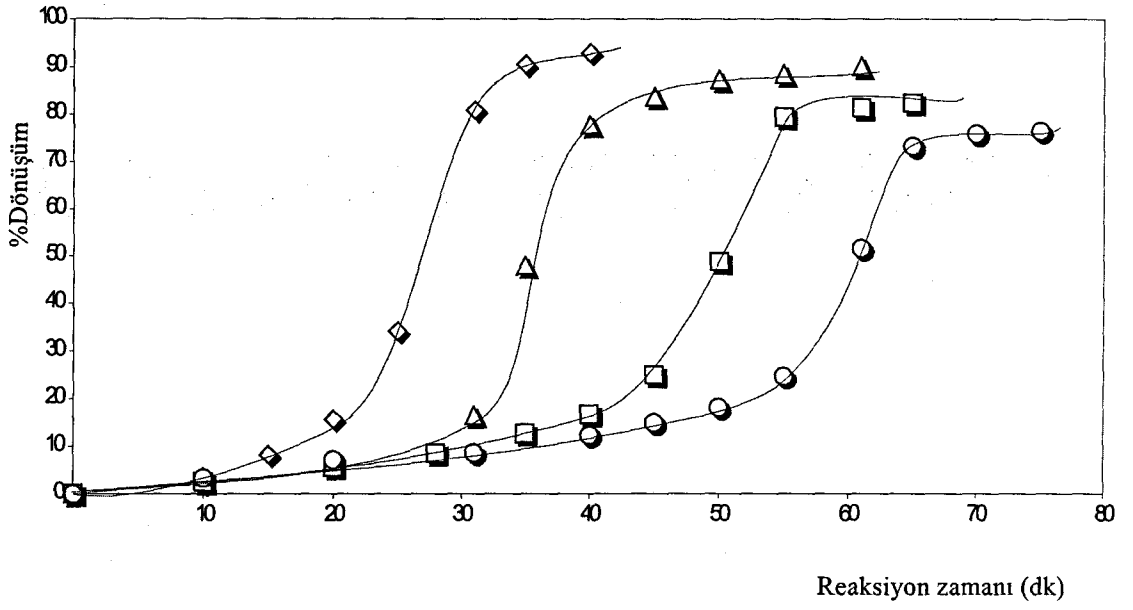
Tuz konsantrasyonunun artışı monomer çözünürlüğünün azalması nedeniyle reaksiyonun ilk evresinin uzamasına neden olmuştur. Bu aynı zamanda reaksiyonun tamam-

lanma zamanlarını da uzatmıştır. Tuz konsantrasyonunun artışı ile birlikte birinci bölgenin başlangıcı 20 dakikadan 60 dakikaya kadar uzamıştır ( Şekil 3.1.1, Şekil 3.1.2, Şekil 3.1.3, Şekil 3.1.4). Bununla beraber  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tuzuna dikkat edildiğinde beklenenden farklı sonuçlarla karşılaşmıştır. Bu çalışmalarda tuz konsantrasyonunun artması ile önce beklendiği gibi reaksiyon zamanlarının uzamasına karşın, konsantrasyonun daha da artması ile önce reaksiyon zamanları kısaltmaya başlamış, ardından tuz konsantrasyonunun daha da artması ile reaksiyon zamanı yeniden uzamaya başlamıştır. Özel bir konsantrasyon civarında dönüşüm hızı değişmemiştir (Şekil 3.1.4). Bu tuzun inert olmamasının bir sonucu olarak düşünülmüştür. Daha ayrıntılı olarak Tuz Cinsinin Etkisi kısmında tartışılacaktır.

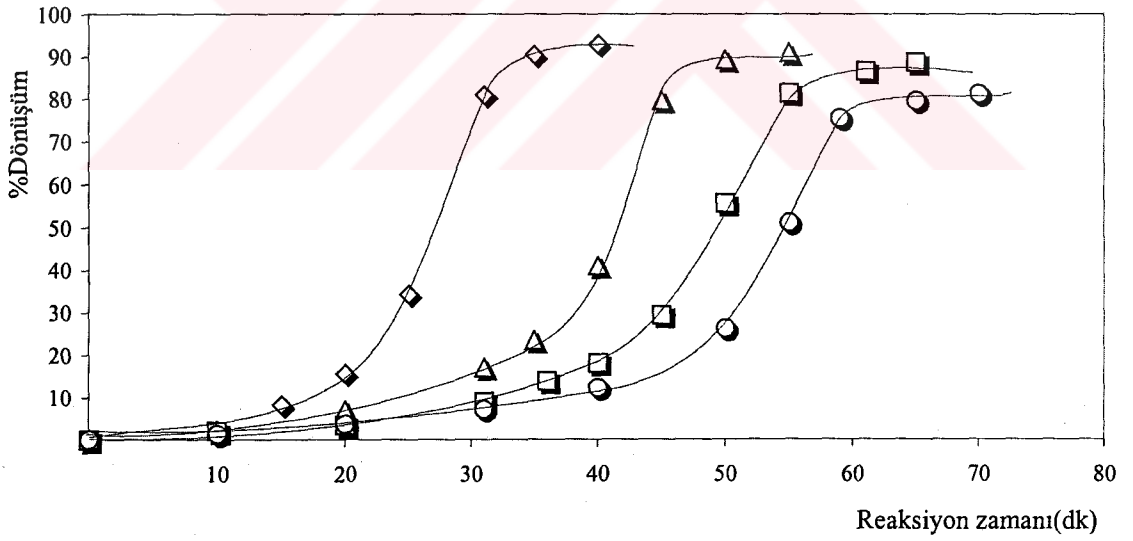


Şekil 3.1.1 NaCl tuzunun miktarının artması ile polimerizasyon kinetiğinin değişimi ;(◇)0 mol NaCl/L su (2) (Δ)  $0.5 \times 10^{-2}$  mol NaCl/L su (3) (□)  $1 \times 10^{-2}$  mol NaCl/L su (4) (○)  $2 \times 10^{-2}$  mol NaCl/L su (5)



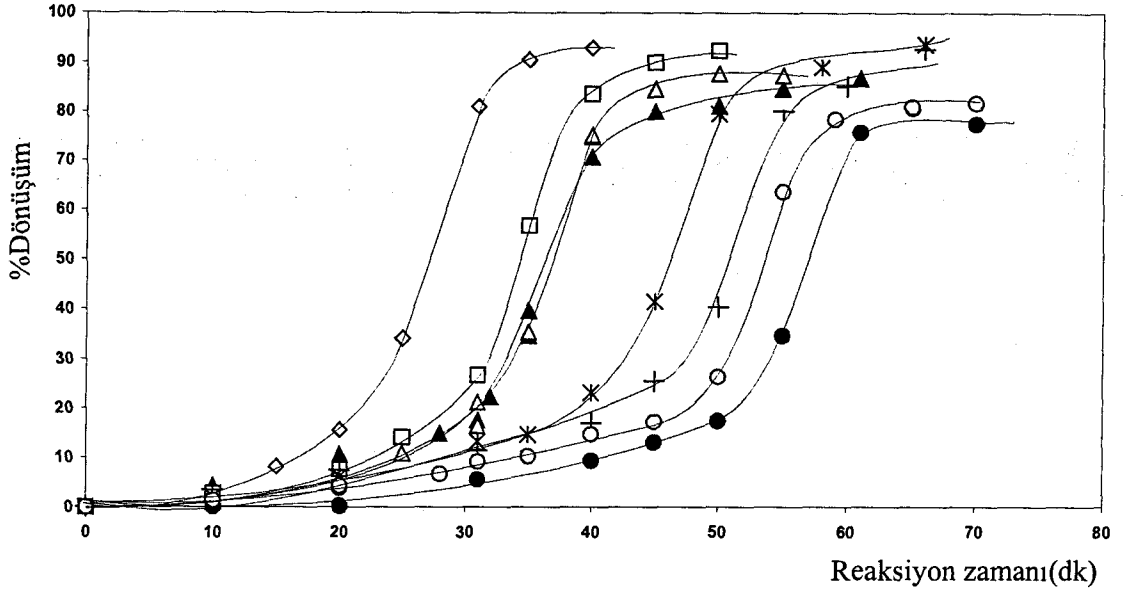


Şekil 3.1.2 NaBr tuzunun miktarının artması ile polimerizasyon kinetiğinin değişimi ;(◇)0 mol NaBr/L su (2) (Δ) 0.5x10<sup>-2</sup> mol NaBr/L su (6) (□) 1x10<sup>-2</sup> mol NaBr/L su (7) (○)2x10<sup>-2</sup> mol NaBr/L su (8)

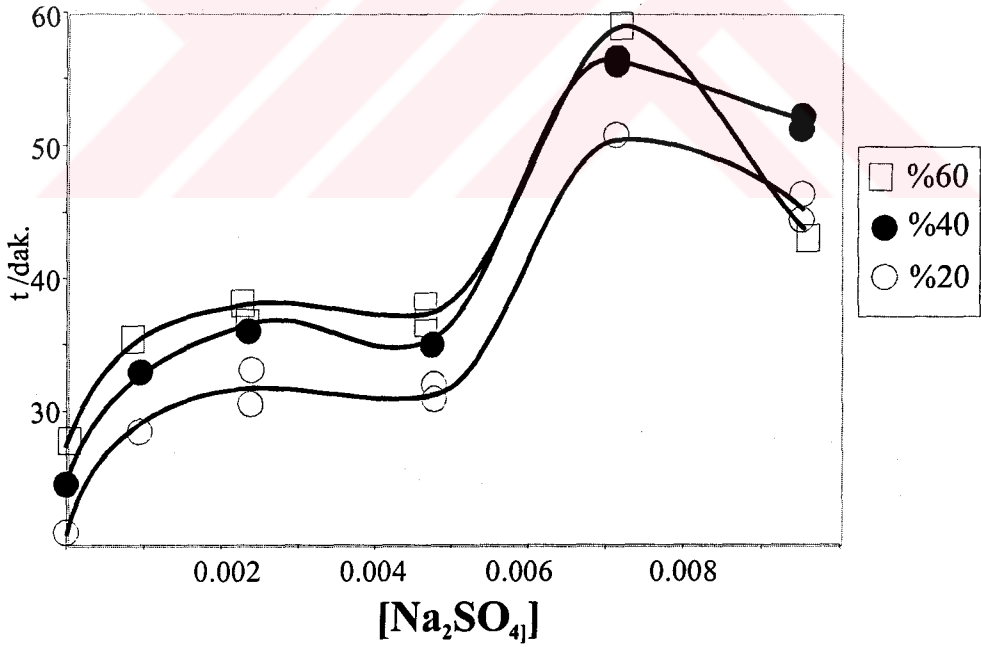


Şekil 3.1.3 LiCl tuzunun miktarının artması ile polimerizasyon kinetiğinin değişimi ;(◇)0 mol LiCl/L su(2), (Δ) 0.5x10<sup>-2</sup> mol LiCl/L su (20), (□) 1x10<sup>-2</sup> mol LiCl/L su (18), (○)2x10<sup>-2</sup> mol LiCl/L su (19).





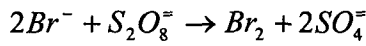
Şekil 3.1.4  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tuzunun miktarının artması ile polimerizasyon kinetiğinin değişimi ;(◇)0 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$  su(2), (□)  $0.1 \times 10^{-2}$  mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$  su (14), (Δ) $0.25 \times 10^{-2}$  mol. $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$  su (10,13), (\*)  $0.3 \times 10^{-2}$  mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$  su (22), (▲) $0.5 \times 10^{-2}$  mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$  su (9,12), (+)  $0.6 \times 10^{-2}$  mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$  su (21), (●)  $0.75 \times 10^{-2}$  mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$  su (15,16), (○) $1 \times 10^{-2}$  mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$  su (11,17)



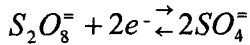
Şekil 3.1.5 Farklı  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonlarında %20, %40, %60 dönüşüme ulaşma zamanları

### 3.1.2 Tuz Cinsi Etkisi

Reaksiyon ortamına tuz ilavesi olayı iki farklı şekilde etkilemektedir. Eklenmiş tuz reaksiyonu herhangi bir şekilde etkilemeyen, yalnızca fiziksel anlamda ortam özelliklerini etkileyen bir tür olarak düşünülebilir. Eklenmiş tuzdan gelen anyon veya katyonlar ortamdaki türlerle bir tür kimyasal etkileşmeye de girebilirler. LiCl ve NaCl reaksiyona herhangi bir etkisi olmayan ama ortamın fiziksel özelliklerini etkileyen türleri verirler. Oysa NaBr in ortama sağladığı Br<sup>-</sup> iyonları S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>=</sup> başlatıcısı ile

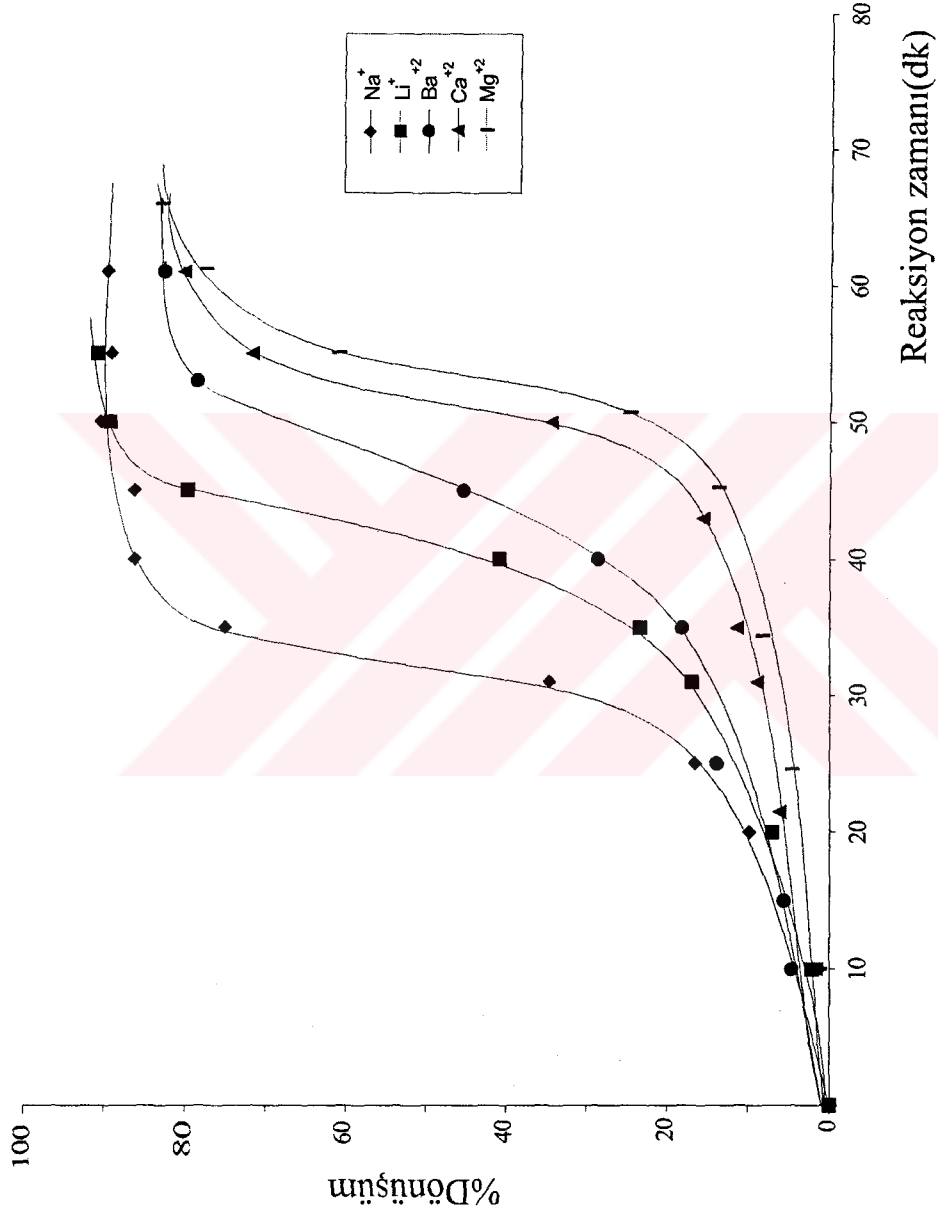


tepkimesini verdikleri için [36], S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>=</sup> başlatıcısını etkinliğini düşürerek reaksiyonun daha fazla gerilemesine neden olmuştur. NaI kullanılarak polimerizasyon reaksiyonu hiç gerçekleştirilememiştir. NaBr ile yapılan reaksiyon sırasında ortamın hafifçe sararması yukarıdaki olayı desteklemektedir. Tuz olarak NaBr kullanıldığında reaksiyon hızının NaCl e göre daha fazla gerilediği açıkça grafiklerden görülmektedir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu artışı ile eklenmesi ile S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>=</sup> iyonları ile SO<sub>4</sub><sup>=</sup> iyonları arasındaki kimyasal bir etkileşmenin reaksiyon hızını değiştirdiği düşünülmüştür (Şekil 3.1.5). Çünkü düşük tuz konsantrasyonlarında reaksiyon hızı düşerken, ortamdaki SO<sub>4</sub><sup>=</sup> konsantrasyonunun artışı ile birlikte S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>=</sup> iyonlarının yan reaksiyonlarla tükenmesi azalmış olabilir. Çünkü S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>=</sup> ile SO<sub>4</sub><sup>=</sup> arasında

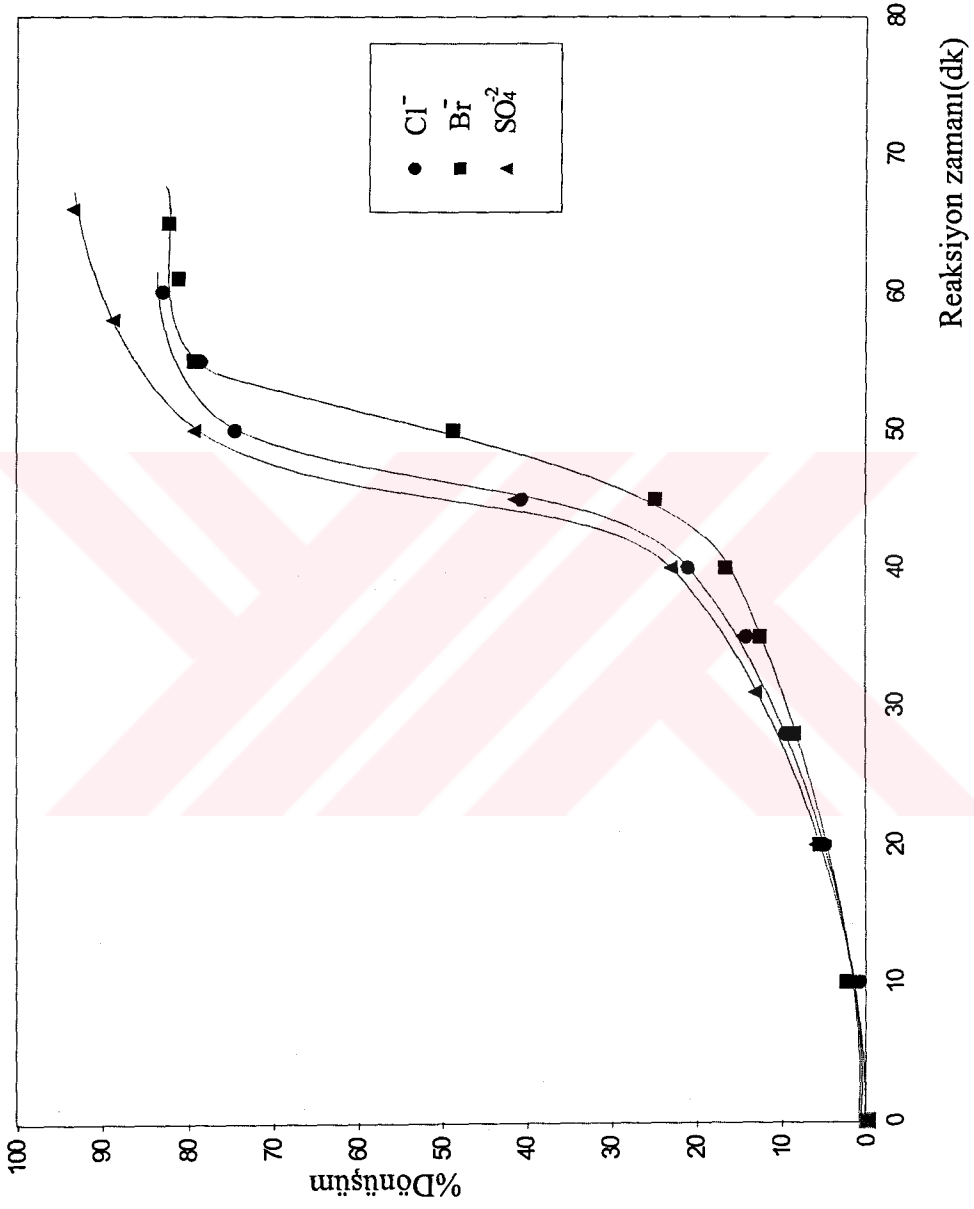


şeklinde bir redoks tepkimesi mümkündür [37]. Ortamda indirgenme tepkimesini karşılayabilecek türler monomerden doğmuş olabilirler.

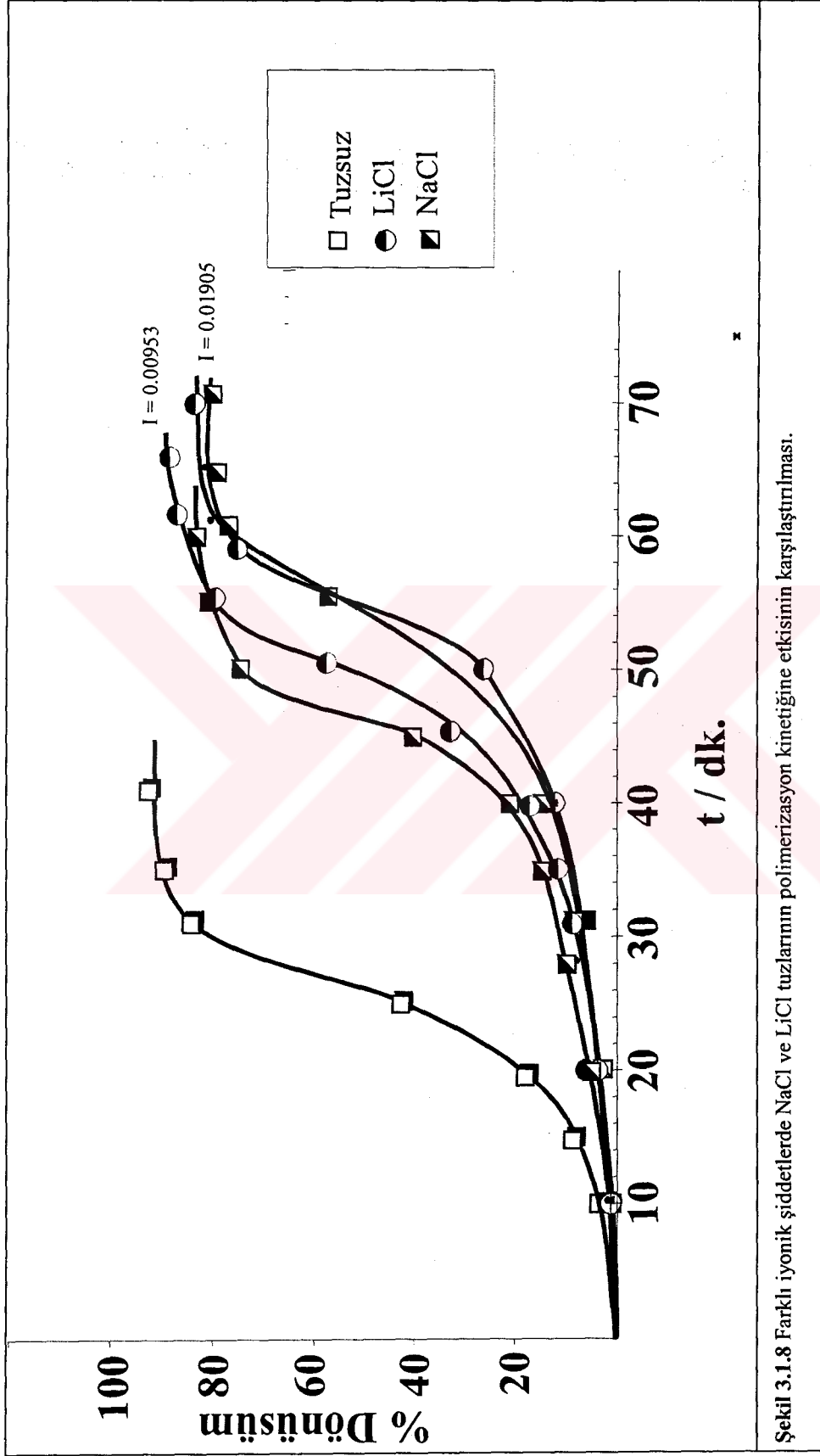
LiCl ve NaCl tuzları ise herhangi bir kimyasal etkileşme vermemesine karşın, reaksiyon hızı LiCl'lü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda daha düşüktür (Şekil 3.1.8). Aynı iyonik şiddetteki CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve BaCl<sub>2</sub> tuzların da reaksiyon hızları üzerine etkileri de birbirinden farklıdır (Şekil 3.1.6). Tüm bu tuzların Stokes yarıçapları [38] ile % 20 dönüşüme ulaşma zamları arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir (Şekil 3.1.9).



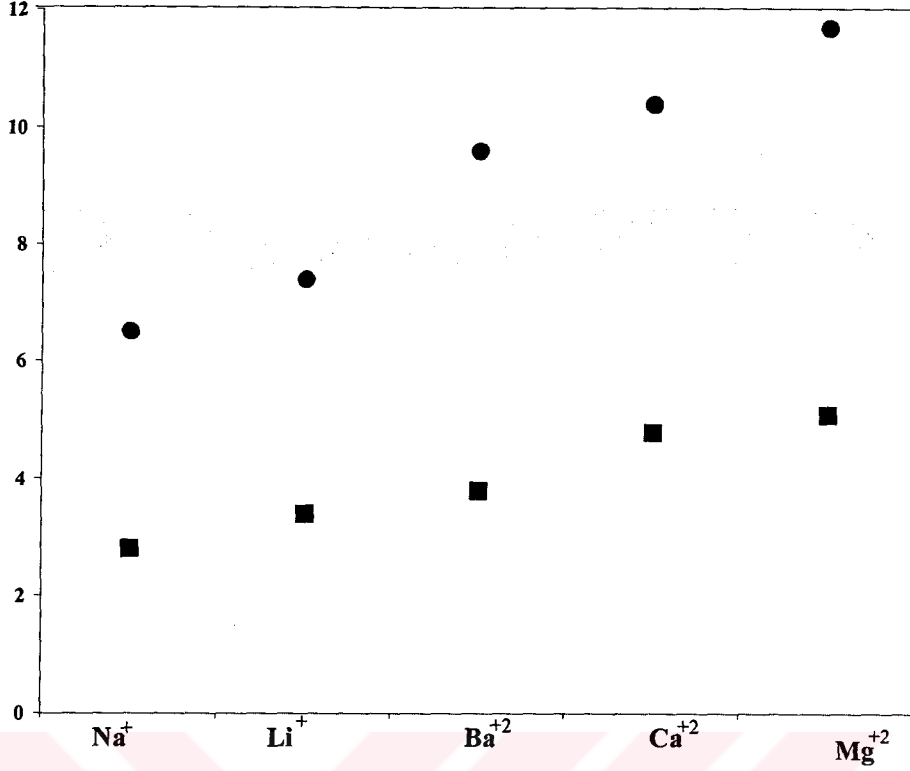
Şekil 3.1.6 Aynı iyonik şiddeti ( $I=0.005$ ) sağlayan ve ortak iyonu  $Cl^-$  olan tuzlar kullanıldığında (3,6,20,23,24,25 No'lu Çalışmalar) katyon cinsinin polimerizasyon kinetiğine etkisi



Şekil 3.1.7 Aynı iyonik şiddeti ( $I=0.01$ ) sağlayan ve ortak iyonu  $\text{Na}^+$  olan tuzlar kullanıldığında (4, 7, 22 No'lu Çalışmalar) anyon cinsinin polimerizasyon kinetiğine etkisi



Şekil 3.1.8 Farklı iyonik şiddetlerde NaCl ve LiCl tuzlarının polimerizasyon kinetiğine etkisinin karşılaştırılması.



Şekil 3.1.9 İyonların Stokes yarıçapı ile % 20' lik dönüşüme ulaşma zamanları arasındaki ilişki ,(●);Stokes Yarıçapı Sayısı, (■);% 20'lik dönüşüme ulaşma zamanı.

### 3.2 Molekül Ağırlıkları

Mol tartıları hesaplanırken iki farklı yöntemden, GPC ve Vizkozite ölçümlerinden yararlanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Vizkozite ölçümlerinde polimerler kullanılmadan önce 5 kez bidestile su ile yıkanmıştır. GPC ile yapılan ölçümlerde ise herhangi bir yıkama işlemi uygulanmamıştır. Genel anlamda iki yöntemle elde edilmiş mol tartılarına bakıldığında birkaç istisna dışında birbiri ile uyum içindedirler.

#### 3.2.1 Tuz Miktarının Etkisi

Yıkanmış polimer örnekler dikkate alındığında tuz miktarının artışı  $M_v$  değerlerinin düşmesine neden olmuştur (Tablo 3.2.1). Bunun nedeni tuz konsantrasyonu artışı ile su fazında çözünmüş monomer konsantrasyonunun azalmasından kaynakla-

nır. Çünkü monomer konsantrasyonunun azalması ortamda oluşan ilk parçacıkların sayısının daha az olmasına neden olur. Bu parçacık başına düşen radikal konsantrasyonunun artması anlamına gelecektir ve boncuklar içinde sonlanma tepkimelerinin daha hızlı ilerlemesine neden olacaktır.

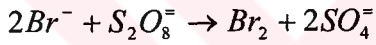
**Tablo 3.2.1** Aynı cins tuzların kullanıldığı çalışmalarda, iyonik şiddetin molekül ağırlıklarına etkisi

Tuz	Ç.NO	İyonik Şiddet	$M_v \times 10^{-3}$ ( $g\text{mol}^{-1}$ )	$M_w \times 10^{-3}$ ( $g\text{mol}^{-1}$ )	$M_n \times 10^{-3}$ ( $g\text{mol}^{-1}$ )	$M_w/M_n$
	1	0	571	736	327	2.25
	2	0	565	826	493	1.68
NaCl	3	0.005	550	798	401	1.99
	4	0.010	527	853	482	1.78
	5	0.020	495	684	264	2.59
NaBr	6	0.005	374	707	332	2.13
	7	0.010	369	804	415	1.94
	8	0.020	336	602	260	2.31
LiCl	20	0.005	353	786	398	1.97
	18	0.010	380	789	385	2.05
	19	0.020	328	605	229	2.65
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14	0.003	514	657	341	1.93
	10	0.007	389	696	285	2.45
	13	0.007	387	772	378	2.04
	22	0.010	463	788	357	2.21
	12	0.015	396	717	282	2.54
	9	0.015	471	747	332	2.25
	21	0.018	369	726	390	1.86
	15	0.022	356	715	356	2.01
	16	0.022	361	683	281	2.43
	11	0.030	285	661	286	2.31
17	0.030	289	616	217	2.84	

### 3.2.2 Tuz Cinsi Etkisi

Reaksiyona herhangi bir şekilde katılmayan aynı konsantrasyondaki NaCl ile LiCl ün ürünün mol tartısını nasıl etkilediğine bakılırsa, daha büyük Stokes yarıçaplarına sahip Li<sup>+</sup> içeren LiCl ün mol tartısını daha fazla düşürdüğü görülmektedir. İyonun Stokes yarıçapının fazla olması, boncuk yüzeyi civarında yer alan iyonları hantallaştıracak, boncuk içine diffüzlenecek monomerler için bir tip sterik engel oluşturacaktır. Bu boncuk içindeki R<sub>p</sub>/R<sub>t</sub> oranının düşmesine, dolayısıyla polimer mol tartısının azalmasına neden olmuştur. İyonun değerliğinin artması Stokes yarıçapını arttıracığından, ve iyonlar daha fazla boncuk yüzeyi civarında olacaklarından, bu iyonların ortamda bulunması daha fazla mol tartısı düşmesine neden olmuşlardır.

NaCl ve NaBr kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların reaksiyon hızlarının düşmesi



reaksiyonu sonucu ilk parçacıkların oluşması sonucu başlatıcı radikal konsantrasyonunun azalmasına bağlanmıştı. Aynı reaksiyon sonucu oluşmuş apolar Br<sub>2</sub> apolar karakteri yüksek monomerle şişmiş polimer boncukların fazını tercih edebilir. Bağ ayrışma enerjisi 46 kcal mol<sup>-1</sup> [39] olan Br<sub>2</sub> bu fazda kolayca radikaller üreterek sonlanma tepkimelerinin fazla olmasına neden olabilir. Bunun, deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu ve Br<sup>-</sup> konsantrasyonunun artışının mol tartısını beklenenden fazla düşürdüğü görülmektedir ( Tablo 3.2.2).



**Tablo 3.2.2** Ortamın iyonik şiddeti aynı olan çalışmalarda, tuz cinsinin molekül ağırlıklarına etkisi

İyonik Şiddet	Tuz (Ç.NO)	$M_v \times 10^{-3} \text{ (gmol}^{-1}\text{)}$	$M_w \times 10^{-3} \text{ (gmol}^{-1}\text{)}$	$M_n \times 10^{-3} \text{ (gmol}^{-1}\text{)}$
0.005	NaCl (3)	550	798	401
	LiCl(20)	380	786	398
	CaCl <sub>2</sub> (23)	458	643	275
	MgCl <sub>2</sub> (24)	416	675	326
	BaCl <sub>2</sub> (25)	371	716	295
0.005	NaCl (3)	550	798	401
	NaBr (6)	374	707	332
0.01	NaCl (4)	526	853	482
	NaBr. (7)	353	789	385
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (22)	463	788	357
0.02	LiCl (19)	328	605	229
	NaCl (5)	495	683	264

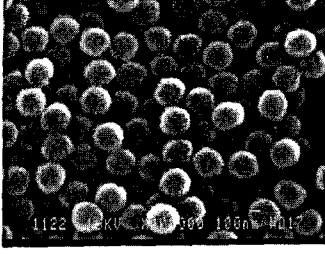
### 3.3 Boncuk Boyutları

Oligomerik zincir radikallerinin çözünürlüğü ilk parçacık sayısını belirler. İlk parçacık sayısını ve polimerizasyon hızını ise, reaktöre konan monomer miktarı değil suda çözülmüş monomer miktarı belirler. D. Zou ve arkadaşlarının laboratuvarında yaptıkları denemelerde monomerin sudaki çözünürlüğü azaldıkça, son parçacık boyutunun arttığı görülmüştür [22]. Tuz bu etkiyi sağlayan bir tür olarak düşünülebilir. Elde edilen çalışma sonuçları bu beklentiyi doğrulamıştır.

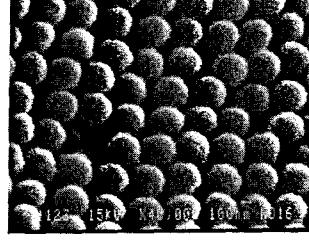
#### 3.3.1 Tuz Miktarının Etkisi

Yukarıda belirtildiği gibi tuzun ilk parçacıkların sayısını azaltması, tuzun konsantrasyonunun artması orantılı olacaktır. Bunun anlamı düşük yüzey yüklü parçacıklar demektir. Bu parçacıklar kararlı kalamayarak kararlı kalabilecek sayıda parçacığın bir araya gelerek daha büyük parçacıkların meydana gelmesine neden olacaktır. Ayrıca ortama eklenen tuz eşitlik (1.47) göre elektriksel çift tabakayı inceleteceğinden, boncukların agglomera olmadan ortamda bulunabilmeleri için daha yük-

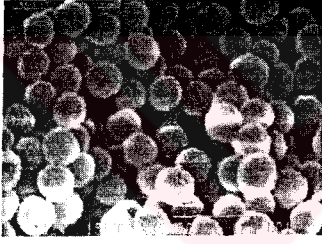
sek yüzey yüküne sahip olmaları gerekecektir. Bu beklenen sonuçlar Tablo 3.3.1 açıkça görülmektedir. Tuz konsantrasyonu yeterince yüksekse, yüksek yüzey yüküne rağmen bile agglomeratlaşacaklardır ki bu SEM fotoğraflarından açıkça görülmektedir ( Şekil 3.1.10 ). Çalışmalarda elde edilmiş boncuklar monodisperstir.



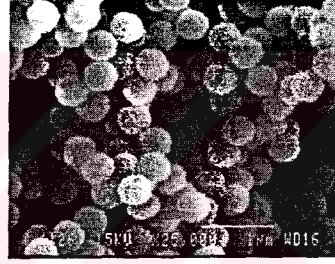
(2)



(3)



(4)



(5)

Şekil 3.1.10 Artan tuz konsantrasyonu ile birlikte aglomerasyonun artması (2): 0 mol NaCl/L su (3)  $0.5 \times 10^{-2}$  mol NaCl/L su, (4)  $1 \times 10^{-2}$  mol NaCl/L su, (5)  $2 \times 10^{-2}$  mol NaCl/L su

**Tablo 3.3.1 Aynı cins tuz kullanıldığında, iyonik şiddetin boncuk boyutuna etkisi**

Tuz	Ç.NO	İyonik Şiddet	R(nm)	Yüzey Yükü ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
	1	0	****	****
	2	0	$234 \pm 5$	$0.73 \pm 0,05$
	3	0.005	$278 \pm 5$	$0.89 \pm 0,05$
NaCl	4	0.010	$423 \pm 14$	$1.42 \pm 0,14$
	5	0.020	$465 \pm 16$	$1.66 \pm 0,17$
	6	0.005	$277 \pm 6$	$1.31 \pm 0,08$
NaBr	7	0.010	$418 \pm 16$	$2.00 \pm 0,23$
	8	0.020	$473 \pm 12$	$2.49 \pm 0,19$
	20	0.005	$386 \pm 6$	$3.59 \pm 0,17$
LiCl	18	0.010	$406 \pm 12$	$4.06 \pm 0,36$
	19	0.020	$495 \pm 10$	$5.34 \pm 0,32$
	14	0,003	$372 \pm 4$	$2.56 \pm 0,08$
	10	0,007	$393 \pm 4$	$3.57 \pm 0,11$
	13	0,007	****	****
	22	0,010	$432 \pm 10$	$3.30 \pm 0,23$
	12	0,015	$421 \pm 9$	$3.76 \pm 0,24$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9	0,015	$499 \pm 10$	$1.87 \pm 0,11$
	21	0,018	$466 \pm 12$	$4.46 \pm 0,34$
	15	0,022	$488 \pm 6$	$4.85 \pm 0,18$
	16	0,022	****	****
	11	0,030	$481 \pm 6$	$5.97 \pm 0,22$
	17	0,030	****	****

### 3.3.1 Tuz Cinsinin Etkisi

Elde edilmiş olan boncuk boyutları ile ortamda bulunan tuzdan gelen katyonun Stokes yarıçapı ilişkisine bakılacak olursa, doğrusal bir ilişki olduğu görülür. İlişki yalnızca BaCl<sub>2</sub> tuzunun bulunduğu ortamda sapma göstermiştir. Bu da Ba<sup>++</sup> iyonlarının boncukların yüzey yükünü oluşturan polimer-SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ile kimyasal bağ yapacak kadar büyük etkileşmelerle yüzey yükünün daha fazla düşmesine olduğu düşünülebilir. Ayrıca ortamdaki konsantrasyonu tuz ile karşılaştırılacak olursa konsantrasyonu düşük olan, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>=</sup> in yan reaksiyonlarıyla ortaya çıkmış SO<sub>4</sub><sup>=</sup> iyonları ile tepkimeye

girerek, ortamdaki tuz konsantrasyonunu azalttığı düşünülebilir. Bu iki etki boncuk boyutunun beklenenden daha fazla olmasına neden olmuştur.

NaCl ve NaBr'li ortamlarda hazırlanmış boncuk çaplarına bakılırsa, Br<sup>-</sup> iyonunun kimyasal yapısına bağlı olarak kinetik çalışmalarda ve molekül ağırlığında gösterdiği etkiyi boncuk boyutları üzerinde göstermediği görülmektedir. Bu nedenle NaBr'ün boncuk boyutlarına etkisi tuz etkisi sınırlı kaldığı söylenebilir.

**Tablo 3.3.2** Ortamın iyonik şiddeti aynı olduğunda, tuz cinsinin boncuk boyutuna etkisi

İyonik Şiddet	Tuz	Katyonun Stokes Yarıçapı (pm)	R(nm)
0.005	NaCl (3)	6.5	278 ± 5
	LiCl (20)	7.4	386 ± 6
	BaCl <sub>2</sub> (25)	9.6	538 ± 21
	CaCl <sub>2</sub> (23)	10.4	524 ± 19
	MgCl <sub>2</sub> (24)	11.7	584 ± 14
0.005	NaCl (3)	6.5	278 ± 5
	NaBr (6)	6.5	277 ± 6
0.01	NaCl (4)	6.5	423 ± 14
	NaBr. (7)	6.5	418 ± 16
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (22)	6.5	432 ± 9
0.02	NaCl (5)	6.5	465 ± 16
	LiCl (19)	7.4	495 ± 10

### 3.4 Genel Değerlendirme

Polimerizasyon ortamına tuz ilavesi ile ortamın özellikleri değiştirilmiş ve bu olayın polimerizasyon kinetiği, elde edilen polimerin ortalama molekül ağırlıkları ve boncuk boyutları üzerine etkileri incelenmiştir.

İlave edilen tuzla birlikte polimerizasyon hızı azalmış, özellikle monomerin çözünürlüğüne bağlı olarak ilk parçacıkların oluştuğu, Zaman- Dönüşüm eğrilerinin birinci bölgesinde uzamalar meydana gelmiştir. Bu yavaşlama, tuz konsantrasyonu ve özellikle anyonları aynı olan tuzların katyonlarının Stokes yarıçapları ile artması

sonucunda daha da büyümüşür. Bununla birlikte polimerizasyon kinetiğinde ,inert olmayan tuzların kimyasal etkileşimlerle farklılıklar ortaya çıkardığı da gözlenmiştir. NaBr ortamdaki  $S_2O_8^{=}$  ile tepkimeye girerek başlatıcı etkinliğini azaltmış ve benzer özellikteki NaCl e göre daha fazla reaksiyon hızını düşürmüştür.  $Na_2SO_4$  tuzu ise bazı konsantrasyonlarda başlatıcı etkinliğinin artmasına ve reaksiyonun tekrar hızlanmasına neden olmuştur.

Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları tuzdan kısmen arındırılmış numunelerin vizkozite ortalaması molekül ağırlığı alınarak değerlendirilmiştir. Buna göre tuz konsantrasyonu arttıkça polimerlerin molekül ağırlıkları azalmıştır. Aynı iyonik şiddeti sağlayan farklı tuzların etkilerine bakıldığında yine inert tuzların katyonlarının Stokes yarıçapı ile molekül ağırlığı arasında bir ilişki olduğu bulunmuştur. Buna göre Stokes yarıçapı arttıkça molekül ağırlıkları daha çok düşmüştür. NaBr tuzu için başlatıcı etkinliğini azaltması nedeniyle daha yüksek molekül ağırlığı beklenirken daha düşük değerler bulunmuştur. Bunun nedeni  $S_2O_8^{=}$  reaksiyonu ile ortaya çıkan  $Br_2$  nin polimer parçacığı içine diffüzenerek, bir radikal gibi davranabilmesi olabilir.

Polimer boncuklarının SEM fotoğrafları incelendiğinde tuz konsantrasyonu arttıkça lateksin kararlılığının azalarak daha kolay agglomera olduğu görülmüştür. Boncuk boyutları tuz konsantrasyonu arttıkça büyümüş ve inert tuzlar için Stokes yarıçapı ile benzer ilişkiler bulunmuştur. Katyonların Stokes yarıçapı arttıkça boncuk boyutu büyümüştür. Bununla birlikte  $BaCl_2$  tuzu bu ilişkiden sapma göstermiş ve beklenenden daha büyük boncuklar elde edilmiştir, bunun nedeni  $Ba^+$  iyonunun, parçacıkların yüzeylerinde bulunan  $SO_4^-$  iyonları ile etkileşime girerek yüzey yükünü azaltması ve parçacıkların kararlı hale gelebilmek için birleşerek büyümeleridir

Tuz konsantrasyonu istenen özellikte polimer eldesi için kontrol edilebilir bir parametredir. Herhangi bir kimyasal etkileşime girmedikleri sürece, ortamdaki iyonların polimerizasyon ve polimerik ürün üzerine etkileri Stokes yarıçaplarına bakılarak tahmin edilebilir. Bu çalışma istenen özellikte polimer yapmak için tuzların kullanılabileceğini ve polimerizasyonu için, iyonik şiddet kadar iyon türlerinin de önemli olduğunu göstermiştir.

#### 4. KAYNAKLAR

- [1] Tsuruta T., Editör Mustafaev M. Polimer Kimyası, 24. Baskı, Seç Yayın Dağıtım, 8-9, 2001
- [2] Deriss M., Vidovska D., Bulk-Emulsion Polymerization of Styrene, Lund University, s:3, 2002.
- [3] Sarkar S., Adhakari M.S., Banerjee M., Konar R.S., "Thermal Decomposition of Potassium Persulfate in Aqueous Solution" Journ. of Appl. Polymer Scien., 35, 1441-1458, 1988.
- [4] Bruyn H., Gilert R., "Induced Decomposition of Persulfate by Vinyl Acetate" Journal of Polymer, 2003.
- [5] Stevens M.P., Polymer Chemistry An Introduction, 4th Edition, Copyright Oxford University, New York 1999.
- [6] Vanderhoff J.W., "Mechanism of Emulsion Polymerization", J. Polym. Sci. Polym. Symp., 72, 161, 1985
- [7] Lovel P.A., El-Asser M.S., Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, 4<sup>th</sup>, John Wiley & Sons Press, 1997.
- [8] Fitch R.M., "The Homogeneous Nucleation of Polymer Colloids" Br. Polym. J., 5, 467-483, 1973.
- [9] Song Z., Poehlein G. W., "Particle Nucleation in Emulsifier-Free Aqueous-Phase Polymerization: Stage 1", J. Colloid and Interface Sci., V128(2), 486-500, 1989
- [10] Song Z., Poehlein G. W., "Particle Formation in Emulsifier-Free Aqueous-Phase Polymerization of Styrene", J. Colloid and Interface Sci., V128(2), 501-510, 1989
- [11] Song Z., Poehlein G. W. "Kinetics of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Styrene" J. Polym. Sci.: Part A of Polymer Chem., V 28, 2359-2392, 1990.
- [12] Arai M., Arai K., Saito S., "Polymer Particle Formation in Soapless Emulsion Polymerization" J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 3655, 1979

- [13] Goodall A.R., Wilkinson M.C., Hearn J., "Mechanism of Emulsion Polymerization of Styrene in Soap-Free Systems" J. Polym. Sci., Polym.Chem. Ed., 15, 2193-2218, 1977
- [14] Dougherty P.E., "The Scope Dynamic Model for Emulsion Polymerization I.Theory" J.of Applied Polym. Sci.,32,3051-3078,1986.
- [15] Smith W.V. ve Ewart R.H., " Kinetics of Emulsion Polymerization" J. Chem. Phys.,16, 592, 1948.
- [16] Van Den Hul H.J., Vanderhoff J.W., J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 37, 161-182, 1971.
- [17] Bataille P.,Almassi M.,Inoue M., "Emulsifier-Free Emulsion Polymerization N-Butyl Methacrylate" J.of Appl. Polym. Sci.,Vol.67,1711-1729,1998.
- [18] Aslamazova T.R. "Emulsifier-Free Latexes and Polymers On Their Base",Progress in Organic Coating,25,109-167,1995.
- [19] Ottewill R.W., "Stability and Unstability in Dispers Systems" Journal of Colloid and Interface Sciences, V58(2), 357-373, 1977
- [20] Hunter R.J. Introduction to Modern Colloid Science, 6<sup>th</sup> Edition, Copyright Oxford University,New York ,1992.
- [21] Goodall A.R., Hearn, J.Polym.Sci.Vol:1019-1037,1979.
- [22] Zou D., Aklonis J. J., Salovey R."Model Filled Polymers XI.synthesis of Monodisperse Crosslinked Polymetacrylonitrile Beads", J. of Poly. Sci: Part A: Polymer Chemistry, Vol:30, 2443-2449, 1992
- [23] Zou. D., Derlich V., Gandhi K., Park M., Sun L., Kriz D., Lee Y.D., Kim G., Aklonis J. J., Salovey R., "Model Filled Polymers I.Synthesis of Crosslinked Monodisperse Polystyrene Beads" J. of Poly. Scie: Part A: Polymer Chemistry, V:28, 1909-1921, 1990
- [24] Zou. D., MA S., Guan R., Park M., Sun L., Aklonis J. J., Salovey R., "Model Filled Polymers V.Synthesis of Crosslinked Monodisperse Poymethacrylate Beads" J. of Poly. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, V:30, 137-144, 1992
- [25] Said M.F.Z., "A Reinvestigation of Electrolyte Effects in the Emulsion Polymerisation of Styrene", Poly. International, 35,379-387,1994.
- [26] Homola A.M., Inoue M.,Robertson A.A., "Experiments with Soap-Free Polymerization of Styrene in the Presence Alcohols", J. of Appl. Poly.Sci.,19,3077-3086, 1975.



- [27] Midmore B.R., Hunter R.J., "The Effect of Electrolyte Concentration and Co-ion type  $\zeta$ -Potential of Polystyrene Latices" J. of Colloid and Interface Sci., 122, No:2, 1988.
- [28] Tanrısever T., Okay O., Sönmezoğlu İ., "Kinetics of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate" J. of Applied Poly. Sci., 61, 485-493, 1996.
- [29] Aslamazova T., Bogdanova S., "Polymer-Monomer and Polymer-Polymer Interactions and Their Effect on the Stability of Emulsifier-Free Acrylate Latexes" Colloids and Surface, 104, 147-155, 1995.
- [30] Rodriguez A.M., Cabrerizo-Vilchez M.A., Hidalgo-Alvarez R., "Surface Characterization of Latex with Different Interfacial Properties" Colloids and Surface, 108, 263-271, 1996.
- [31] Zhang M., Weng Z., Huang Z., Pan Z., "Effects of Monomer Polarity on MMA/BA/NaMA Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization" Eur. Polym. J. Vol. 34, No:9, 1243-1247, 1998.
- [32] Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K., "Organik Solvents, Physical Properties and Method of Purification", 4th Edition, A Wiley-Interscience Publication, 1986.
- [33] Tanrısever T., "Metil Metakrilatın Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu", Doktor Tezi, Yıldız Teknik Ü. Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 1996.
- [34] Hearn J., Wilkinson, Goodall A.R., Chainey M. " Kinetics of the Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Styrene :-The Post Nucleation Stage " J.of Polym. Sci.: Polym. Chem. Edition, 23, 1869-1883, 1995.
- [35] Tamai H., Fujii A., Suzawa T. "Some Colloidal Considerations on the Surface Characteristics of Various Emulsifier-Free Polymer Latices" J. of Colloid and Interface Sci., 116, 37-41, 1987
- [36] Baykurt F., Anorganik Kimya Praktekleri , 2. baskı, İstanbul, 1967
- [37] Cotton and Wilkinson "Advanced Inorganic Chemistry", 5th Edition, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1988
- [38] Marcus Y., "Ion Properties" Copyright by Marcel Dekker, New York, 1997.
- [39] Fessenden R.J., Fessenden J.S., Çeviri Edt. Uyar T., Organik Kimya, 4. baskı, Güneş Kitabevi, Ankara, 1992.



## ÖZET

### EMÜLGATÖRSÜZ EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU KİNETİĞİ VE POLİMERİK ÜRÜNÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TUZ ETKİSİ

Seda CAN

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER)

Balıkesir, 2003.

Metil metakrilatın (MMA) emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, 75 °C de, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> başlatıcısı kullanılarak ve ortama çeşitli tuzlar (NaCl, NaBr, LiCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>) ilave edilerek gerçekleştirilmiş ve polimerizasyon kinetiği, polimerin ortalama molekül ağırlıkları ve boncuk boyutu üzerine etkileri araştırılmıştır. Molekül ağırlıkları, Jel geçirgenlik kromatografisi ve vizkozite ölçümleri yapılarak, boncuk boyutları ise SEM fotoğrafları çekilerek belirlenmiştir. Genellikle tuz konsantrasyonu arttıkça polimerizasyon hızı ve molekül ağırlığı azalırken boncuk boyutu büyümüştür. Aynı iyonik şiddeti sağlayan tuzların aynı etkileri oluşturmadığı gözlenmiştir. Aynı konsantrasyonda, herhangi bir kimyasal etkileşime girmeyen tuzların katyonlarının Stokes yarıçapı arttıkça polimerizasyon hızı ve molekül ağırlığı azalırken, boncuk boyutu büyümüştür. Ayrıca kimyasal etkileşimlere sahip diğer tuzların ortaya çıkardığı özel durumlar da incelenmiştir.

**Anahtar Sözcükler :** metilmetakrilat / emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu/  
iyonik şiddet/ elektrolit / tuz etkisi/ Stokes yarıçapı

## **ABSTRACT**

### **THE SALTING EFFECT ON THE KINETIC OF EMULSIFIER-FREE POLYMERIZATION AND ON THE FEATURES OF POLYMERIC PRODUCT**

**Seda CAN**

**Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry**

**(Master Thesis/Supervisor: Yrd.Doç.Dr.Taner TANRISEVER)**

**Balıkesir, Turkey, 2003.**

The emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) was carried out with  $K_2S_2O_8$  as initiator in the presence of salts (NaCl, NaBr, LiCl,  $Na_2SO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ) at 75 °C and investigated the effect of salt on kinetics of polymerization, average molecular weight of polymer and bead size. Average molecular weight of polymer was determined using Gel-permeation chromatography and measuring viscosity, and bead size was determined using scanning electron microscopy. It was found that with increasing concentration of the salt, polymerization rate and average molecular weight of polymer decrease, bead size increase. It was observed that electrolytes having the same ionic strength, have different effects on polymerization and the features of polymer. At the same electrolyte concentration, as increased Stokes radii of cation of salts that not react with another chemicals in polymerization, polymerization rate and average molecular weight of polymer decreased, polymer particle diameter increased. However, special effect of another salts having chemical interaction also was investigated.

**Keywords: methylmethacrylate / emulsifier-free emulsion polymerization/ ionic strength / electrolyte / salting effect / Stokes radii**