

**T.C.
MILLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI**

KİMYA TEKNOLOJİSİ

RADİKALİK VE İYONİK POLİMERLEŞMELER

524KI0165

Ankara, 2012

- 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

GİRİŞ	1
ÖĞRENME FAALİYETİ-1	3
1. Polimerleşme Reaksiyonları.....	3
1.1. Polimerleşme	3
1.2. Zincir Polimerleşmesi	4
1.3. Poli Adisyon.....	9
1.4. Kademeli Polimerleşme	9
UYGULAMA FAALİYETİ -1	12
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME.....	14
ÖĞRENME FAALİYETİ-2	16
2. Radikalik Polimerleşme	16
2.1. Tanımı	16
2.2. Radikalik Polimerleşme Çeşitleri.....	16
UYGULAMA FAALİYETİ.....	20
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME.....	22
ÖĞRENME FAALİYETİ-3	24
3. İyonik Polimerleşme	24
3.1. Katyonik Polimerleşme	24
3.2. Anyonik Polimerleşme	25
UYGULAMA FAALİYETİ-3	27
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME.....	29
ÖĞRENME FAALİYETİ-4	30
4. Polimerin Üretim Metodları	30
4.1. Kütle Polimerleşmesi	30
4.2. Çözelti Polimerleşmesi.....	31
4.3. Süspansiyon Polimerleşmesi	32
4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	34
4.5. Koordinasyon Polimerleşmesi.....	35
UYGULAMA FAALİYETİ.....	37
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME.....	39
MODÜL DEĞERLENDİRME	40
CEVAP ANAHTARLARI	41
KAYNAKÇA	43

AÇIKLAMALAR

KOD	524KI0165
ALAN	Kimya Teknolojisi
DAL/MESLEK	Boya Üretimi ve Uygulama Dalı/Boya Teknisyeni
MODÜLÜN ADI	Radikalik ve İyonik Polimerleşme
MODÜLÜN TANIMI	Bu modül; vinilasetatın zamana bağlı olarak polimerleşmesi, stirenin ısı polimerleşmesi, metilmetakrilatın emülsiyon metoduyla polimerleşmesi, stirenin kalay(IV) klorür katalizörü ile çözelti polimerleşmesi tayini ile ilgili bilgi ve becerilerin kazandırıldığı bir öğrenme materyalidir.
SÜRE	40/32
ÖN KOŞUL	Endüstriyel Polimer Sentezi modülünü başarmış olmak
YETERLİK	Radikalik ve iyonik polimerleşmeleri yapmak
MODÜLÜN AMACI	Genel Amaç Öğrenci, bu modül ile gerekli ortam sağlandığında kuralına uygun olarak radikalik ve iyonik polimerleşmeleri yapabilecektir. Amaçlar 1. Vinilasetatın zamana bağlı olarak polimerleşmesini yapabileceksiniz. 2. Stirenin ısı polimerleşmesini yapabileceksiniz. 3. Metilmetakrilatın emülsiyon metoduyla polimerleşmesini yapabileceksiniz. 4. Stirenin kalay (IV) klorür katalizörü ile çözelti polimerleşmesini yapabileceksiniz.
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; cam ampüller, porselen kapsül, pipet, beher, 500 ml'lik üç boğazlı balon, termometre, manyetik karıştırıcı, geri soğutucu, su banyosu, buhner hunisi, damlatma hunisi, şırınga
ÖLÇME VE DEĞERLENDİRME	Modül içinde yer alan her öğrenme faaliyetinden sonra verilen ölçme araçları ile kendinizi değerlendireceksiniz. Öğretmen modül sonunda ölçme kullanarak modül uygulamaları ile kazandığınız bilgi ve becerileri ölçerek sizi değerlendirecektir.

GİRİŞ

Sevgili Öğrenci,

Polimerler hafif ve ucuz olan, kolay şekle girebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, kimyasal açıdan inert, paslanmayan bir maddedir.

1930'lu yıllardan bu yana özellikle 2. Dünya Savaşı'ndan sonra insanlar tarafından üretilmiş ürünlerin çeşitliliği oldukça artmıştır. Bunun nedeni, polimer kimyasında ciddi bir ilerleme olmasıdır. İnsanlar; sentetik polimerlerin ticari olarak üretilmesine başlanmadan evvel tekstilde yün, pamuk, jüt v.s. şeklinde doğal liflerden ihtiyaçlarını gidermişler, günlük olarak kullandıkları eşyaların yapımında ise çelik, cam, odun v.s. gibi maddeler kullanmıştır.

Temel yapıları polimer olan bazı malzemeler, biz insanların yaşamlarını kolaylaştırmıştır. Örneğin; kevlar ve nomex karışımından kurşungeçirmez yelek yapılmıştır.

Bu modüle günlük hayatımızda her zaman karşılaştığımız ve de kullandığımız polimerlerin, radikalik ve iyonik polimerleşmeleri konusunda bilgilendirileceksiniz.

ÖĞRENME FAALİYETİ-1

AMAÇ

Gerekli ortam sağlandığında kuralına uygun olarak vinilasetatın zamana bağlı olarak polimerleşmesini yapabileceksiniz.

ARAŞTIRMA

- Evinizde kullandığınız polimer ürünlerini not ediniz. Okulda arkadaşlarınızla paylaşınız.
- Polimer ürünlerinin sağlık açısından ne gibi zararları olabilir? Araştırınız.

1. POLİMERLEŞME REAKSİYONLARI

1.1. Polimerleşme

Yüzlerce monomerin birleşmesinden oluşan çok daha büyük makro moleküllere polimer denir. Çok sayıda monomerin birleşerek büyük moleküller oluşturması olayına ise polimerleşme denir. Ya da “Bir kimyasal tepkimede polimer oluşumuna polimerleşme denir.” şeklinde de bir tanım yapabiliriz. Vagonların her birini monomer olarak düşünecek olursak tren bir polimerdir. Polimerleşme; kondenzasyon polimerleşmesi (iki büyük molekülün birleşerek aradan küçük bir molekülün ayrılması ile oluşan polimer) ve katılma polimerleşmesi (çok sayıda monomerin yan yana gelmesiyle oluşan polimer) olmak üzere ikiye ayrılır.



Resim 1.1: PVC polivinilklorür

Polimerleşmeye yatkın kimyasallar bu iki mekanizmadan birini izleyerek polimer zincirlerine katılır. Basamaklı polimerizasyon üzerinden elde edilen polimerlere

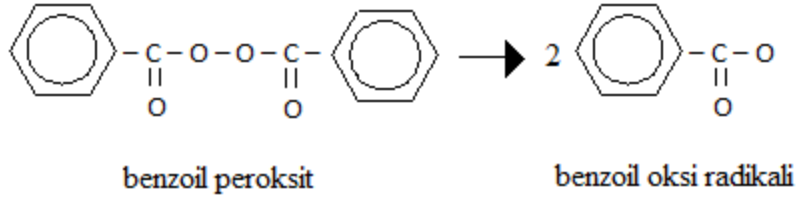
basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere ise katılma (zincir) polimeri denir.

1.2.Zincir Polimerleşmesi

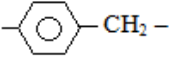

Katılma (zincir) polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılır. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktır. Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Örneğin; benzoilperoksit (BPO), azobisizobütironitril(AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunur.

Ticari polimerlerden polistiren, radikalik katılma polimerizasyonuna yatkın bir monomer olan stirenin katılma polimerizasyonu ile üretilir. Stirenin toluende hazırlanan çözeltisine az miktarda benzoilperoksit katıldıktan sonra (monomere göre kütlece yaklaşık %1) karışım 70-80°C dolayında ısıtılırsa benzoilperoksit, aşağıdaki tepkime ile parçalanır ve iki benzoiloksi radikali verir.



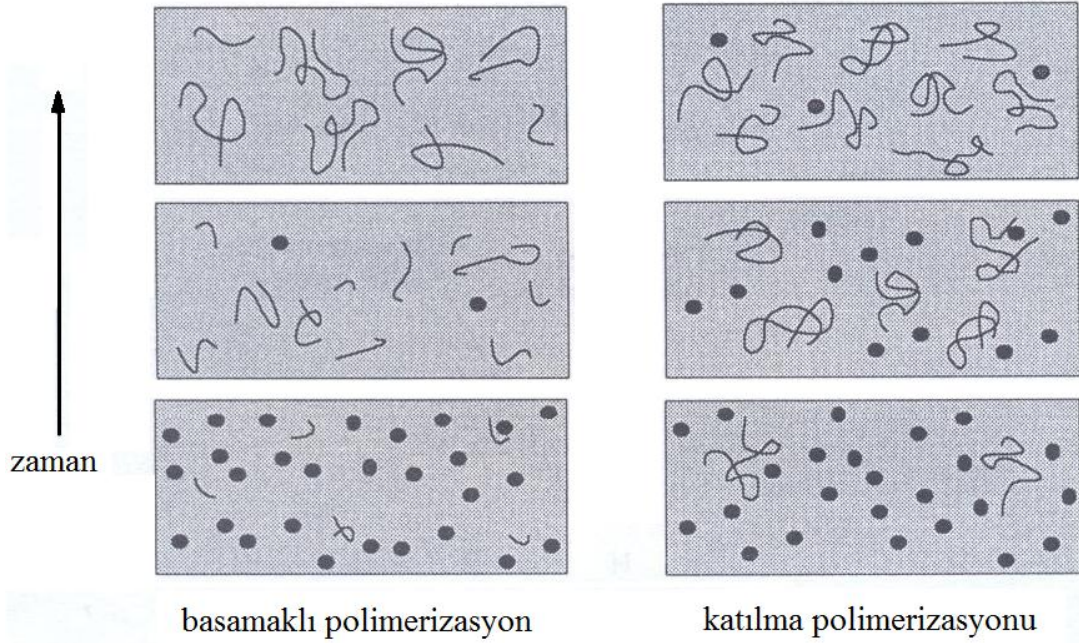
Benzoiloksi radikali (kısaca R*) daha sonra, monomerin π -elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Bu yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif zincire ardı ardına katılmasıyla ilerler.

POLİMER	KARAKTERİSTİK BAĞ	POLİMER	KARAKTERİSTİK BAĞ
Poliester	$\begin{array}{c} -O-C- \\ \\ O \end{array}$	Poliamid	$\begin{array}{c} -NH-C- \\ \\ O \end{array}$
Poliüretan	$\begin{array}{c} -NH-C-O- \\ \\ O \end{array}$	Protein, yün, ipek	$\begin{array}{c} -NH-C- \\ \\ O \end{array}$
Poliasetal	$-CH_2-O-R-O-$	Fenol-formaldehit	
Üre-formaldehit	$-NH-CH_2-$	Melamin-formaldehit	$-NH-CH_2-$
Selüloz	$-O-C-$	Polikarbonat	$\begin{array}{c} -O-C-O- \\ \\ O \end{array}$
Polisiloksan	$-Si-O-$	Poliarilen	
Polisülfür	$-S_n-$	Polieter	$-O-$
Poliimit	$\begin{array}{c} -C-N-C- \\ \quad \quad \\ O \quad R \quad O \end{array}$		

Tablo 1. 1: Bazı basamaklı polimerler ve karakteristik bağları

Sözü edilen adımlar akrilonitrilin polimerizasyonu örnek alınarak aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonunun herhangi bir aşamasında ortamda bulunan moleküllerin büyüklükleri açısından karşılaştırıldığında basamaklı polimerizasyon ortamında farklı büyüklükte moleküller, katılma polimerizasyonunda ise monomer molekülleri ve uzun polimer zincirleri bulunur.

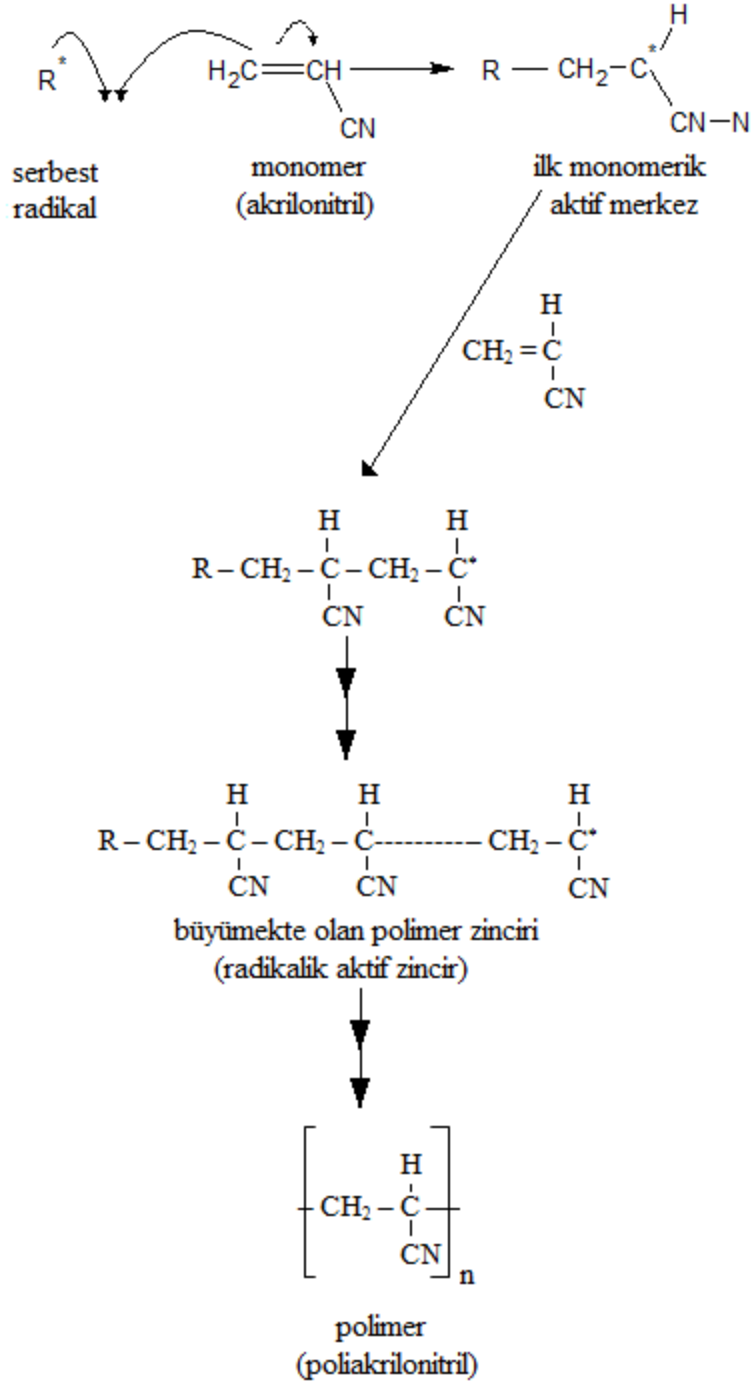


Şekil 1.1: Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilirken katılma(zincir) polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri adı verilen tepkimelerle aktifliklerini yitirir. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler, aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin; aktif iki zincir, uçlarındaki radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan kendilerinden daha uzun bir ölü polimer zincirine dönüşebilir. Aktif zincirlerin birisinden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu), bir başka sonlanma türüdür.

Doymuş bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır.



Şema 1.1: Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi (Akrilonitrilin polimerizasyonu örnek alınmıştır.)

Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri($\text{CH}_2=\text{CHR}$) katılma polimerizasyonuna uygun monomerlerdir. Vinilden klorür, metil metakrilat, α -metilstiren türü vinil bileşiklerinden($\text{CH}_2=\text{CRR}$ veya $\text{CH}_2=\text{CRR}'$) bu yöntemle polimerleşebilir.

MONOMER		POLİMER	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Etilen	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	Polietilen
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Stiren	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Polistiren
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Vinil klorür	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Poli(vinil klorür)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Akrilonitril	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	Poliakrilonitril
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Propilen	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Polipropilen
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Vinil asetat	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Poli(vinil asetat)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	İzobütilen	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Polizobütilen
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Vinilden klorür	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Poli(vinilden klorür)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metil metakrilat	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Poli(metil metakrilat)

Tablo 1.2: Bazı katılma polimerleri

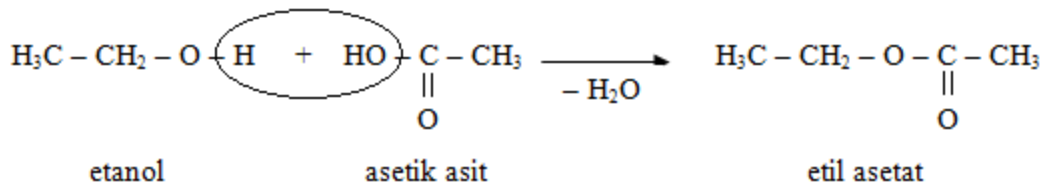
1.3.Poli Adisyon

Poliadisyon farklı cinsten çok sayıda monomerin herhangi bir yan ürün çıkarmadan direkt bir makromolekül oluşturmalarıdır. Makromolekül oluşumunda büyüme sadece C bağları üzerinden değildir, O,S,N köprüleri ile de gerçekleşebilir. İşlem başında monomerlerin karışım oranlarını değiştirerek yumuşak-elastik ile sert-sünek arasında değişen özellikte poliadisyon ürünleri elde edilir. Teknikte yatak ve dişli çark malzemesinden (poliüretan gibi) döküm ve yapıştırma reçinelerine kadar çeşitli sahalarda kullanılan plastikler, poliadisyon ürünleridir.

1.4. Kademeli Polimerleşme

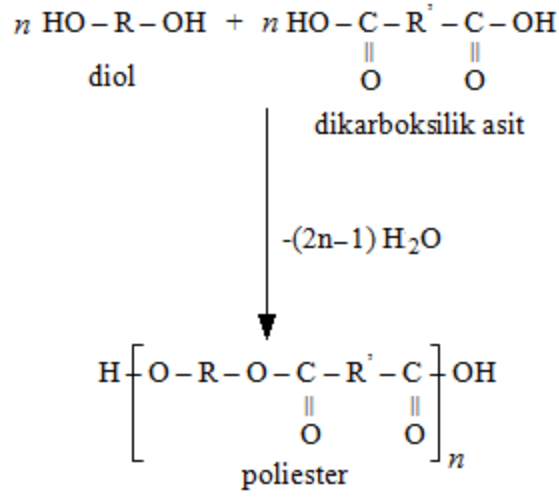
Kademeli polimerler, kondensasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, ürean oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içerisinde sık kullanılanı ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondensasyon tepkimeleridir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu kavramı kullanılmaktadır. Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde -OH, -COOH, -NH₂ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller ayrılır.

Monofonksiyonel bir alkol olan etilalkol ve monofonksiyonel bir asit olan asetik asit,

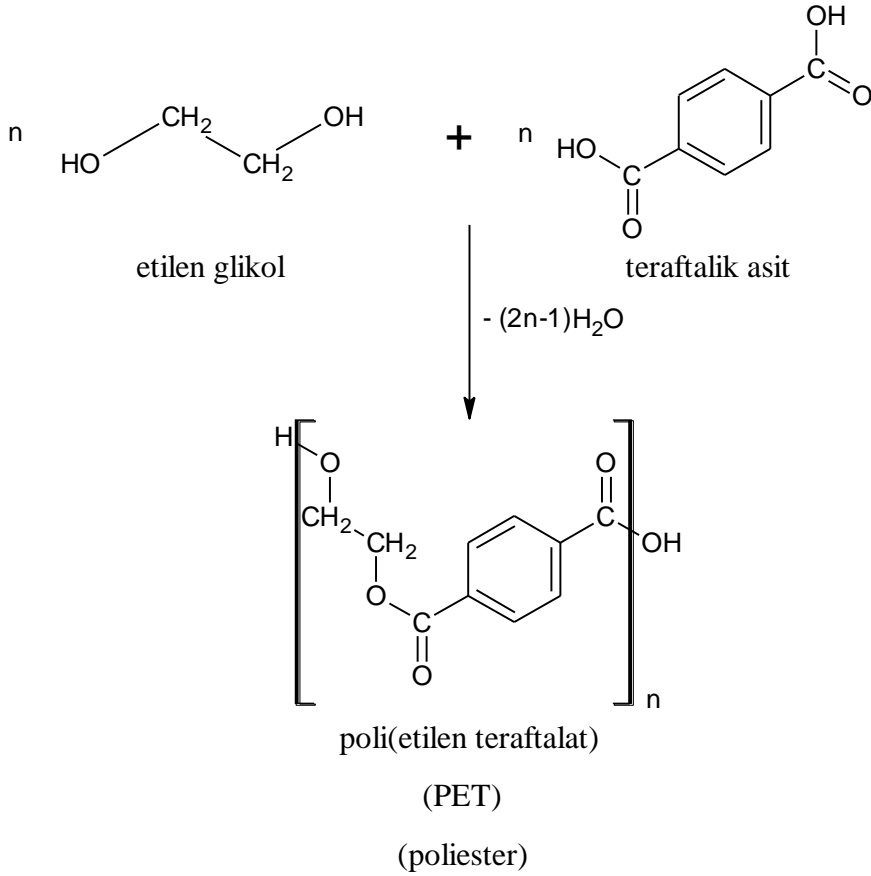


şeklinde ilerleyen kondensasyon tepkimesi ile etil asetat verir. Tepkime sırasında bir su molekülü açığa çıkar. Ürün olan etil asetatın üzerinde kondensasyon tepkimesi koşullarında yeniden tepkimeye girebilecek fonksiyonel grup kalmadığı için yeniden etanol veya asetik asitle etkileşemez.

Alkol veya karboksilik asitten birisi bifonksiyonel seçilirse (etilalkol yerine etilen glikol kullanılırsa) yukarıda verilen kondensasyon tepkimesi,



Önemli ticari poliester yapısındaki polimerlerden birisi olan polietilen tereftalat (PET), etilenglikol ve tereftalik asit (veya dimetil tereftalat) arasındaki polikondensasyon tepkimesiyle sentezlenir.



UYGULAMA FAALİYETİ -1

Vinilasetatın zamana bağlı olarak polimerleşmesini yapınız.

Kullanılan araç ve gereçler: Cam ampuller, porselen kapsül, pipet

İşlem Basamakları	Öneriler
<p>➤ Bir behere 10 g vinilasetat ve 0,05 g benzoil peroksit karışımı hazırlayınız.</p>	<p>➤ Laboratuvar önlüğünüzü giyerek çalışma ortamınızı hazırlayınız.</p> <p>➤ İş güvenliği önlemlerinizi alınız.</p>
<p>➤ 5 ampül alınarak her birine bu karışımdan 2 g koyunuz ve ağzını kapatınız. Ampülleri alüminyum kağıtla sarınız. 70 °C'de termostata yerleştiriniz. Ampüllerden birincisini 30, ikincisini 60, üçüncüsünü 90, dördüncüsünü 120 ve beşincisini 150 dk. termostatta tutunuz.</p>	<p>➤ Ampüllerin sıcaklık şartlarına uyunuz.</p>
<p>➤ Sonra termostattan çıkararak soğutunuz, ampullerin ağzını dikkatle kırınız, her birini 15 ml asetonda çözdürerek beherlere dökünüz.</p>	<p>➤ Soğutma ve çözünme şartlarını sağlayınız.</p>
<p>➤ Her bir çözeltiliye sıcak distile su ilave ederek polimeri çöktürünüz.</p>	<p>➤ Çökme olayının tamamlanıp tamamlanmadığını kontrol ediniz.</p>
<p>➤ Süzülen polimerleri porselen kapsülde 40 °C'de kurutunuz.</p>	<p>➤ Kurutma olayını unutmayınız.</p>
<p>➤ Kullandığınız malzemeleri temizleyiniz.</p>	<p>➤ Kullandığınız malzemeleri temizleyerek kaldırınız.</p>
<p>➤ Raporunuzu hazırlayınız.</p>	<p>➤ Uygulama sırasında almış olduğunuz notlardan faydalanarak raporunuzu yazınız.</p>

KONTROL LİSTESİ

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

Değerlendirme Ölçütleri	Evet	Hayır
1. Bir behere 10 g vinilasetat ve 0,05 g benzoil peroksit karışımı hazırladınız mı?		
2. 5 ampül alınarak her birine bu karışımdan 2 g koydunuz mu? Ağızını kapatarak ampulleri alüminyum kağıtla sardınız mı? 70 °C’de termostata yerleştirdiniz mi? Ampullerden birincisini 30, ikincisini 60, üçüncüsünü 90, dördüncüsünü 120 ve beşincisini 150 dk termostatta tuttunuz mu?		
3. Sonra termostattan çıkararak soğuttunuz mu? Ağızını dikkatle kırarak, her birini 15 ml asetonda çözdürerek beherlere döktünüz mü?		
4. Her bir çözeltiliye sıcak distile su ilave ederek polimeri çöktürdünüz mü?		
5. Süzülen polimerleri porselen kapsülde 40 °C’de kuruttunuz mu?		
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 soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Çok sayıda monomerin yan yana gelmesiyle oluşan polimerizasyona ne ad verilir?
A) Katılma polimerizasyonu
B) Kondensasyon polimerleşmesi
C) Kopolimerizasyon
D) Halka polimerizasyon
2. Aşağıdakilerden hangisi katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardan değildir?
A) Olefinler
B) Asetilenler
C) Aldehitler
D) Hidroklorik asit
3. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre kaç grupta incelenebilir?
A) 1
B) 2
C) 3
D) 4
4. Aşağıdakilerden hangisi poliadisyon ürünü olamaz?
A) Yatak ve dişli çark malzemesi
B) Döküm ve yapıştırma reçineleri
C) Cam
D) Plastikler

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

5. Yüzlerce monomerin birleşmesinden oluşan çok daha büyük makro moleküllere... ..denir.
6. Bir kimyasal tepkimede polimer oluşumuna denir.
7. farklı cinsten çok sayıda monomerin herhangi bir yan ürün çıkarmadan direkt bir makromolekül oluşturmasıdır.
8. Poliadisyon ürünleri elde edilirken, monomerlerin karışım oranları değiştirilerek ile arasında değişen özellikte poliadisyon ürünleri elde edilir.

9. Basamaklı polimerizasyon yerine... kavramı kullanılabilir.
10. Naylon, kondensasyonundan sentezlenebilir.
11. Glisin, kondensasyon tepkimeleri ile polimerleşerek verir.
12. Polietilentetraftalatta naylon-6,6 ve poliglisinde..... yinelenen kimyasal bağlardır.

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 stirenin ısı polimerleşmesini yapabileceksiniz.

ARAŞTIRMA

- Radikalik polimerizasyonla hangi tür polimerler elde edilebilir?

2. RADİKALİK POLİMERLEŞME

2.1. Tanımı

Yanma ürünü yanında birçok polimerizasyon reaksiyonu serbest radikaller içerir. Sonuç olarak birçok plastik, emaye ve diğer polimerler radikalik polimerleşme ile elde edilir.

Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüne radikalik polimerleşme adı verilir. Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu anda yani radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak, vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikleri ve redoks çiftleri kullanılır. Peroksit başlatıcılardan en yaygın olarak kullanılanı benzoil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır.

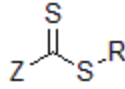
Başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerlerle reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar. Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Artık monomer sayısında azalma olmuştur. Dolayısıyla ortamdaki radikaller sönmeye başlar.

2.2. Radikalik Polimerleşme Çeşitleri

Radikalik polimerleşme çeşitleri arasında:

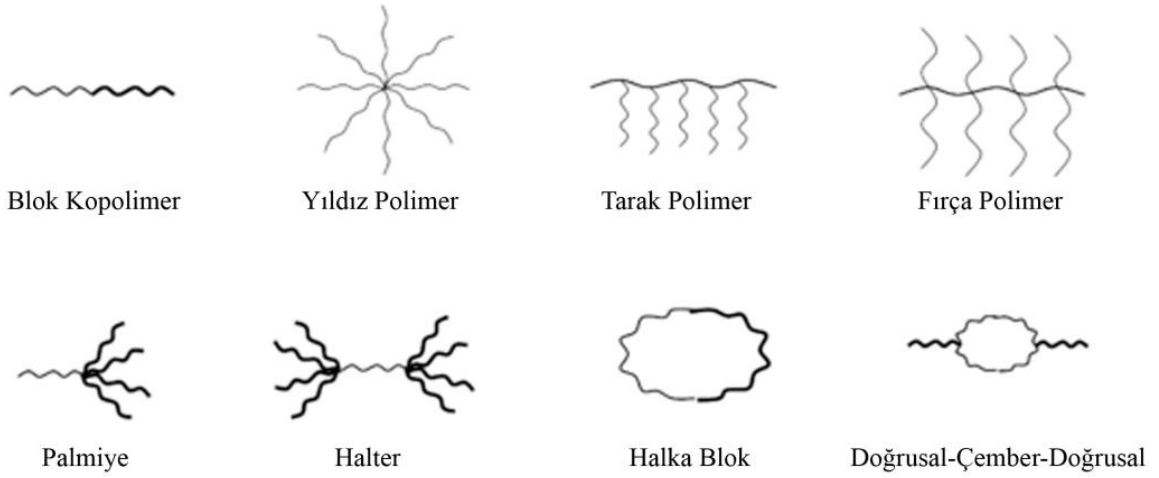
- Tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi **RAFT**: (İngilizce: **Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer**, Türkçe: **Tersinir (eklenme-**

parçalanma zincir transferi), 1998 yılında Avustralya'nın bilimsel ve endüstriyel araştırma kurumu **CSIRO** tarafından keşfedilen bir polimerleşme tepkime tekniğidir.



RAFT tekniği, polimerleşmenin en büyük problemlerinden biri olan polimer kütlesinin kontrol edilememesinin büyük oranda üstesinden gelme imkânını sağlamıştır. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP) gibi diğer polimerleşme tekniklerine kıyasla daha geniş bir monomer yelpazesinde başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Bu tekniğin en büyük dezavantajlarından biri, oluşan polimer ürünlerinin genellikle pembe veya bu rengin çeşitli tonları olmasıdır. Bunun sebebi ise kullanılan zincir transferi ajanlarının dithioester, thiocabamate ve xantate gibi türevlerden oluşmasıdır.

- Atom transfer radikal polimerizasyonu ATRP: Hem kimyasal yapısı hem de moleküler mimarisi iyi tanımlanmış, fonksiyonel grupları isteğe göre kontrol edilebilen polimerleri sentezleyebilmek, polimer bilimiyle uğraşan araştırmacıların en büyük hayalidir. Yaşayan polimerizasyon mekanizmalarını kullanarak bu hayalin bir kısmını gerçekleştirmek ve polimer zincirini kontrollü büyütmek mümkündür. Atom transfer radikal polimerleşmesi yaşayan kontrollü radikal polimerleşme mekanizmalarının bir başka örneğidir. Kullanılan özel metal katalizör bileşikler sayesinde farklı monomerler büyüyen polimer zincirine eklenebilir. Sonuçta yeni kopolimerler elde edilir. Bu yaşayan polimerleşme, sıcaklık gibi reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile kolayca durdurulup yeniden başlatılabilir. ATRP'den önce ortaya çıkan kontrollü polimerleşme yöntemlerinde her türlü monomer kullanılamamasına karşın, ATRP mekanizması ile geniş bir monomer seçkisi polimerleşme için kullanılabilir. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi çok zengin geometrilere sahip blok kopolimerler, hiper-dallanmış zincirler, dendrimerler ve ağsı-kopolimerler elde edilebilir. Her bir zincir mimarisinin sağladığı farklı fiziksel özellikler sayesinde ATRP ile sentezlenen polimerler birçok uygulamada kullanılabilir.



Şekil 2.1: Zengin geometrilere sahip blok kopolimerler

ATRP, yazıcı boya pigmentlerinin düzenli dağılması, kozmetik, kendi kendini temizleyen cam yüzeyler için üretilen yüzey kaplamaları, kontrollü ilaç dağıtımı, kardiyovasküler stentlerin kaplanması, hasarlı kemiklerin üzerinde iyileşmesi için destek madde sentezi, biyobozunur plastik sentezi, optoelektronik ve otomotiv endüstrisi gibi birçok alanda çözüm üretmektedir.

Kontrollü ve düzenli büyüyen polimer zinciri ve düşük **molekül ağırlığı dağılımı**, ATRP mekanizması sırasında kullanılan metal bazlı katalizör sayesinde elde edilir. Metal bazlı katalizör, aktif büyüyen polimer zinciri ile durağan polimer bileşiği arasında bir denge kurulmasını sağlar. Böylece yan reaksiyonların oluşmasını ve istenmeyen sonlanmayı engeller; dolayısıyla molekül ağırlığının kontrol edilmesine imkân verir.

ATRP mekanizması içinde kullanılan monomer ve istenen reaktiviteye göre birçok farklı ligand kullanılabilir. En çok kullanılanları ise PMe_6TREN (Tris [2-dimetilaminoetil]amin) ve TPMA (tris[(2-piridil)metil]amin)'dir; çünkü bu ligandlar ile yüksek bağlanma ve ayrışma hızları ile yüksek reaksiyon hızı elde edilir.

Başlatıcı olarak alkil bromid gibi organik halidler kullanılabilir. Katalizör seçimi ise kontrollü büyüme için çok önemlidir. Çünkü katalizör ATRP mekanizması içindeki tepkimelerin dengesini sağlayan en büyük etmendir. Uyumlu olması ve verimliliği sebebiyle bakır içeren katalizörlerin kullanımı yaygındır.

➤ Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP)

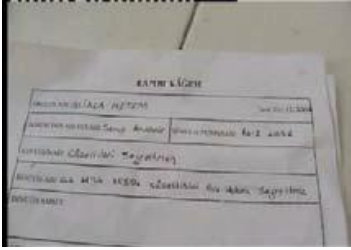
Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (Nitroxide Mediated Polymerization - NMP) ismiyle de bilinen Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon (KSRP) reaksiyonu eşleşme ile tersinir deaktivasyon mekanizmasını takip eden bir sentez yoludur. İsimlerin karmaşıklığına rağmen gayet basit ve bir o kadar şaşırtıcı derecede iyi sonuçlar veren bir reaksiyon mekanizmasıdır. Monomerlerin serbest radikal kullanılarak polimerleşmesi kolay ve uygulanabilir bir sentez yöntemi olarak kullanılsa da serbest radikal polimerleşmesi **polidispers** molekül dağılımı verdiği için moleküler ağırlık dağılımının

önem kazandığı uygulamalarda kullanılamamaktadır. Anyonik ya da katyonik yaşıyan polimerleşme kullanılarak sentezlenen polimerler istenen molekül ağırlığı ve dağılımında sonuçlar verseler bile sentezin başarılı olması için gereken koşulların zorluğu bu sentez mekanizmasının kullanımına kısıtlamalar getirmektedir. Serbest radikal polimerleşmesi çeşitli kararlı radikaller kullanılarak yaşıyan polimerleşmedeki gibi monodispers molekül ağırlığına yakın sonuçlar verebilir. Bu sentez yöntemi akrilat ve stiren türevi monomerler için elverişlidir ve bu monomerlerden diblok ya da triblok kopolimerler elde edilebilir.

UYGULAMA FAALİYETİ-2

Stirenin ısı polimerleşmesini yapınız.

Kullanılan araç gereçler: Cam ampüller, beher, porselen kapsül

İşlem Basamakları	Öneriler
<ul style="list-style-type: none">➤ Üç ampulden her birine 2-3 g stiren dökerek ampullerin ağzını kapatınız.	<ul style="list-style-type: none">➤ İş önlüğünüzü giyiniz, maskenizi takınız.➤ Çalışma ortamınızı hazırlayınız.
<ul style="list-style-type: none">➤ Ampullerden birincisi 100°C, ikincisi 125°C, üçüncüsü 150°C'de 3 saat süreyle termostatta tutarak polimerleştiriniz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Ampulleri istenilen sıcaklık ve sürede termostatta bekletiniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Polimerleşme sonunda ampulleri soğutup ağzlarını dikkatle kırınız.	<ul style="list-style-type: none">➤ Polimerleşmenin tamamlandığını kontrol ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ İçlerine 10-15 ml benzen (toluen) dökerek, polimeri çözündürerek ayrı ayrı beherlere dökünüz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Çözünme olayını kontrol ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Ampüllerin içini benzenle birkaç kez yıkayarak behere dökünüz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Aktarma işlemini dikkatli yapınız.
<ul style="list-style-type: none">➤ Beherdeki polimer çözeltilerine 50-60 ml alkol (petrol eteri) ilave ederek çöktürünüz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Çöktürme olayını kontrol ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Süzülen polimerleri kurutunuz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Kurutma işlemine dikkat ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Kullandığınız malzemeleri temizleyerek teslim ediniz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Kullandığınız malzemeleri temizleyerek kaldırınız.
<ul style="list-style-type: none">➤ Raporunuzu teslim ediniz. 	<ul style="list-style-type: none">➤ İşlem basamakları ve aldığınız notlardan faydalanarak raporunuzu hazırlayınız.➤ Raporunuzu öğretmeninize teslim ediniz.

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. Üç ampulden her birine 2-3 g stiren dökerek ampullerin ağzını kapatınız mı?		
2. Ampullerden birincisi 100°C, ikincisi 125°C, üçüncüsü 150°C'de 3 saat süreyle termostatta tutarak polimerleştirdiniz mi?		
3. Polimerleşme sonunda ampulleri soğutup ağızlarını dikkatle kırdınız mı?		
4. İçlerine 10-15 ml benzen (toluen) dökerek, polimeri çözüldürmek ve ayrı ayrı behere döktünüz mü?		
5. Ampüllerin içini benzenle birkaç kez yıkayarak behere döktünüz mü?		
6. Beherdeki polimer çözeltilerine 50-60 ml alkol (petrol eteri) ilave ederek çöktürdünüz mü?		
7. Süzülen polimerleri kuruttunuz mu?		
8. Kullandığınız malzemeleri temizleyerek teslim ettiniz mi?		
9. Raporunuzu teslim ettiniz mi?		

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 soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüne ne ad verilir?
A) Radikalik polimerleşme
B) Kondensasyon polimerleşmesi
C) Koordinasyon polimerleşmesi
D) Emülsiyon polimerleşmesi
2. RAFT tekniğinin en büyük dezavantajlarından biri aşağıdakilerden hangisidir?
A) Polimer ürünlerinin kırmızı olması
B) Polimer ürünlerinin pembe ve tonlarının olması
C) Polimer ürünlerinin renksiz oluşu
D) Polimer ürünlerinin farklı renklerde olması
3. ATRP aşağıda yazılan endüstriyel alanlardan hangisinde çözüm üretmez?
A) Kozmetik
B) Kardiyovasküler stentlerin kaplanması
C) Sabun ve deterjan üretimi
D) Biyobozunur plastik sentezi
4. Nitroksit aracılıklı polimerizasyonun kısaltılmış hali aşağıdaki şıklardan hangisinde doğru verilmiştir?
A) ATRP
B) RAFT
C) PMRP
D) KSRP
5. Bu uygulama faaliyetinde kullanılan aromatik bileşiğin doğru adı hangi şıkta verilmiştir?
A) Benzen (toluen)
B) Anilin
C) Fenol
D) Benzoilklorür

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

6. Plastik, emaye ve diğer polimerler... ile elde edilirler.
7. Peroksit başlatıcılardan en yaygın olarak kullanılanı

8. Uyumlu olması ve verimliliği sebebiyle içeren katalizörlerin kullanımı yaygındır.
9. KSRP sentez yöntemi türevi monomerler için elverişlidir.
10. ATRP mekanizması içindeki tepkimelerin dengesini sağlayan en büyük etmendir.

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-3

AMAÇ

Metilmetakrilatın emülsiyon metoduyla polimerleşmesini yapabileceksiniz.


ARAŞTIRMA


- Katyonik ve anyonik polimerleşme ürünleri nelerdir? Araştırınız.

3. İYONİK POLİMERLEŞME

Bu tip polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar, radikal polimerizasyona göre daha hızlıdır. İyonik polimerizasyonda katalizörler su, alkol gibi polar çözücülerde değil metil klorür gibi apolar çözücülerde aktivite gösterir. İyonik polimerizasyon da serbest radikal polimerizasyon gibi başlama, üreme, sonlanma basamakları üzerinden yürür.

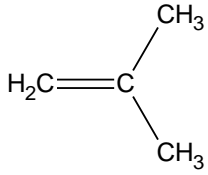
İyonik katılma polimerizasyonu veya iyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden artı ya da eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer molekülleri, zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütür. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu, artı ise katyonik katılma polimerizasyonu terimleri kullanılır.

 katyonik polimerizasyonu

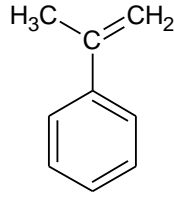
 anyonik polimerizasyonu

3.1. Katyonik Polimerleşme

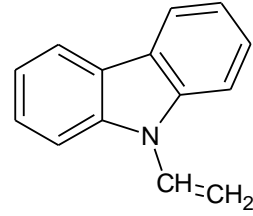
Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinilkarbazol, α -metilstiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşir.



izobütülen



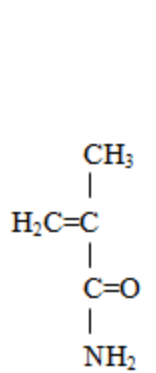
α - metil stiren



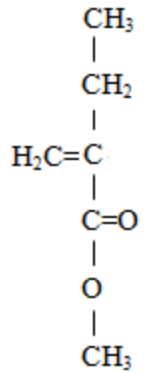
N - vinil karbazol

3.2. Anyonik Polimerleşme

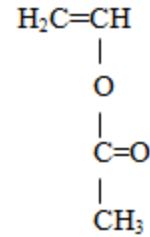
Anyonik polimerizasyonda büyümei sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon genelde karbanyonlar üzerinden ilerler. Akrilamid, metakrilamid, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, vinilden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşir.



metakrilamid



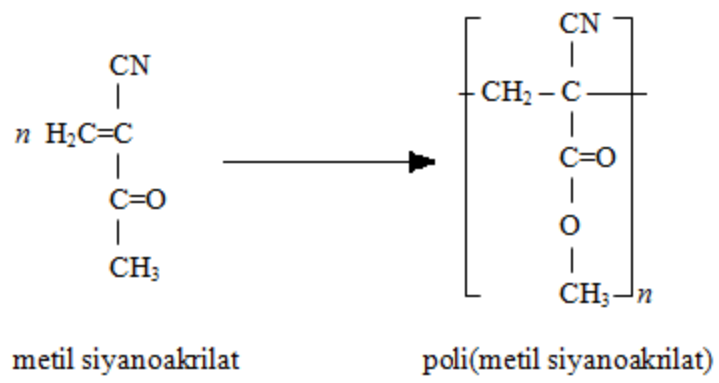
etil metakrilat



vinil asetat

Japon yapıştırıcısı olarak bilinen yapıştırıcı, metil siyanoakrilat monomeridir. Metil siyano akrilatta iki elektron çekici grup bulunur ve bu özelliği nedeniyle anyonik polimerizasyona oldukça yatkındır.

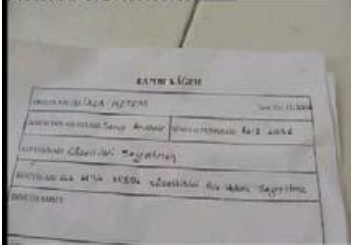
Atmosferde veya yapıştırılacak yüzeylerde bulunan eser miktardaki su molekülleri metil siyanoakrilatın polimerizasyonunu başlatır. Polimerizasyon, yapıştırılacak yüzeyler üzerinde gerçekleştiği için her iki yüzey örgüsünü tam anlamıyla örten polimerik film oluşur ve bu film tabakası yapıştırılan parçaları sıkıca bir arada tutar.



UYGULAMA FAALİYETİ-3

Metilmetakrilatın emülsiyon metoduyla polimerleşmesini yapınız.

Kullanılan araç ve gereçler: 500 ml'lik üç boğazlı balon, termometre, manyetik karıştırıcı, geri soğutucu, su banyosu, buhner hunisi

İşlem Basamakları	Öneriler
<ul style="list-style-type: none">➤ Balona 1g amonyum persülfat koyarak 100 ml saf suda çözünüz, 80 °C'deki su banyosuna yerleştirerek damla damla 10 g (10,75 ml) metilmetakrilat ilave ediniz.	<ul style="list-style-type: none">➤ İş önlüğünüzü giyiniz, maskenizi takınız.➤ Çalışma ortamınızı hazırlayınız.
<ul style="list-style-type: none">➤ Karışımı bu sıcaklıkta 4-6 saat karıştırınız. Sonra karışımın koagülasyonu için çözeltiye su buharı göndererek çözeltiye birkaç ml % 10'luk NaCl ilave ediniz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Karışım sırasında sıcaklık ve süreye dikkat ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Çöküntüyü Buhner hunisinde süzerek, birkaç defa su ile yıkayınız.	<ul style="list-style-type: none">➤ Süzme ve yıkama işlemine dikkat ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Polimeri kurutunuz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Kurutma işlemine dikkat ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Kullandığınız malzemeleri temizleyerek teslim ediniz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Kullandığınız malzemeleri temizleyerek istenilen yere kaldırınız.
<ul style="list-style-type: none">➤ Raporunuzu teslim ediniz. 	<ul style="list-style-type: none">➤ İşlem basamakları ve aldığınız notlardan faydalanarak raporunuzu hazırlayınız.➤ Raporunuzu öğretmeninize teslim ediniz.

KONTROL LİSTESİ

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

	Değerlendirme Ölçütleri	Evet	Hayır
1.	Balona 1g amonyum persülfatı 100 ml saf suda çözerek, 80 °C'deki su banyosuna yerleştirip, damla damla 10 g (10,75 ml) metilmetakrilat ilave ettiniz mi?		
2.	Karışımı bu sıcaklıkta 4-6 saat karıştırıp, sonra karışımın koagülasyonu için çözeltiye su buharı göndererek çözeltiye birkaç ml % 10'luk NaCl ilave ettiniz mi?		
3.	Çöküntüyü Buhner hunisinde süzerek birkaç defa su ile yıkadınız mı?		
4.	Polimeri kuruttunuz mu?		
5.	Kullandığınız malzemeleri temizleyerek teslim ettiniz mi?		
6.	Raporunuzu teslim ettiniz mi?		

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 soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Stiren, N-vinilkarbazol, α -metilstiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler hangi yöntemle polimerleşir?
A) Anyonik polimerleşme
B) Katyonik polimerleşme
C) Emülsiyon polimerleşmesi
D) Koordinasyon polimerleşmesi
2. Metilsiyanoakrilatın polimerizasyona bu derece yatkın olmasının sebebi nedir?
A) Metil siyano akrilatta iki elektron çekici grubun bulunması
B) Metil siyano akrilatın apolar olması
C) Metil siyano akrilatın renkli olması
D) Metil siyano akrilatın renksiz olması

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

3. İyonik polimerleşmede aktif merkezin yükü eksi ise katılma polimerizasyonu, artı ise katılma polimerizasyonu terimleri kullanılır.
4. Anyonik polimerizasyon genelde üzerinden ilerler.
5. Akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, vinilden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler yolla polimerleşir.
6. Japon yapıştırıcısı olarak bilinen yapıştırıcı, monomeridir.
7. Atmosferde veya yapıştırılacak yüzeylerde bulunan eser miktardaki metil siyanoakrilatın polimerizasyonunu başlatır.

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-4

AMAÇ

Stirenin kalay (IV) klorür katalizörü ile çözelti polimerleşmesini yapabileceksiniz.

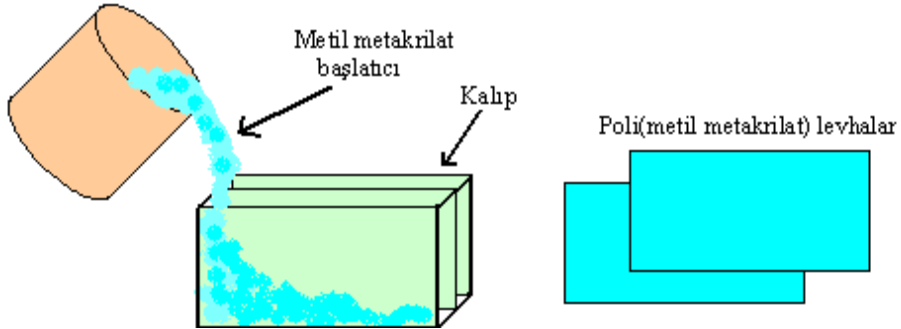
ARAŞTIRMA

➤ Kütle polimerleşmesi ile elde edilen polimerler neler olabilir? Araştırınız.

4. POLİMERİN ÜRETİM METODLARI

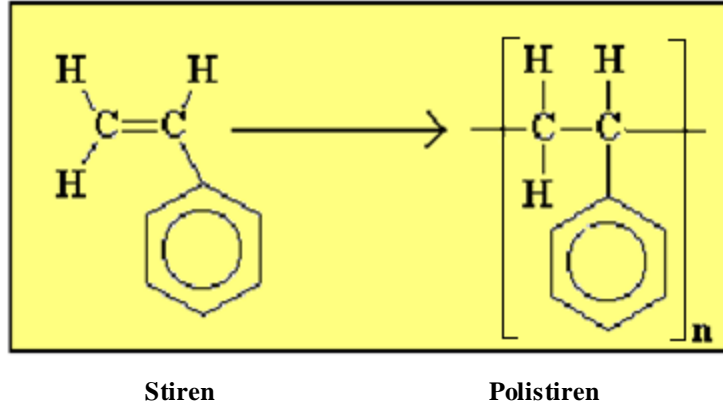
4.1. Kütle Polimerleşmesi

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



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

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



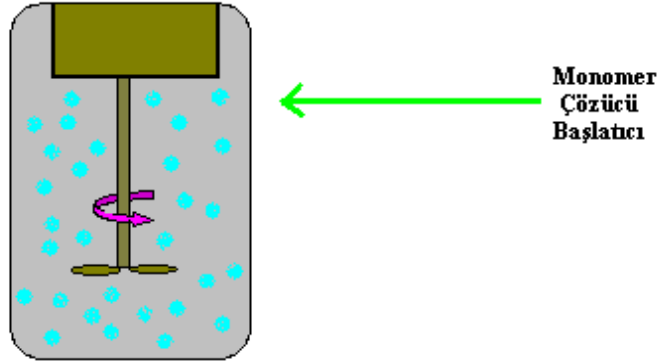
Kütle polimerizasyonunda reaksiyonlar ekzotermiktir, bu yüzden ısı transferi kolayca yapılabilir. Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlükleri;

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

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

4.2. Çözelti Polimerleşmesi

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



Şekil 4.2: Çözelti polimerizasyonu

Polimerizasyonda kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözerse polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna homojen çözelti polimerizasyonu adı verilir. Çözücü monomeri çözüp polimeri çözmemesi sonucu ortamda çözünmeyen toz ve tanecik halinde polimer kalır. Ortamın homojenliğinden bahsedilemez. Bu tür çözelti polimerizasyonlarına heterojen çözelti polimerizasyonu denir. Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine çok dikkat edilmelidir. Çözücünün erime ve kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Su da bir çözücüdür, ancak monomerlerin birçoğu organik olduklarından su içerisinde çözelti polimerizasyonu yapılamaz. Ancak poliakrilamit, poliakrilikasit, polimetilmetakrilat gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir. Vinilasetat, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilir.

- Çözelti polimerizasyonunun avantajları;
 - Viskozitenin düşük olması,
 - Sıcaklık kontrolünün sağlanması,
 - Ürünün hemen kullanılabilmesidir (boya, yapıştırıcı).
- Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları;
 - Karışımın mol kütlelerini düşürür,
 - Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir ancak bunun da maliyeti yüksektir,
 - Çözücü dikkatli seçilmezse çevre kirliliği olabilir.

4.3. Süspansiyon Polimerleşmesi

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 damlacıklar halinde dağıtılır yani monomerin suda süspansiyonu yapılır. Süspansiyonun karalı olması ve oluşan polimer parçacıklarının

birbirine yapışmaması için içine stabilizatör denilen kimyasallar katılır. Süspansiyon oluşturan bu maddeler monomerin etrafını sararak saklamaktadır. Gerekli önlemler alınmazsa tanecikler kümeleşerek bloklaşır. Stabilizatör olarak jelatin, kaolin, pudra, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyumhidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Ayrıca mekanik karıştırma ile damlaların birbirine yapışması engellenir.

Polimerizasyon başlatıcısı olarak monomerde (organik fazda) çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyon sonunda elde edilen toz polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur. Polimer granül halinde üretilir.

Stiren, metilmetakrilat, vinilklorür, vinil asetat bu yöntemlerle polimerleştirilebilir. Elde edilen en son ürüne bakılarak bu tür polimerizasyona inci veya tane polimerizasyonu da denir.



Resim 4.1: Süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerler

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

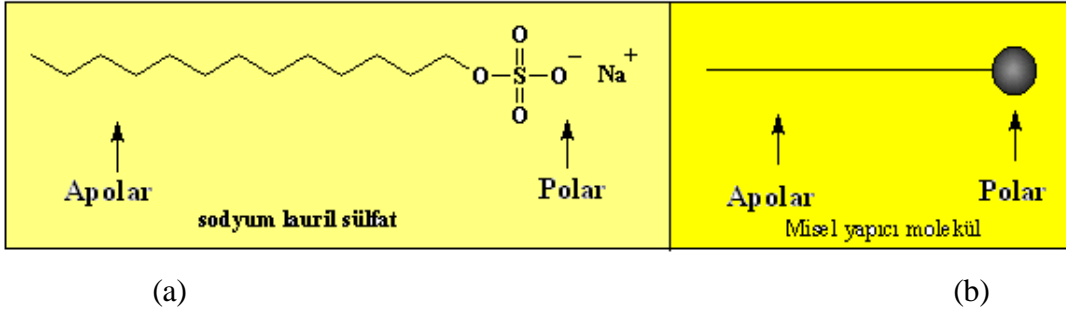
Akrilik asit, metakrilik asit, metil metakrilat, stiren, vinil asetat, vinil klorür, tetraflor etilen, klortrifloretilen monomerleri bu yöntemle polimerleştirilir.

Süspansiyonpolimerizasyonu endüstride çok sık kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir.

4.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

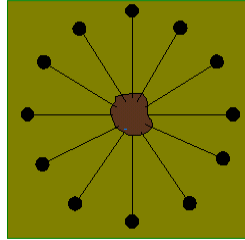
Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Su ortamında yüzey aktif bir madde ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımıyla ortama dağılmış haldedir. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir. Ortam devamlı karıştırılarak monomerin çok küçük parçacıklar halinde dağılarak elde edilmesi sağlanır. Emülsiyon polimerizasyonunda, ortamda; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcılar bulunmaktadır. Monomer yüzey aktif bir madde ile (sabun gibi) kararlı hale getirilir ve bu damlacıklara misel adı verilir. Misellerin bir ucu hidrofobik ve diğer ucu hidrofiliktir.

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



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

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

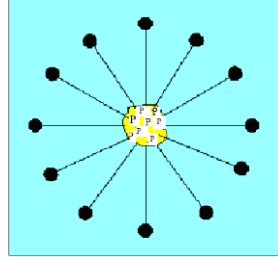


Şekil 4.4: İçerisinde monomer bulunan misel

Su içerisinde miseller çözüldükten sonra karıştırılarak ortama monomer katılır.

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

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



Şekil 4.5: Misel yapıcı moleküller tarafından sarılmış polimer tanecikleri

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



Resim 4.2: Araç lastiği

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

4.5. Koordinasyon Polimerleşmesi

Yapısı $CH_2=CHR$ şeklinde olan bir vinil monomeri, -R yan gruplarının polimer zinciri üzerindeki diziliş biçimine bağlı olarak sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimerler verir. Bu düzenlenmeler taktisite olarak bilinir ve koordinasyon polimerizasyonu yöntemiyle taktisitesi belli polimerler sentezlenebilir.

Koordinasyon polimerizasyonu 1950'lerde Karl Ziegler ve Giulia Natta tarafından kendi adlarıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanımıyla gelişmiştir.

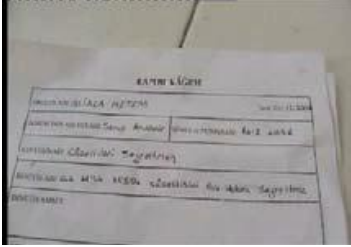
Ziegler-Natta katalizörlerinin en önemli endüstriyel uygulama alanlarından ikisi stereospesifik polietilen ve polipropilen üretimidir. Yüksek oranda dallanma nedeniyle radikalik mekanizmayla üretilen polietilenin kristalitesi ve yoğunluğu düşüktür. Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak üretilen polietilende dallanma önemsizdir, polimerin kristalitesi de yüksektir. Dallanma olmadığı için polimer kristalliği ve zincirler arası etkileşimler artarak polietilenin mekanik özelliklerini iyileştirir. İzotaktik polipropilen üretimi de Ziegler-Natta katalizörlerinin kullanımıyla gerçekleştirilmiştir.

Koordinasyon polimerizasyonu dışında iyonik polimerizasyon yöntemi de (özellikle anyonik katalizörler kullanılırsa) belli stereo düzende polimerler verebilmektedir. Radikalik polimerizasyonda polimer taktisitesi kontrol edilemez ve her zaman ataktik polimerler elde edilir. Koordinasyon polimerizasyonuna ayrıca stereospesifik polimerizasyon, bu yöntemle elde edilen polimerlere ise stereospesifik polimer denir.

UYGULAMA FAALİYETİ

Stirenin kalay (iv) klorür katalizörü ile çözelti polimerleşmesini yapınız.

Kullanılan araç gereçler: 500 ml'lik üçboğazlı balon, termometre, karıştırıcı, geri soğutucu, su banyosu, damlatma hunisi, şırınga, beherler

İşlem Basamakları	Öneriler
<ul style="list-style-type: none">➤ Balona 25 ml stiren ve 5 ml karbontetraklorür döküp balonu 80°C'ye kadar ısıtınız.	<ul style="list-style-type: none">➤ İş önlüğünüzü giyiniz, maskenizi takınız.➤ Çalışma ortamınızı hazırlayınız.
<ul style="list-style-type: none">➤ Balona şırınga ile SnCl₄'ün CCl₄ de %2'lik çözeltisinden 10 ml ilave ediniz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Çözelti ve ekleme kurallarına dikkat ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Karışımı 2 saat müddetince 80°C'de tekrar tutunuz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Sıcaklık ve süreye dikkat ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Polimeri kurutunuz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Kurutma işlemine dikkat ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Kullandığınız malzemeleri temizleyerek teslim ediniz.	<ul style="list-style-type: none">➤ Malzemeleri temizleyerek teslim ediniz.
<ul style="list-style-type: none">➤ Raporunuzu teslim ediniz. 	<ul style="list-style-type: none">➤ İşlem basamakları ve aldığınız notlardan faydalanarak raporunuzu hazırlayınız.➤ Raporunuzu öğretmeninize teslim ediniz.

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.	Balona 25 ml stiren ve 5 ml karbontetraklorür döküp, balonu 80°C'ye kadar ısıtınız mı?		
2.	Balona şırınga ile SnCl ₄ 'ün CCl ₄ de %2'lik çözeltisinden 10 ml ilave ediniz mi?		
3.	Karışımı 2 saat müddetince 80°C'de tekrar tutunuz mu?		
4.	Polimeri kurutunuz mu?		
5.	Kullandığınız malzemeleri temizleyerek teslim ettiniz mi?		
6.	Raporunuzu teslim ettiniz mi?		

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 soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Aşağıdakilerden hangisi bir polimerizasyon yöntemi değildir?
 - A) Emülsiyon polimerizasyonu
 - B) Kütle polimerizasyonu
 - C) Süspansiyon polimerizasyonu
 - D) Solvent polimerizasyonu
2. Genellikle granül halde üretilen polimerler hangi polimerizasyon yöntemi uygulanarak yapılır?
 - A) Süspansiyon
 - B) Emülsiyon
 - C) Kütle
 - D) Çözelti
3. Çözelti polimerizasyonunun dezavantajlarının arasında aşağıdakilerden hangisi yer almaz?
 - A) Karışımın mol kütesini düşürür.
 - B) Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir bu da maliyeti yükseltir.
 - C) Çözücü dikkatli seçilmezse çevre kirliliği oluşturabilir.
 - D) Polimerden misel uzaklaştırmak zordur.

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

4. ortamda; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcılar bulunmaktadır.
5. Elde edilen en son ürüne bakılarak bu tür polimerizasyona veya polimerizasyonu da denir.

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 soruları dikkatlice okuyunuz ve doğru seçeneği işaretleyiniz.

1. Kütle polimerizasyonunun en büyük dezavantajı aşağıdakilerden hangisidir?
A) Polimerin hacminin, monomere göre küçük olmasından dolayı kalıplarda boşluk kalması
B) Karıştırma güçlüğü, ısı transferi
C) Polimerizasyonun düşük olması
D) Zincir transferinin çok yüksek olması
2. H₂O hangi polimerizasyon yönteminde açığa çıkar?
A) Süspansiyon
B) Kütle
C) Emülsiyon
D) Kondenzasyon
3. Emülsiyon polimerizasyonunda ortamda neler bulunur?
A) Su, monomer, başlatıcı, misel yapıcı madde
B) Monomer, başlatıcı
C) Monomer, çözücü, başlatıcı
D) Monomer, katkı maddesi, başlatıcı
4. Aşağıdakilerden hangisi katılma polimerizasyonunun özelliklerinden biri değildir?
A) Monomerler aktif merkeze birer birer katılarak polimer zincirini büyütür.
B) Basamaklı polimerizasyonda denir.
C) Polimerizasyon sırasında zincir büyüklüğü değişmez
D) Polimerizasyonu iki çeşit başlatma yöntemi vardır.

Aşağıdaki cümlelerde boş bırakılan yerlere doğru sözcükleri yazınız.

5. Emülsiyon polimerizasyonunun tekniği özellikle üretiminde kolaylık sağlar.
6. Monomer, yüzey aktif bir madde ile kararlı hale getirilir ve bu damlacıklara denilir.
7. Süspansiyon polimerizasyonunda polimer halinde üretilir.
8. Çözelti polimerizasyonunun avantajlarından birisi viskozitenin olmasıdır.
9. Kütle polimerizasyonunun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlüklerinden biri de polimerin..... işlenebilmesidir.

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	A
2	D
3	B
4	C
5	polimer
6	polimerleşme
7	Ejektör
8	poliadisyon
9	yumuşak-elastik/ sert-sünek
10	kondensasyon polimerizasyonu
11	diaminlerle dikarboksilli asitlerin
12	poliglisini

ÖĞRENME FAALİYETİ-2'NİN CEVAP ANAHTARI

1	A
2	B
3	C
4	D
5	A
6	radikalik polimerleşme
7	benzoilperoksittir
8	bakır
9	akrilat ve stiren
10	katalizör

ÖĞRENME FAALİYETİ-3'ÜN CEVAP ANAHTARI

1	B
2	A
3	anyonik -katyonik
4	karbanyonlar
5	anyonik
6	metilsiyanoakrilat
7	su molekülleri

ÖĞRENME FAALİYETİ-4'ÜN CEVAP ANAHTARI

1	D
2	A
3	D
4	emülsiyon polimerizasyonunda
5	inci veya tane

MODÜL DEĞERLENDİRMENİN CEVAP ANAHTARI

1	B
2	D
3	A
4	B
5	sentetik kauçuğun
6	misel
7	granül
8	düşük
9	doğrudan

KAYNAKÇA

- BEŞERGİL Bilsen, **Polimer Kimyası**, Öz Baran Ofset Matbaacılık, Ekim 2008.
- PİŞKİN Erhan, **Polimerler-2 Mühendislik Polimerleri**, Pagev Yayınları, 2000.
- SAÇAK Mehmet, **Polimer Kimyası**, Gazi Kitabevi, Eylül 2006.
- TAŞKIRAN İsa, Ayhan EZDEŞİR, Erol ERBAY, M.Ali YAĞCI, Mehveş CÖBEK, Tülin BİLGİÇ, **Polimerler-1**, Pagev Yayınları, 1999.