

**T.C.
MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI**

KİMYA TEKNOLOJİSİ

POLİMER ELDESİ

Ankara, 2013

- Bu modül, mesleki ve teknik eğitim okul/kurumlarında uygulanan Çerçeve Öğretim Programlarında yer alan yeterlikleri kazandırmaya yönelik olarak öğrencilere rehberlik etmek amacıyla hazırlanmış bireysel öğrenme materyalidir.
- Millî Eğitim Bakanlığınca ücretsiz olarak verilmiştir.
- **PARA İLE SATILMAZ.**

İÇİNDEKİLER

AÇIKLAMALAR	ii
GİRİŞ	1
ÖĞRENME FAALİYETİ -1	3
1. POLİMERİZASYON ÇEŞİTLERİ	3
1.1. Katılma Polimerizasyonu	5
UYGULAMA FAALİYETİ	9
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME	12
ÖĞRENME FAALİYETİ-2	14
2. KONDENZASYON POLİMERİZASYONU	14
2.1. Polimerizasyon Yöntemleri.....	15
2.2. Kütle Polimerizasyonu	16
2.3. Çözelti Polimerizasyonu	18
2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	19
2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	20
UYGULAMA FAALİYETİ	23
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME	26
MODÜL DEĞERLENDİRME	27
CEVAP ANAHTARLARI	28
KAYNAKÇA	29

AÇIKLAMALAR

ALAN	Kimya Teknolojisi
DAL/MESLEK	Lastik Üretimi
MODÜLÜN ADI	Polimer Eldesi
MODÜLÜN TANIMI	Bu modül; gerekli ortam sağlandığında tekniğine uygun olarak çeşitli polimerler üretebilme ile ilgili bilgi ve becerilerin kazandırıldığı bir öğrenme materyalidir.
SÜRE	40/24
ÖN KOŞUL	Polimeri Özelliklerine Göre Sınıflandırma modülünü başarmış olmak
YETERLİK	Çeşitli Polimerler Üretmek
MODÜLÜN AMACI	Genel Amaç Bu modül ile gerekli ortam sağlandığında analiz sonuçlarını değerlendirerek standartlara uygun polimer üretimi yapabileceksiniz. Amaçlar 1. Tekniğine uygun olarak katılma polimerizasyonu ile polimer üretebileceksiniz. 2. Tekniğine uygun olarak kondenzasyon polimerizasyonu ile polimer üretebileceksiniz.
EĞİTİM ÖĞRETİM ORTAMLARI VE DONANIMLARI	Ortam: Temel kimyasal işlemlerini yapmak için gerekli donanım ve tüm donanımın bulunduğu laboratuvar, kütüphane, internet, bireysel öğrenme ortamları vb. Donanım: Atölyede; teknoloji sınıfı, internet, ilkyardım malzemeleri, sabun, personel dolabı, laboratuvar önlüğü, koruyucu malzemeler, lavabo, kâğıt havlu, personel odası, porselen kap, çinko oksit, ısıtıcı, beher, ısıtıcı, baget, kalıp, piset
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME	Modül içinde yer alan her öğrenme faaliyetinden sonra verilen ölçme araçları ile kendinizi değerlendireceksiniz. Öğretmen modül sonunda ölçme aracı (çoktan seçmeli test, doğru-yanlış testi, boşluk doldurma, eşleştirme vb.) kullanarak modül uygulamaları ile kazandığınız bilgi ve becerileri ölçerek sizi değerlendirecektir.

GİRİŞ

Sevgili Öğrenci,

Günlük yaşantımızın her alanında fark etmeden kullandığımız polimerler, plastikler, kauçuklar, lifler, boya ve yapıştırıcıların üretilmesinde temel bileşenlerdir. Günümüzde toplam plastik üretimi, tüm çelik üretiminden daha fazladır. Bu örnek bile bizlere polimer kimyasının önemini açıkça vermektedir.

Günlük yaşantımızda bu kadar sık kullanmamızın nedenlerinden biride çok çeşitli özelliklerde ve amaçlar için polimer üretilmesidir. Isıya dayanıklı, sürtünmeye dayanıklı, asit gibi aşındırıcılara dayanıklı şekilde arttırabileceğimiz özelliklerde polimer elde edilebilir. Bu kadar değişik amaca uygun polimer üretimi de pek tabi ki aynı tür üretim evreleri veya reaksiyonlar kullanılarak gerçekleşmez.

Bu modülü başarı ile tamamladığınızda polimer elde edilmesinde kullanılacak yöntem ve tekniklerle ilgili temel bilgi ve beceriyi kazanmış olacaksınız.

ÖĞRENME FAALİYETİ-1

AMAÇ

Gerekli ortam sağlandığında kuralına ve tekniğine uygun olarak katılma polimerizasyonu ile polimer üretebileceksiniz.

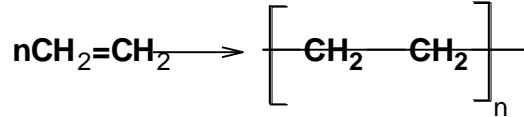
ARAŞTIRMA

- Polimerizasyon çeşitlerini araştırınız?
- Polimerizasyon yöntemleri arasındaki farkları araştırınız?

1. POLİMERİZASYON ÇEŞİTLERİ

Birbirlerine kovalent bağ ile bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere monomer; çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllere polimer denir.

Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşür. Bir polimer molekülünde çok sayıda monomer birimi bulunur. Etilenin polimerleşerek polietilene dönüşümü şemada basitçe gösterilmiştir.



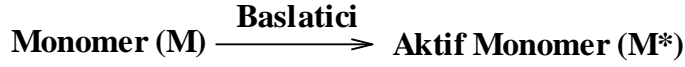
Şema 1.1: Etilenin polietilene polimerizasyonu

Polietilen örneğinde görüldüğü gibi çok sayıda küçük molekülün art arda kimyasal bağlarla bağlanması ile uzun, zincire benzer iri bir molekül oluşmuştur. Bundan dolayı polimer molekülü, polimer zinciri veya makro molekül kavramları birbirleri yerine sıkça kullanılır.

Polimerizasyon oluşumu başlıca üç kısımdan oluşur. Bunlar; **başlama**, **çoğalma** ve **sonlanma** basamaklarıdır.

- Başlama

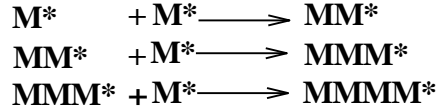
Başlatıcılar monomerin kimyasal yapısını etkileyerek, monomer içinde bulunan atomları başka atomlar ile bağ kuracak hale getirirler. Böylece monomerler uygun kimyasallarla polimerleşecek hale getirilmiş olur.



Şema 1.2: Başlama reaksiyonu

➤ Büyüme

Oluşan aktif monomerler, başka monomerlerle birleşerek iki veya daha fazla monomer zinciri oluştururlar.



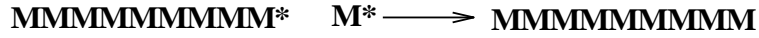
Şema 1.3: Çoğalma



Şema 1.4: Etilen monomerinin çoğalması

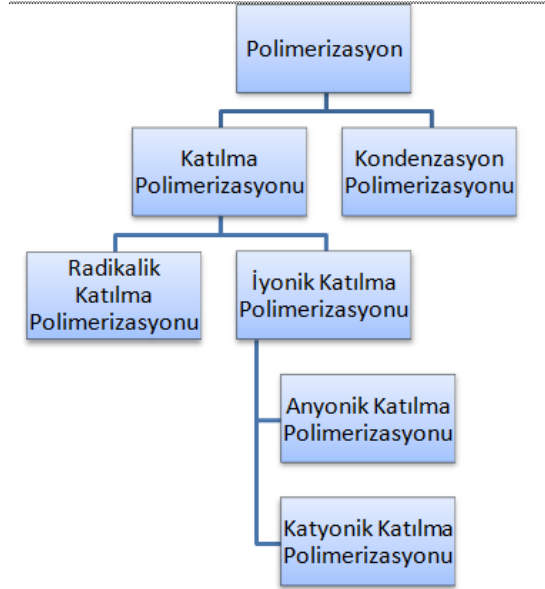
➤ Sonlanma

Monomer zincirinde bulunan aktif uçlar pasifleşerek yapı daha karalı bir hal alır. Böylece polimerleşme tamamlanır.



Şema 1.5: Sonlanma tepkimesi

Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler, mekanizmaları göz önüne alınarak katılma (zincir) ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Katılma polimerizasyonu, zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin radikalik veya iyonik olmasına bağlı olarak radikalik katılma polimerizasyonu ve iyonik katılma polimerizasyonu olmak üzere iki grupta incelenebilir. Ayrıca iyonik katılma polimerizasyonunda aktif merkezin, katyonik veya anyonik olma durumuna göre farklı kategoride yer alır.



Tablo 1.1: Polimerizasyon çeşitleri

1.1. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu için en uygun bileşikler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir ($\text{CH}_2=\text{CHR}$). Çift bağ içeren bu bileşikler π bağlarının özelliği nedeniyle serbest radikalik başlatıcılar ya da iyonik başlatıcılarla kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler.

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif merkezlere art arda ve hızla katılarak zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif merkezle monomer arasındadır. Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimer oluşur, tepkime süresince de ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur.

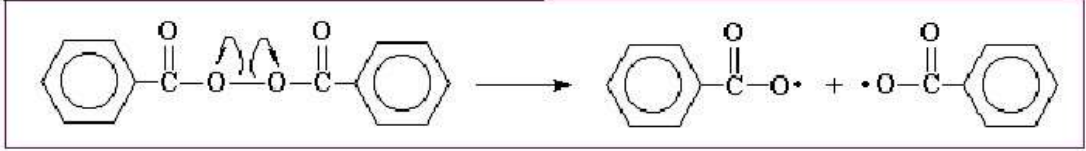
Zincir büyümesi, aktif merkezlerin nötralleşmesine neden olan sonlanma tepkimeleriyle son bulur. Katılma polimerizasyonu, diğer zincir tepkimeleri gibi **başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını** izler. Başlatıcı türünün seçimi monomerin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir. Başlatıcının etkisiyle π -bağı homolitik ya da heterolitik açılmaya uğrayabilir.

- **Başlıca 2 tür katılma polimerizasyonu vardır**
 - Radikalik katılma polimerizasyonu
 - İyonik katılma polimerizasyonu
- **Radikalik katılma polimerizasyonu**

Çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşiklerden faydalanılarak yapılır. Serbest radikaller genellikle katalizör veya başlatıcı denilen maddelerden, bazende ısı, ışın gibi fiziksel etkenlerle karasız maddelerin parçalanması ile oluşur.

Serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa sürede çok sayıda monomer molekülü bu büyüyen zincire katılır. En sonunda iki radikal birbiriyle reaksiyona girerek polimer molekülünü oluştururlar.

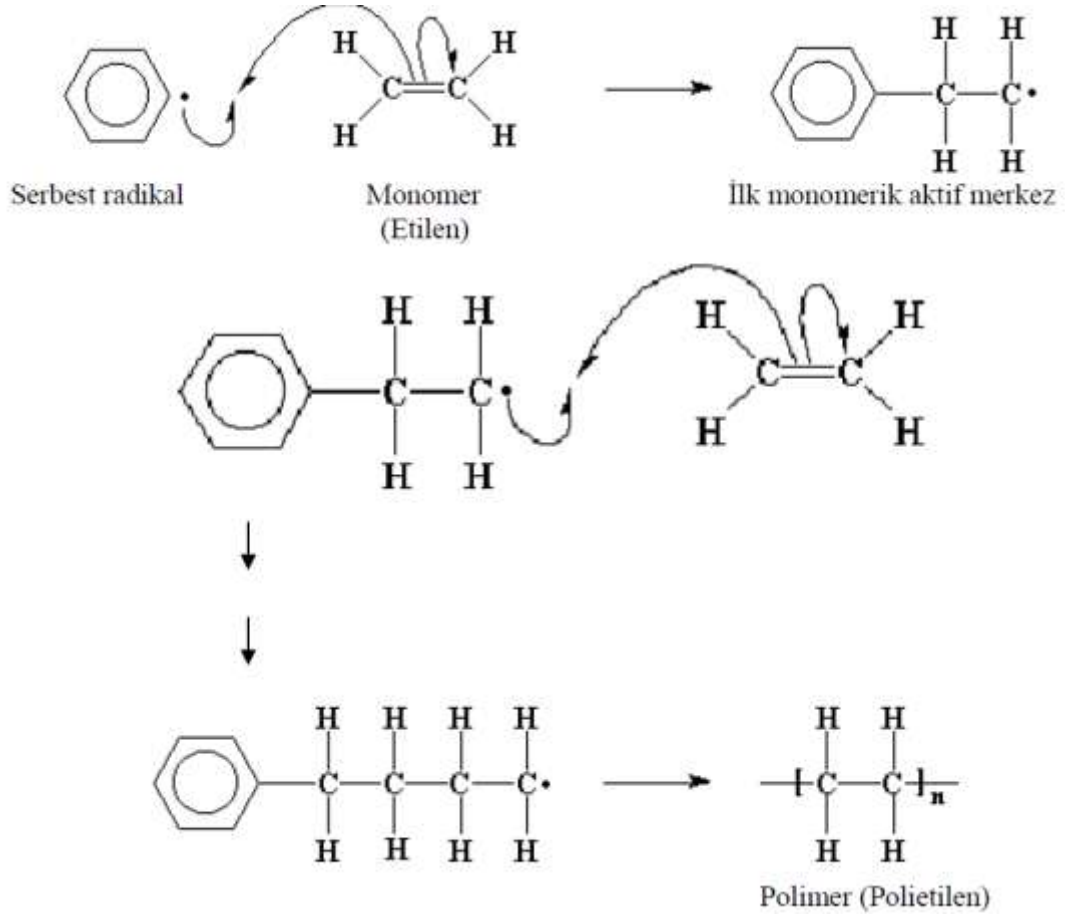
Benzoil peroksit iyi bir başlatıcıdır ve benzen, toluen gibi çözücülerde hazırlanan çözeltiler 70-80⁰ C'de ısıtıldığı zaman aşağıdaki tepkime ile parçalanarak benzoil oksid radikali üretilir.



Şema 1.6: Benzoil peroksitten benzoil oksid radikali oluşumu

Benzoil oksid radikali ortamda akrilonitril gibi bir vinil monomeri bulunduğunda, monomerin π - elektronlarının birisinin üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali meydana getirir. Radikaldeki aktif merkeze yeni bir monomer aynı şekilde bağlanır ve radikalik aktif zincir bu şekilde büyür.

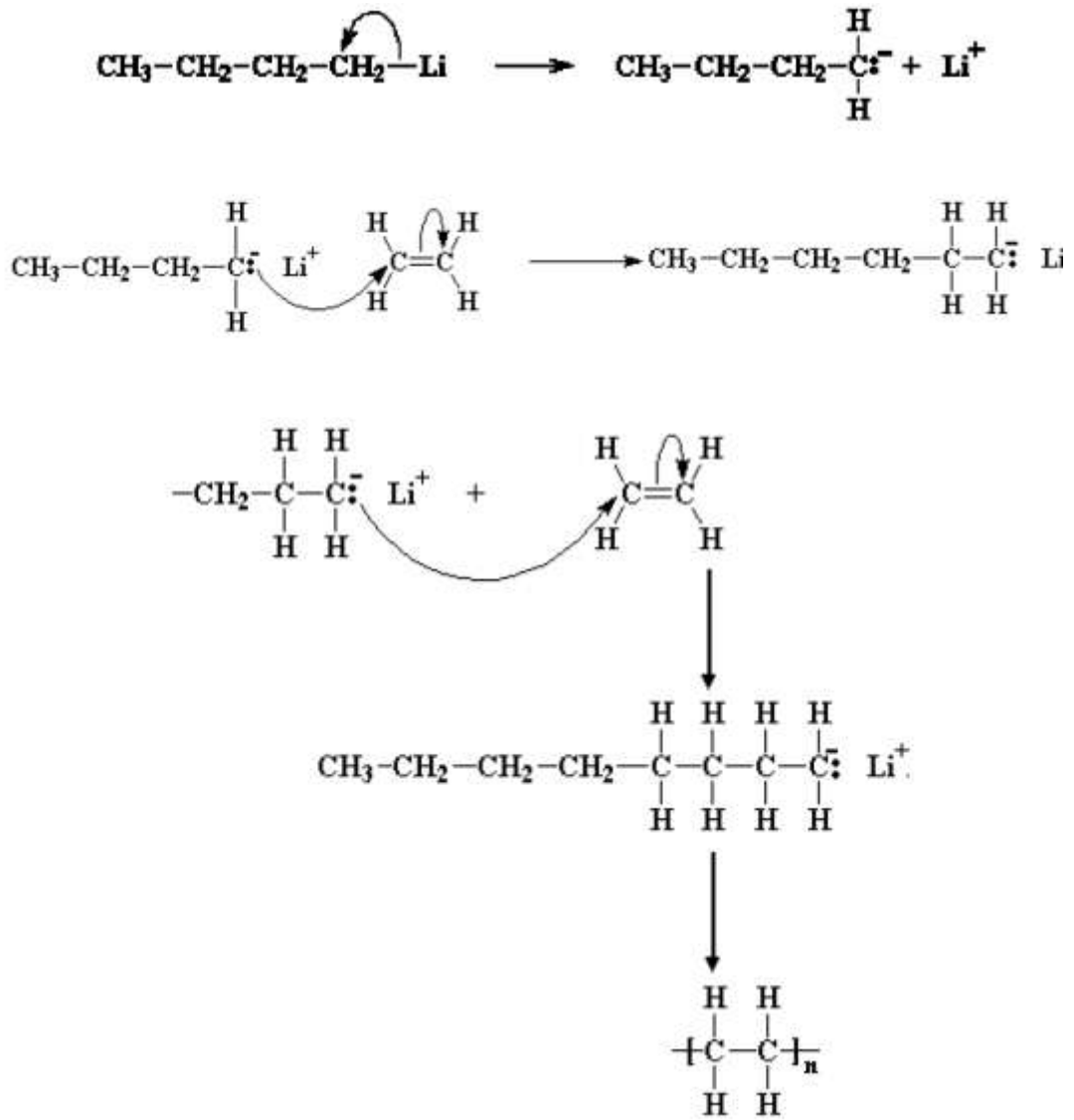
Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri ile aktifliklerini yitirirler.



Şema 1.7: Polietilenin polimerizasyonu

➤ İyonik katılma polimerizasyonu

Radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden gerçekleştirilmesi sonucu oluşur. İyonik katılma polimerizasyonunda zincir büyümesini sağlayan aktif merkez anyon ya da katyon olabilir. Katyonik polimerizasyon da, zincir büyümesinden katyon merkezi sorumludur. Anyonik polimerizasyon da ise zincirler anyonik merkezler üzerinden ilerler. n- bütül lityum genellikle anyonik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılır.






Şema 1.8: Anyonik katılma polimerizasyonu

UYGULAMA FAALİYETİ

Katılma polimerizasyonu ile polimer üretiniz.

Kullanılan araç ve gereçler: Beher, ısıtıcı, baget, kalıp, piset, porselen kap, çinko oksit, ısıtıcı

İşlem Basamakları	Öneriler
<p>➤ Porselen behere 99 g yağ, 1 g ZnO tozu koyarak karıştırınız.</p> 	<p>➤ Laboratuvar önlüğünüzü giyerek çalışma ortamınızı hazırlayınız.</p> <p>➤ İş güvenliği önlemlerinizi alınız.</p> <p>➤ Tartım işlemlerini hassas bir şekilde yapınız.</p>
<p>➤ Karışımı 270-290 °C'ye kadar 3 saat ısıtınız.</p> 	<p>➤ Isıtma süresini polimerleşmenin tamamlanmasına göre artırıp azaltabilirsiniz.</p>
<p>➤ Polimerleşme tamamlandıktan sonra ısıtmayı durdurunuz.</p> 	<p>➤ Polimerleşme tamamlanmadan ısıtmayı durdurmayınız.</p>

<p>➤ Polimerleşmiş yağı oda sıcaklığına kadar soğutunuz.</p> 	<p>➤ Sıcak cisimlerle çalışırken dikkatli olunuz.</p>
<p>➤ Raporunuzu teslim ediniz.</p>	<p>➤ Deney sırasında aldığınız notlardan faydalanınız. ➤ Raporu işlem sırasına göre yazınız. ➤ Raporlarınızı kuralına uygun ve okunaklı olarak yazmaya özen gösteriniz.</p>

KONTROL LİSTESİ

Bu faaliyet kapsamında aşağıda listelenen davranışlardan kazandığınız becerileri **Evet**, kazanamadığınız becerileri **Hayır** kutucuğuna (X) işareti koyarak kendinizi değerlendiriniz.

Değerlendirme Ölçütleri		Evet	Hayır
1.	Porselen behere 99 g yağ, 1 g ZnO tozu koyarak karıştırdınız mı?		
2.	Karışımı 270-290 oC'ye kadar 3 saat ısıttınız mı?		
3.	Polimerleşme tamamlandıktan sonra ısıtmayı durdurdunuz mu?		
4.	Polimerleşmiş yağı oda sıcaklığına kadar soğuttunuz mu?		
5.	Araç gereç ve ortamı temizlediniz mi?		
6.	Raporunuzu yazdınız mı?		

DEĞERLENDİRME

Değerlendirme sonunda “**Hayır**” şeklindeki cevaplarınızı bir daha gözden geçiriniz. Kendinizi yeterli görmüyorsanız öğrenme faaliyetini tekrar ediniz. Bütün cevaplarınız “**Evet**” ise “Ölçme ve Değerlendirme”ye geçiniz.

ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

1. Birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere denir.
2., monomerin kimyasal yapısını etkileyerek monomer içindeki atomların başka atomlar ile bağ kuracak hale getirirler.
3. Aktif monomerin başka monomerler ile birleşerek monomer zinciri oluşturmaya denir.
4. Monomer zincirinde bulunan aktif uçların pasifleşerek yapının daha kararlı bir hal almasına denir.

Aşağıdaki cümlelerin başında boş bırakılan parantezlere, cümlelerde verilen bilgiler doğru ise D, yanlış ise Y yazınız.

5. (...) Başlıca iki tür polimerizasyon yöntemi vardır.
6. (...) Kondenzasyon polimerizasyonu iyonik ve radikalik kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere iki çeşittir.
7. (...) Katılma polimerizasyonu için en uygun bileşikler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir.
8. (...) Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri ile aktifliklerini yitirirler.

Aşağıdaki soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

9. Katılma polimerizasyonunda ilk oluşan dimere aktif monomer katılması ile oluşan bileşik hangisidir?

- A)Aktif monomer
- B)Tetramer
- C)Dimer
- D)Trimer

- 10.Aşağıdakilerden hangisi polimerizasyon basamaklarından değildir?

- A)Büyüme
- B)Başlama
- C)Uzama
- D)Sonlanma

- 11.Polimerizasyonun ilk anlarından itibaren ortamda yalnızca yüksek mol kütleli polimer ve aktif monomer bulunursa bu tip polimerizasyonlara katılma polimerizasyonu denir. Buna göre aşağıdaki örneklerden hangisi katılma polimerizasyonu olamaz?

- A)MMM*+MMM*
- B)MM*+M*
- C)MMM*+M*
- D)MMMM*+M*

12. Hangi seçenekte verilen polimerizasyon çeşidi bir katılma polimerizasyon çeşidi değildir?

- A) Radikalik katılma
- B) Anyonik katılma
- C) Katyonik katılma
- D) Nötral katılma

DEĞERLENDİRME

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru ise bir sonraki öğrenme faaliyetine geçiniz.

ÖĞRENME FAALİYETİ-2

AMAÇ

Gerekli ortam sağlandığında kuralına ve tekniğine uygun olarak kondenzasyon polimerizasyonu ile polimer üretebileceksiniz.

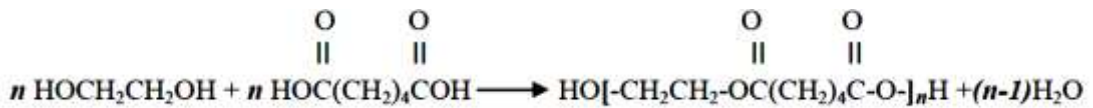
ARAŞTIRMA

- Polimerizasyon yöntemlerini ve farklarını araştırınız?

2. KONDENZASYON POLİMERİZASYONU

Kondenzasyon diğer bir deyişle basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle birleşerek trimere veya kendisi gibi birdimerle birleşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle bu zincirler büyümeyi sürdür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbirleriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar.

Kondenzasyon tepkimeleri -OH, -NH₂, -COOH türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Tepkimeye katılan moleküller, aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşirler, ayrılan küçük molekül çoğu zaman sudur. Kondenzasyon tepkimeleriyle polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalardan art arda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur.



Şema 2.1: Glikol ve Adipik Asit monomerlerinin kondenzasyonu ile polyester oluşumu

Polyester oluşumunu gösteren tepkime denkleminde, polyester formülünde köşeli parantez içerisinde gösterilen birime “yinelenebilir birim” denir. Yinelenebilir birimin bileşeni reaksiyona giren diğer iki monomerinkinden farklıdır. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonudur ve ortamdaki bütün fonksiyonel gruplar tükeninceye kadar devam eder.

Basamaklı polimerizasyon, polimerlerin molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Basamaklı polimerizasyonda reaksiyon derecesi, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olduğundan istenilen molekül ağırlığı, reaksiyonun uygun bir süre sonunda durdurulmasıyla elde edilir.

Reaksiyon, reaksiyona giren maddelerden birinin tamamen tükenmesi ve bütün zincirlerin her iki yönde aynı fonksiyonlu gruplarla sonlanmasıyla durdurulur.

Kondenzasyon Polimerizasyonu	Katılma Polimerizasyonu
➤ Ortamda bulunan herhangi iki molekül tepkimeye girerek zinciri büyütür.	➤ Yalnız aktif polimer zincirine monomer katılırsa zincir büyür.
➤ Önce iki molekül tepkimeye girerek dimer oluşur; dimer monomerle tepkimeye girerek trimer ya da başka dimerle birleşerek tetramer verir ve zincirler bu şekilde büyürler.	➤ Monomerler hızla aktif merkeze art arda katılırlar.
➤ Polimerizasyon belli bir süre ilerledikten sonra ortamda monomer kalmaz.	➤ Monomer ortamda her zaman bulunur ve derişimi tepkime süresince azalır.
➤ Polimerizasyon süresince polimerin mol kütlesi sürekli artar.	➤ Yüksek mol kütleli polimer tepkimenin ilk anlarında oluşur ve tepkime boyunca da polimerin mol kütlesi fazla değişmez.
➤ Yüksek mol kütleli polimer eldesi için uzun polimerizasyon zamanı gereklidir.	➤ Yüksek dönüşümler için uzun polimerizasyon süresi gereklidir. Ancak bu sürenin polimerin mol kütlesi üzerine etkisi önemsizdir.
➤ Polimerizasyon ortamındaki her molekül türü birbiri ile tepkimeye girebilir.	➤ Yalnız radikalık türler birbirleriyle veya diğer moleküllerle tepkimeye girebilir.
➤ Polimerizasyon süresince polimerizasyon ortamında her büyüklükte polimer zinciri vardır.	➤ Polimerizasyon süresince ortamda monomer ve yüksek mol kütleli polimer ve büyüyen aktif zincirler bulunur.

Tablo 2.1: Polimerizasyon çeşitlerinin karşılaştırılması

2.1. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerizasyon reaksiyonları laboratuvar şartlarında ya da endüstriyel amaçlar için yapılır. Bu reaksiyonlar genellikle aşağıdaki gibi fiziksel yöntemlerle elde edilir.

Bunlar;

- Kütle (blok) polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu

2.2. Kütle Polimerizasyonu

Blok ya da kütle polimerizasyonu monomerlerin doğrudan doğruya veya monomer fazında pek az olarak çözülmüş halde başlatıcı ve zincir transfer ajanları gibi katkı maddelerinin bulunduğu ortamdaki polimerizasyonlarına dayanır. Oluşan polimer, polistirenin stirende, polimetil metakrilatın metil metakrilatta olduğu gibi çözünebilir. Monomer % 10-20 oranında polimerleştiğinde viskoz sıvı meydana gelir. Reaksiyon daha ileri götürülürse polimerin kaptan uzaklaştırılması zor olabilir. Kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılan monomerler, genellikle bu yöntemle polimerleşir. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı az olup polimerik ürünün ayrılması oldukça kolaydır.

Kütle kopolimerizasyon yönteminin kondenzasyon polimerizasyonları için özellikle elverişli olduğu söylenebilir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer, reaksiyonunun en son aşamalarına kadar oluşmaz. Bunun sonucu olarak polimerizasyon süresince ortamın viskozitesi oldukça düşük kalır ve reaksiyona giren maddelerin karıştırılması kolayca sağlanabilir. Ayrıca, kondenzasyon polimerizasyonlarında aktivasyon enerjisi, hayli yükseğe de reaksiyonlar hafifçe ekzotermik olduğundan ısı transferi kolayca yapılabilir. Büyük miktarlardaki polimerleşmelerde bile, 200 °C'nin üstünde aşırı ısınma kaygısı bulunmadığından, reaksiyonlar karıştırılmadan sürdürülebilir. Kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyon karışımına bir çözücü katmak, monomerleri çözümlü kılmak veya polimerizasyonu daha yüksek sıcaklıklarda yapmak için gerekebilir.



Resim 2.1: Polimetilmetakrilat kullanılarak yapılan göz lensi

Radikalik polimerizasyonlarda blok polimerizasyonu denetlemek güçtür. Çünkü bu tür polimerizasyonlar bir hayli ekzotermik olduğu gibi aktifleşme enerjileri de büyüktür. Ayrıca birçok sistemde kendini gösteren jel olayı ısı değişimini güçleştirir. Öte yandan blok polimerizasyonları sıcaklığın dikkatle denetlenmesini gerektirir. Düşük dönüşümlerde bile viskozitenin büyümesi karıştırmayı güçleştirdiği için sıcaklık denetimi kolay değildir. Blok içinde oluşan yerel sıcak noktalarda, polimerik ürünün rengi koyulaşır ve degradasyon (bozulma) belirir. Polimere zincir transferi nedeniyle molekül ağırlığı dağılımı genişler.



Resim 2.2: Polistirenden yapılan yemek kabı

Blok polimerizasyon yöntemi; etilen, stiren ve metil metakrilat gibi en önemli monomerlerin endüstriyel ölçülerde polimerizasyonunda, reaksiyon koşullarının denetlenmesiyle uygulanmaktadır. Stiren ve metil metakrilatın kütle polimerizasyonunda ısı transferi sorunu, reaksiyonların iki aşamada gerçekleştirilmesiyle denetlenir. Stiren, 80 °C deki reaktörde önce % 30-35 oranında bir ön-polimerleşmeye uğratılır. Elde edilen viskoz şurup, bir silindirik kuleye akıtılır. Kulenin sıcaklığı yukarıdan aşağıya doğru gitgide artar. Polimer-monomer karışımı reaktörün altına inerken % 98-100 dönüşümlere ulaşılır.



Resim 2.3: Polimerizasyon reaktörü

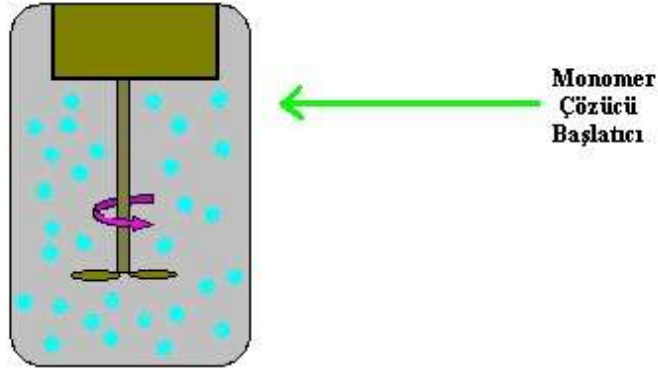
Polimetil metakrilattan yapılan levha, çubuk ve borular da benzer yolla, bir ön polimerleşmeye uğratılmış monomerin istenilen kalıplara dökülmesiyle hazırlanır. Polimerizasyon, sıcaklığı gitgide yükseltilecek hava veya su banyolarında tamamlanır. Metil metakrilatın polimerleşmesi ile % 21 kadar hacim küçülmesi gözlenir. Polimerizasyon ilerlerken kalıplar sıkıştırılır ve blok içinde boşluk kalması önlenir.

- Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlükleri
 - Uygulama kolaylığı
 - Ekonomik olması
 - Polimerizasyon hızının yüksekliği
 - Dönüşümün yüksekliği
 - Temiz polimer eldesi
 - Polimerin doğrudan işlenebilmesi

2.3. Çözelti Polimerizasyonu

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

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



Resim 2.4: Çözelti polimerizasyonu

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

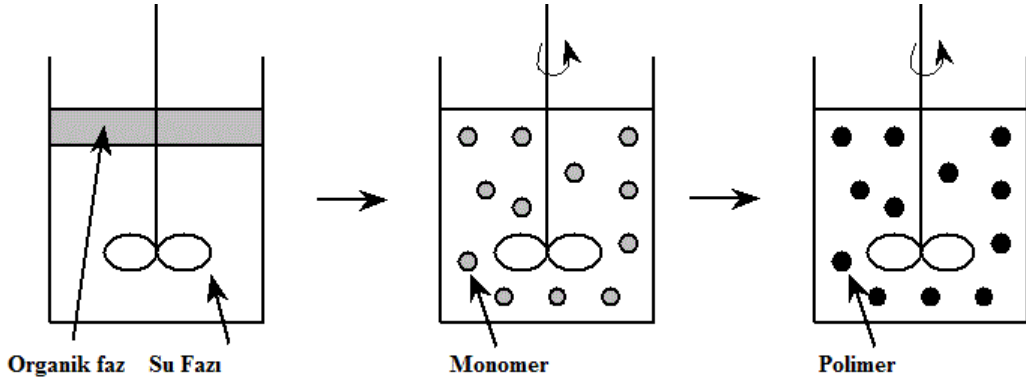
Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine çok dikkat edilmelidir. Çözücünün erime ve kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Su da çözücüdür ancak monomerlerin birçoğu organik olduklarından su içerisinde çözelti polimerizasyonu yapılamaz. Fakat poliakrilamid, poli(akrilik asit), poli(metil metakrilat) gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir.

- Çözelti polimerizasyonunun avantajları
 - Viskozitenin düşük olması
 - Sıcaklık kontrolünün sağlanması
 - Ürünün hemen kullanılabilmesi (boya, yapıştırıcı)
- Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları
 - Karışımın mol kütlelerini düşürür.
 - Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir, bu da maliyeti yükseltir.
 - Çözücü dikkatli seçilmezse çevre kirliliği oluşturabilir.

2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomerle karışmayan bir sıvı içerisinde monomerin dağılıp asılı tutulması sırasında oluşur. Su en çok kullanılan sıvıdır. Polimer, sulu fazda 0,01-0,5 cm çapında damlalar halinde dağıtılır; yani monomerin suda süspansiyonu yapılır.

Süspansiyonunun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için içine stabilizatör denilen kimyasallar katılır. Süspansiyon oluşturan bu maddeler monomerin etrafını sararak saklamaktadır. Gerekli önlemler alınmazsa tanecikler kümeleşerek bloklaşır. Stabilizatör olarak genellikle jelâtin, kaolin, pudra, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar; alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Ayrıca mekanik karıştırmayla damlaların birbirine yapışması engellenir.



Resim 2.5: Süspansiyon polimerizasyonu

Polimerizasyon başlatıcısı olarak monomerde (organik fazda) çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyon sonunda elde edilen toz polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur. Polimer granül halinde üretilir. Stiren, metil metakrilat, vinil klorür, vinil asetat bu yöntemlerle polimerleştirilebilir. Elde edilen en son ürüne bakılarak bu tür polimerizasyona inci veya tane polimerizasyonu da denir.



Resim 2.6: PVA (Polivinil asetat)

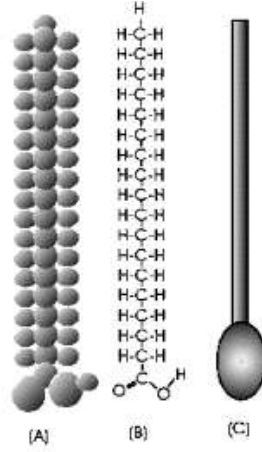
- Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları
 - Isı aktarımı kolaydır.
 - Sıcaklık kontrolü kolaydır.
 - Ürün yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilir.
 - Organik çözücü kullanılmaması
 - Yığın ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olması
- Süspansiyon polimerizasyonunun dezavantajları
 - Daha çok kesikli üretime uygundur.
 - Ortamdaki maddelerden kaynaklanan polimer kirlenmesi
 - Suyun ve stabilizatörün polimerden uzaklaştırılması, kurutulması gibi yan işlemler gerektirmesi bunun ekonomik açıdan yük oluşturması

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

2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımıyla su içinde çok ince dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir.

Su ortamında, yüzey aktif bir madde ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımıyla ortama dağılmış haldedir. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir. Ortam devamlı karıştırılarak monomerin çok küçük parçacıklar halinde dağılarak elde edilmesi sağlanır.



Resim 2.7: Polar ve apolar uca sahip stearik asit

Emülsiyon polimerizasyonunda ortamda; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcılar bulunmaktadır. Monomer yüzey aktif bir madde (sabun gibi) ile kararlı hale getirilir ve bu damlacıklara **misel** denilir. Misellerin bir ucu hidrofobik diğer ucu hidrofiliktir. Polimerleşme misellerde çabuk ve oldukça düşük sıcaklıklarda yapılır. Yapılan ölçümler misellerin çubuk şeklinde olduğunu göstermiştir. Her misel 50-100 emülsiyon yapıcı molekülden oluşur. Miseli oluşturan bu moleküllerin, hidrokarbon kuyrukları miselin içine, iyonik uçları ise suya doğru dönük durmaktadır.

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

Su içerisinde miseller çözüldükten sonra karıştırılarak ortama monomer katılır.

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

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

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



Resim 2.8: Stiren bütadien (Sentetik kauçuk)




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



- Emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajı
 - Polimerden miseli uzaklaştırmak zordur.

UYGULAMA FAALİYETİ

Kondenzasyon polimerizasyonu ile polimer üretiniz.

Kullanılan araç ve gereçler: Beher, ısıtıcı, baget, kalıp, piset

➤ İşlem Basamakları	➤ Öneriler
<p>➤ Bir behere 5 g fenol koyunuz.</p> 	<p>➤ İş önlüğünüzü giyiniz, maskenizi takınız.</p> <p>➤ İş güvenliği önlemlerinizi alınız</p> <p>➤ Çalışma ortamınızı hazırlayınız.</p>
<p>➤ Fenolün üzerine 6 ml % 40'lık formaldehit koyunuz.</p> 	<p>➤ Aktarma işlemini dikkatli yapınız.</p>
<p>➤ Üzerine 5 damla derişik sülfürik asit ekleyiniz.</p> 	<p>➤ Asitlerle çalışırken çok dikkat ediniz.</p>
<p>➤ Karışımı düşük sıcaklıkta yavaşça karıştırarak ısıtınız.</p>	<p>➤ Sıcaklığı düşük tutmak için ısıtma işlemini su banyosunda yapınız.</p> <p>➤ Karıştırmaya vizkozitenin artmasına kadar devam ediniz.</p>

	
<p>➤ Bir kalıba döküp soğutunuz.</p> 	<p>➤ Aktarma esnasında dikkat ediniz.</p>
<p>➤ Malzemeleri temizleyip yerlerine kaldırmız.</p>	<p>➤ Kullandığımız malzemeleri temizleyerek teslim ediniz.</p>
<p>➤ Raporunuzu teslim ediniz.</p>	<p>➤ İşlem basamakları ve aldığımız notlardan faydalanarak raporunuzu hazırlayınız. ➤ Raporunuzu öğretmeninize teslim ediniz.</p>

KONTROL LİSTESİ

Bu faaliyet kapsamında aşağıda listelenen davranışlardan kazandığınız beceriler için **Evet**, kazanamadığınız beceriler için **Hayır** kutucuğuna (X) işareti koyarak kendinizi değerlendiriniz.

Değerlendirme Ölçütleri	Evet	Hayır
1. Bir behere 5 g fenol koydunuz mu?		
2. Fenolün üzerine 6 ml % 40'lık formaldehit koydunuz mu?		
3. Üzerine 5 damla derişik sülfürik asit eklediniz mi?		
4. Karışımı düşük sıcaklıkta yavaşça karıştırarak ısıttınız mı?		
5. Bir kalıba döküp soğuttunuz mu?		
6. Malzemeleri temizleyip yerlerine kaldırdınız mı?		
7. Raporunuzu yazdınız mı?		

DEĞERLENDİRME

Değerlendirme sonunda “**Hayır**” şeklindeki cevaplarınızı bir daha gözden geçiriniz. Kendinizi yeterli görmüyorsanız öğrenme faaliyetini tekrar ediniz. Bütün cevaplarınız “**Evet**” ise “Ölçme ve Değerlendirme”ye geçiniz.

ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

1. Fonksiyonel guruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerleyen polimerizasyona polimerizasyonu denir.
2. Kondenzasyon polimerizasyonunda polimerin molekül ağırlığı bir şekilde artar.
3. Radikalik polimerizasyonda polimerizasyonları denetlemek güçtür.
4. Çözelti polimerizasyonu karışımın 'ni düşürür.

Aşağıdaki cümlelerin sonunda boş bırakılan parantezlere, cümlelerde verilen bilgiler doğru ise D, yanlış ise Y yazınız

5. (...) Emülsiyon polimerizasyonunda ortamdan miseli uzaklaştırmak kolaydır.
6. (...) Yapıştırıcı ve boya üretiminde süspansiyon veya çözelti polimerizasyonu kullanılır.
7. (...) Çözelti polimerizasyonunda çözelti ortamı heterojen bir ortamdır.
8. (...) Metil metakrilatın polimerleşmesinde hacim küçülmesi olmamasından tercih edilen bir yöntemdir.

Aşağıdaki soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

9. Granül halindeki polimerler hangi polimerizasyon yöntemi kullanılarak üretilirler?
A) Süspansiyon B) Emülsiyon C) Kütle D) Çözelti
10. Aşağıdakilerden hangisi emülsiyon polimerizasyonun dezavantajıdır?
A) Polimerizasyon hızı yüksektir
B) Viskozite düşüktür
C) Organik çözücü kullanılmaz
D) Polimerden miseli uzaklaştırmak zordur
11. Kütle polimerizasyon yöntemi kondenzasyon polimerizasyonu için özellikle elverişlidir. Bunun nedeni hangi seçenekte doğru verilmiştir?
A) Yüksek molekül ağırlıklı polimerin en son aşamada oluşması.
B) Polimerizasyon belli bir süre ilerleyince ortamda monomer kalmaması.
C) Ortamda her büyüklükte polimer zinciri olması.
D) Yalnız radikalik türlerin reaksiyon vermesi.

DEĞERLENDİRME

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru ise “Modül Değerlendirme”ye geçiniz.

MODÜL DEĞERLENDİRME

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

1. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak katılma ve polimerizasyonu olmak üzere 2'ye ayrılır.
2. İyonik katılma polimerizasyonunda aktif merkezin veya olma durumuna göre ikiye ayrılır.
3. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edilebilmesi için en az noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir.
4. polimerizasyonları sıcaklığın dikkatle denetlenmesini gerektirir.

Aşağıdaki cümlelerin başında boş bırakılan parantezlere, cümlelerde verilen bilgiler doğru ise D, yanlış ise Y yazınız.

5. (...) Büyüme tepkimeleri her zaman aktif merkezle monomer arasındadır.
6. (...) Katyonik polimerizasyon da, zincir büyümesinden katyon merkezi sorumludur.
7. (...) Kondenzasyon polimerizasyonunda ortamda bulunan her büyüklükteki molekül birbirleriyle tepkimeye girebilir.
8. (...) Kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyona giren maddelerden birinin tamamen tükenmesi ve bütün zincirlerin her iki yönde aynı fonksiyonlu gruplarla sonlanması ile başlar.

Aşağıdaki soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

9. Metil metakrilatın polimerleşmesi ile % 21 kadar hacim küçülmesi gözlenir. Bu nedenle hangi işlemi yapmak gerekir?
A) Polimerizasyon ilerlerken, sıcaklık düşürülür.
B) Polimerizasyon ilerlerken, kalıplar sıkıştırılır.
C) Polimerizasyon ilerlerken, monomer eklenir.
D) Polimerizasyon ilerlerken, elde edilen vizkoz şurup çabucak soğutulur.
10. Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında hangileri bulunmalıdır?
A) Monomer + Çözücü + Başlatıcı
B) Monomer + Çözücü
C) Çözücü + Başlatıcı
D) Monomer + Başlatıcı
11. Aşağıdakilerden hangisi çözelti polimerizasyonunda çözücü olarak kullanılmaz?
A) Alifatik hidrokarbonlar B) Esterler C) Asitler D) Eterler

DEĞERLENDİRME

Cevaplarınızı cevap anahtarıyla karşılaştırınız. Yanlış cevap verdiğiniz ya da cevap verirken tereddüt ettiğiniz sorularla ilgili konuları faaliyete geri dönerek tekrarlayınız. Cevaplarınızın tümü doğru ise bir sonraki modüle geçmek için öğretmeninize başvurunuz.

CEVAP ANAHTARLARI

ÖĞRENME FAALİYETİ-1'İN CEVAP ANAHTARI

1	Monomer
2	Başlatıcılar
3	Büyüme
4	Sonlanma
5	Doğru
6	Yanlış
7	Doğru
8	Doğru
9	D
10	C
11	A
12	D

ÖĞRENME FAALİYETİ-2'NİN CEVAP ANAHTARI

1	Kondenzasyon
2	Yavaş
3	Blok
4	Mol kütlesi
5	Yanlış
6	Doğru
7	Doğru
8	Doğru
9	A
10	D
11	A

MODÜL DEĞERLENDİRMENİN CEVAP ANAHTARI

1	Kondenzasyon
2	Katyonik-Anyonik
3	iki
4	Kütle
5	Doğru
6	Doğru
7	Doğru
8	Yanlış
9	B
10	A
11	C

KAYNAKÇA

- SAÇAK Mehmet, **Polimer Kimyası**, Gazi Kitapevi, Ankara, 2010.
- SAÇAK Mehmet, **Polimer Kimyasına Giriş**, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1998.
- BAYSAL Bahattin, **Polimer Kimyası**, ODTÜ Basım İşliği, Ankara, 1994.