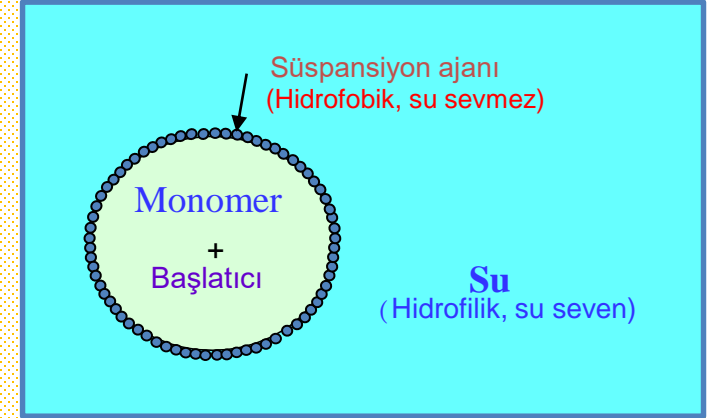


3. SÜSPANSİYON POLİMERİZASYON PROSESİ

Süspansiyon polimerizasyon prosesinde, monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonunun devamlılığı sağlanır.

Süspansiyon prosesi uygun bir ortam içinde yürütülen bir yığın polimerizasyonudur. Burada reaksiyon hızı yığın polimerizasyonuna göre daha hızlıdır. Yığın prosesine göre bu prosesin



Süspansiyon Prosesi Özellikleri :

- Monomer damlacıkları uyumlu olmayan (çözünmeyen) bir sıvıda (H₂O gibi) dağıtılır.
- Monomerde çözünen bir başlatıcı tarafından monomerin polimerize edilir.
- Polivinil alkol veya metil selüloz gibi bir stabilizatörle dağılmanın sürekliliği sağlanır.
- Bir filtrasyon veya sprey kurutucu ile granül ürünler ayrılır.
- Isı aktarımı etkindir ve reaksiyon kolayca kontrol edilir.
- Kinetik ve mekanizma olarak yığın polimerizasyona benzerdir.

AVANTAJLARI

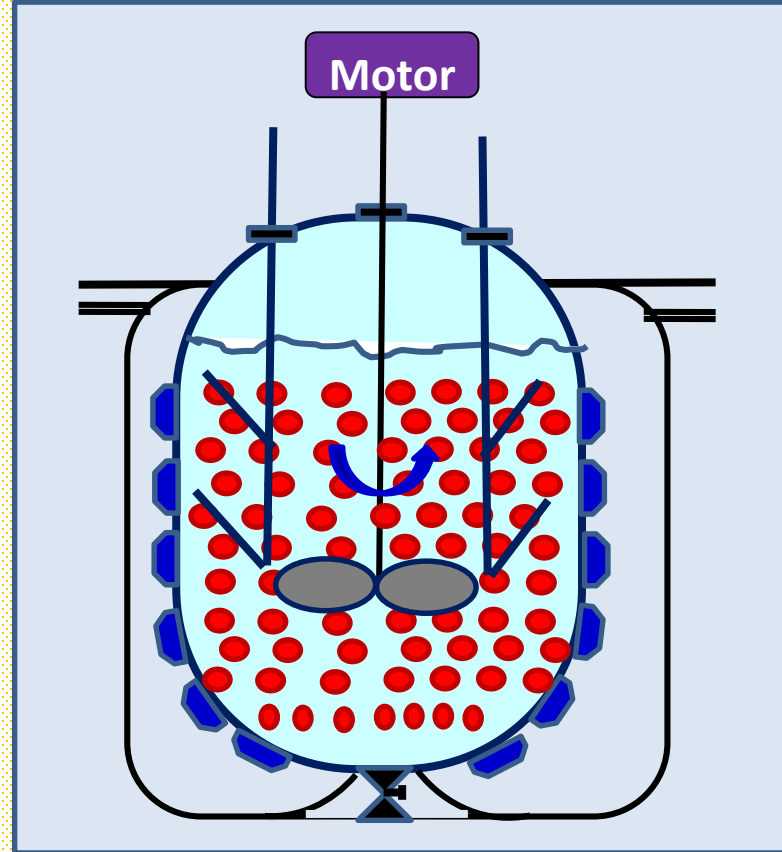
- Ortam viskozitesinin düşük olması
- İyi karışmadan dolayı ısı uzaklaştırma ve sıcaklık kontrolünün iyi olması
- Direk kullanılacak formda polimer elde edilmesi

DEZAVANTAJLARI

- Sürekli karıştırma gerektirmesi
- Partikül yüzeylerinde eser miktarda süspansiyon ajanlarının kalabilmesi
- Sürekli üretim yapılamaması
- Kondenzasyon, iyonik veya Ziegler-Natta polimerizasyonlarında kullanılamaması
- Süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu pahalı hale getirecek yardımcı işletmeler içermesi

Süspansiyon polimerizasyonunda en önemli husus, polimer yığılmasının önlenmesidir. Monomerlerin yaklaşık %10-20'si polimerleştğinde monomer küreleri, polimerin varlığı nedeniyle daha viskoz ve yapışkan hale gelirler, çökme ve yapışarak yığılma eğilimi gösterirler. Süspansiyonda birleşme ve yığılmayı önlemek için reaktörde karıştırma hızı ve düzeninin sürekli olarak sağlanması gerekir. Karıştırma hızı ve düzeni yalnız yığılmayı önlemez aynı zamanda ürün tanecik boy ve boy dağılımını belirler. Süspansiyon polimerizasyon reaktörü şöyledir:

**Süspansiyon
polimerizasyon
reaktörü**



Reaktörler genellikle iç yüzeyi çok iyi parlatılmış, paslanmaz çelik veya cam kaplı paslanmaz çeliktir. Reaktör içindeki çok küçük bir pürüz yığılmaya neden olur.

Reaktörde yığılma ve bloklaşmayı ve bir ölçüde de tanecik boyutunu ayarlamak dolayısıyla polimerizasyon derecesini kontrol etmek için ortama stabilizörler ve benzeri katkı maddeleri ilave edilir.

Süspansiyon polimerizasyon prosesinde iyonik deterjanlar, baryum sülfat, jelatin, stiren, maleik asit anhidrit sodyum tuzu, talk, kaolin, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, silikatlar, fosfat ve sülfatlar gibi bir çok madde değişik ortamlarda dağıtıcı ve stabilizör olarak kullanılmaktadır.

Süspansiyon polimerizasyon prosesinde istenilen özellikle ürün elde edilmesi için, ısıtma ve soğutma programlarının optimizasyonu ve sıcaklık kontrolü çok iyi yapılması gerekir. Optimizasyon gerekli diğer bir konuda monomer/su oranıdır. Bu oran, genellikle 1/4, 1/1 arasında değerlerden seçilir.

Reaktörde arzu edilen dönüşüme ulaşıp ulaşılmadığını aşağıdaki yöntemlerden biri ile anlaşılır.

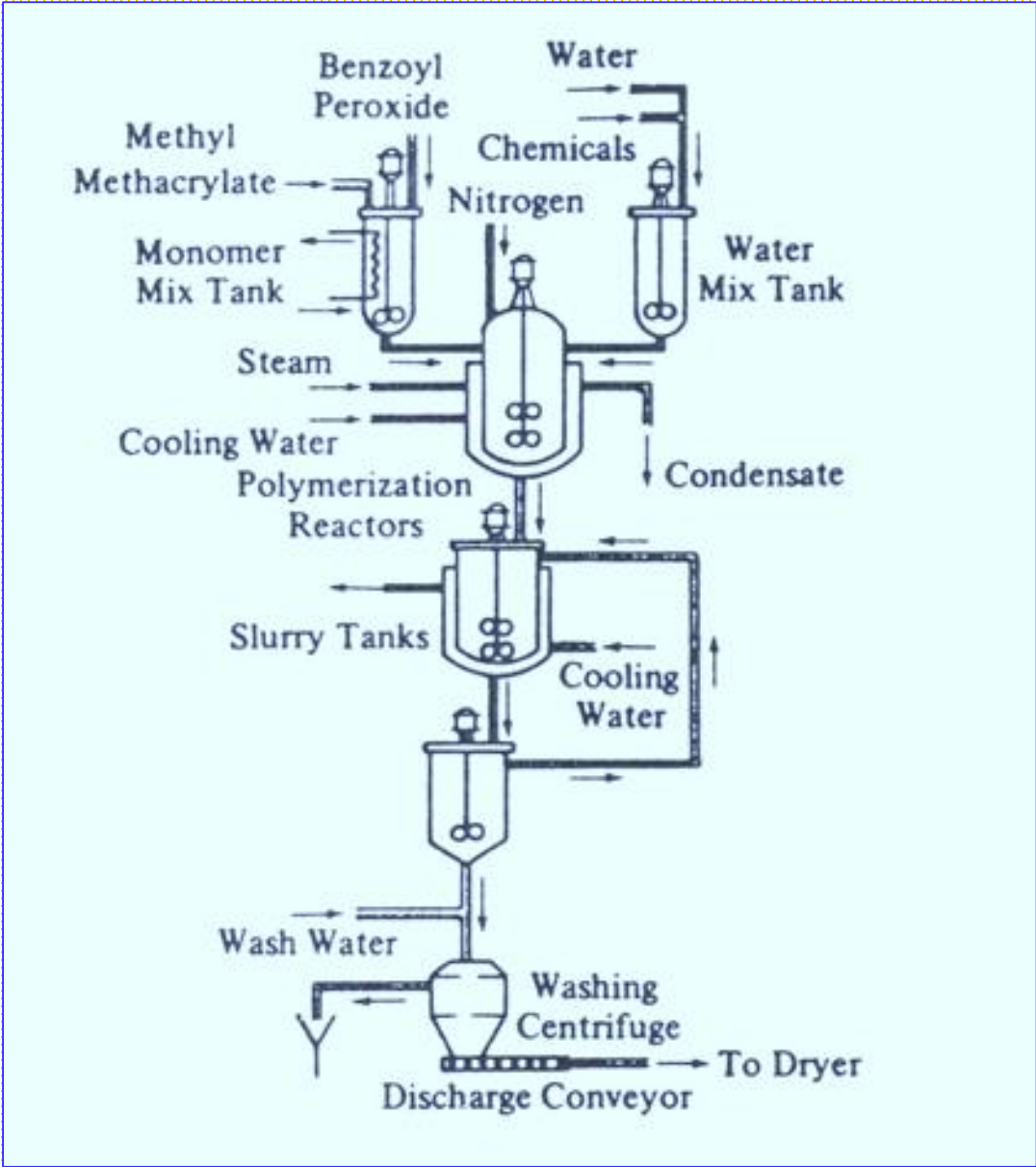
- Viskozite değişiminin ölçülmesi (Karıştırıcı gücü değişimi ile dolaylı)
- Soğutma için gerekli suyun değişimi (Azalması)
- Gaz faz basıncındaki değişim (Toplam basınç azalır)
- Reaksiyonun tamamlanması için gerekli süre saptanır.

Bunlardan en çok gaz faz basıncının izlenmesidir.

Süspansiyon polimerizasyonu günümüzde bir çok polimerin yüksek kapasitelerde üretiminde kullanılmaktadır. Bu prosesle sanayi boyutunda ilk üretilen polimer Polivinil klor asetattır. Bugün,

- Akriklik ve metakrilik asitler
- Stiren ve kopolimerleri
- Vinil asetat
- Vinil klorür
- Tetrafloroetilen gibi bir çok doymamış monomer bu prosesle polimerleştirilmektedir.

Polimetilmetakrilat Süspansiyon Polimerizasyon Prosesi



4. EMÜLSİYON POLİMERİZASYON PROSESİ

Emülsiyon polimerizasyonu süspansiyon polimerizasyonunda olduğu gibi uygun bir dağıtma ortamında yürütülen bir prosestir. Bu ortam genellikle sudur.

Emülsiyon polimerizasyonu ile ilgili ilk patent Bayer firması tarafından 1909'da alınmıştır. Sanayi ölçekte ilk üretim 1940'lı yıllarda SBR üretimi ile önem kazanmıştır.

Emülsiyon prosesi uzun yıllar süspansiyon polimerizasyon prosesi ile karıştırılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonu prosesinde polimerizasyon mekanizmasının çok daha karmaşık olması yanında ürün özellikleri yönünden de birbirinden ayrılır. Süspansiyon prosesinde ürün partikül boyutu 10 mikron ile 10 mm aralığında olmasına karşın emülsiyon polimerizasyonunda 0.05 ile 5 mikron boyutlarında çok daha küçük polimer partikülleri elde edilir. Sonuç ürün bir yapay latekstir.

Emülsiyon prosesinin yığın ,çözelti ve süspansiyon proseslerine göre önemli avantajları şöyle sıralanabilir.

Avantajları :

1. Genellikle polimerizasyon hızıyla ortalama molekül ağırlığının azaldığı bilinmektedir.Oysa emülsiyon prosesinde yüksek polimerizasyon hızı ile diğer proseslere göre çok daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılabilmektedir.
2. Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük (0-80 °C) olup reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
3. Ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı aktarımı ve ürünün pompalanması oldukça kolaydır.
4. Sürekli üretimi kolaydır.
5. Dağıtma ortam olarak kullanılan su ucuzdur.
6. Bir çok uygulamada ürün, yapay lateks doğrudan kullanılabilir.(Boya ,yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk v.b.)

Dezavantajları:

1. Diğer proseslere göre çok daha fazla katkı maddesi kullanılması dolayısıyla kirlenme fazladır.
2. Katı ürün isteniyorsa, ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri prosesin maliyetini arttırmaktadır.
3. Suyu uzaklaştırılmış kuru polimerler için suyun uzaklaştırılması enerji yoğun bir prosestir.
4. Emülsiyon polimerizasyon prosesleri genellikle monomerin polimere dönüşümünün yüksek olduğu proseslerdir. Bu durum polimere önemli oranda zincir aktarımı ile sonuçlanabilir.

Bu polimerizasyon prosesinde, monomer 1 mikron boyutunda damlacıklar halinde su içinde dağıtılır. Monomer suda çözülmez. Başlatıcı ise suda çözünür ve uygun sıcaklıkta polimerizasyonu başlatacak radikaller oluşturur.

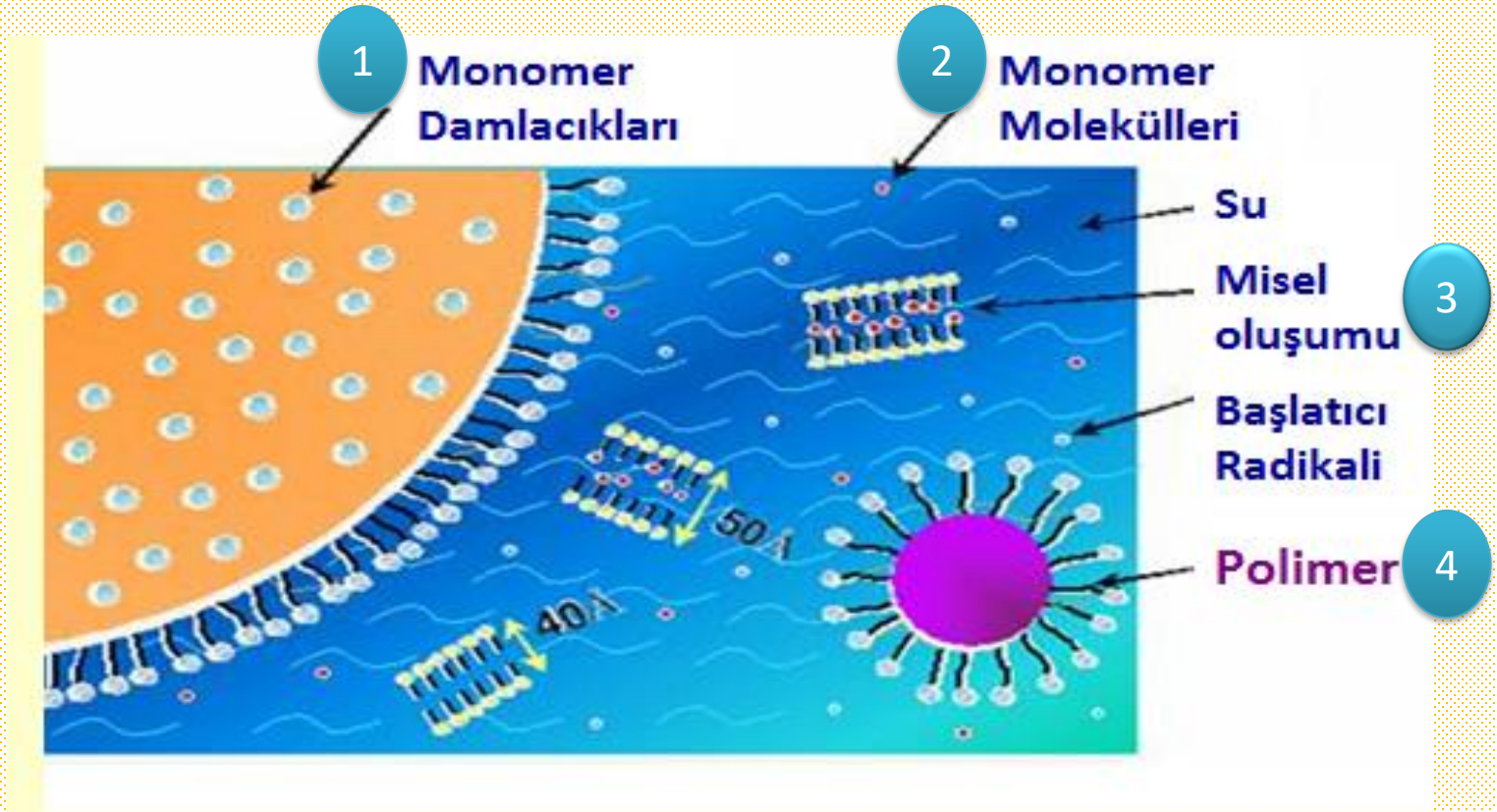
Prosesde emülsiyonu sağlamak için emülsifiyan ajanlar kullanılır. Bu ajanlar yüzey aktif maddelerdir. Moleküllerin bir tarafı hidrofilik diğer tarafı hidrofobiktir.

Hidrofobik uçlar, hidrofobik uçlar çevresine toplanır, hidrofilik uçlar ise su tarafına yönelir. Böylece monomer-su arasındaki ara yüzeylere yerleşen bu ajanlar damlacıkların birbirleriyle birleşmesini engeller ve kararlı emülsiyon oluştururlar.

Emülsifiyanlar sulu ortamda, ancak belli bir derişimin üzerinde misel oluştururlar. Bu derişime “Kritik misel derişimi “ denir. Bu değer monomere bağlı olarak %1-5 arasında değişir.

Emülsiyon polimerizasyon prosesinin mekanizması Harkins modeli denen teorik bir modelle açıklanabilmektedir. Bu model dört adımla açıklanmaktadır :

1. Monomer damlacıklarının emülsiyon yapıcı maddeler tarafından sarılması
2. Monomerin başlatıcının çözüldüğü su fazı ortamına aktarımı
3. Polimer monomer kümelerinin oluşmaya başlaması
4. Polimer kümelerinin oluşması



Emülsiyon prosesinde en önemli husus emülsiyon yapıcı maddenin seçimidir. İyi bir emülsiyon yapıcı madde manomer-su ve manomer- polimer emülsiyonlarının kararlı olmasını sağlamalıdır. Polimerizasyon sırasında başlama ve üreme reaksiyonlarına ters yönde etki etmemeli ve ürün özelliğini bozmamalıdır.

Emülsiyon yapıcı maddeler 4 grup altında toplanır.

- 1. Anyonik** : Laurat ,stearat, polinitrat v.b gibi yağ asit(SBR Üretimi)
- 2. Katyonik** : Amin,diamin ve amonyum tuzları.
- 3. Amfoterik**: Bunlar asidik ortamda katyonik,bazik ortamda anyonik gibi davranan maddelerdir.
- 4. İyonlaşmayan Emülsiyon yapılar**: Polialkollerin esterleri, alkil, aril ve alkil polietilen oksitler. Genellikle ikincil emülsiyon yapıcı olarak kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyon prosesinde başlatıcı olarak suda çözünen organik ve inorganik peroksitler, diazo bileşikleri ve çeşitli redoks başlatıcılar kullanılır.

Not: Bu ders notlarının hazırlanmasında aşağıdaki kaynaklardan yararlanılmış olup ticari bir amaç gütmemektedir. Ticari olarak kullanılamaz.

1. Saçak, M., Polimer Teknolojisi, Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.
2. Billmeyer F. W., Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons, 1984.
3. Pişkin E., Polimer Teknolojisine Giriş, İnkilap Kitapevi, 1984
4. Saçak, M. Lif ve Elyaf Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2002.
5. Saçak, M. Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2002.
6. Baysal, B. Polimer Kimyası, ODTÜ Yayınları, 1994.
7. Bağda E., Polimer Kimyası, 1976.