

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇAPRAZ BAĞLI POLİMETİL METAKRİLAT POLİMERLERİNİN SENTEZİ
VE ŞİŞME PARAMETRELERİ İLE ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUKLARININ
TESPİTİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYAGER HAMİD JAVAHERİAN

İstanbul - 1993

ÇAPRAZ BAĞLI POLİMETİL METAKRİLAT POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE ŞİŞME PARAMETRELERİ İLE ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUKLARININ TESBİTİ

ÖNSÖZ

Bugün polimerlerin günlük yaşamımıza girmediği hiçbir alan kalmamış gibidir. Bu hızlı gelişme, birçok problemi de beraberinde getirmekte olup, çözümün bu konuda yapılacak araştırmalara bağlı olduğu gözükmemektedir. Bu nedenle, halen kullanılmakta olan polimerlerin yerine geçecek ve daha üstün istenilen özellikleri taşıyacak yeni polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışma yukarıdaki düşünceden hareket edilerek gerçekleştirilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde danışmanlığının yanısıra göstermiş olduğu yakın ilgiden dolayı Sayın Doç. Dr. Hüseyin Yıldırım'a ve hiç bir konuda yardımını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Eyüp Altun'a ve tezin hazırlanmasında, sonuçların irdelenmesinde ve grafiklerin çiziminde büyük bir emeği olan TÜBİTAK, Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Uzmanı Sayın Doç. Dr. Oğuz Okay'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tezi titizlikle yazan TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinden Yüksek Kimyager Emel Yıldız'a burada teşekkür etmekten mutluluk duyarım.

ABSTRACT

In this study, crosslinked Polymethyl methacrylate gels (PMMA) were synthesized starting from methyl methacrylate (MMA) and ethylene glycol dimethacrylate monomers in toluene and in the presence of azo-bis-isobutyronitril (AIBN) as the initiator of the polymerization.

The process of crosslinking polymerization and the properties of the polymer networks thus obtained were investigated by measuring the monomer conversion, the weight fraction of gel, as well as the equilibrium swelling degrees of the polymer networks.

Theoretical relationship between the synthesis conditions of the polymer networks and their properties were derived and the results were compared with the obtained experimental values.

The results showed that the synthesis condition of a PMMA gel of a given degree of swelling can be predicted using the model developed in this study.

İÇİNDEKİLER

SAHİFE

ÖZET

ABSTRAKT

BÖLÜM I: GİRİŞ 3

BÖLÜM II. TEORİK KISIM 7

II.1. Polimerlerin tarihi gelişimi ve önemi 7

II.2. Polimer hakkında genel bilgi 8

II.3. Polimerizasyon yöntemleri, polimerlerin yapıları ve özellikleri 9

II.3.1. Katılma (Zincir) polimerizasyonu 14

II.3.1.1. Serbest radikal polimerizasyonu 14

II.3.1.1.1. Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar 17

II.3.1.1.2. Serbest radikal polimerizasyonunun mekanizması 19

II.3.1.1.3. Serbest radikal polimerizasyonun kinetiği 21

II.3.1.2. Katyonik polimerizasyon 32

II.3.1.3. Anyonik polimerizasyon 34

BÖLÜM III. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE AĞ YAPI

OLUŞUMUNUN MODELLEMESİ 36

III.1. Reaksiyon hız denklemlerinin türetilmesi 41

III.2. Hesaplamalar 45

III.3. Polimer ağ yapıları ile ilgili tanımlamalar 51

III.4. Analitik çözümler 56

BÖLÜM IV. DENEYSEL KISIM	63
IV.1. Kimyasal maddeler	63
IV.2. Kullanılan düzenekler	65
IV.3. Polimer örneklerin fizikokimyasal karakterizasyonu	67
IV.3.1. Örneklerin Molekül ağırlığı tayini	67
IV.4. Deneysel yöntem	68
IV.4.1. PMMA örneklerinin hazırlanması	68
IV.4.2. Çapraz bağlı PMMA örneklerinin hazırlanması	68
BÖLÜM V. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	70
BÖLÜM VI. SONUÇLAR	
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	95

SEMBOL LİSTESİ

A^* : Primer radikal

I : Başlatıcı

M_1 : Monovinil monomer (MVM) üzerindeki vinil grubu

M_2 : Divinil monomer (DVM) üzerindeki vinil grubu

M_3 : Polimere asılı vinil grubu

M_{1*} : M_1 tipi uç gruba sahip polimer radikali

M_{2*} : M_2 tipi uç gruba sahip polimer radikali

M_{3*} : M_3 tipi uç gruba sahip polimer radikali

R^* : Toplam polimer radikali $= \sum_{i=1}^3 M_{i*}$

X_i : i tipi radikalin mol kesri

$$X_i = \frac{[M_{i*}]}{\sum_{i=1}^3 M_{i*}} = \frac{[M_{i*}]}{[R^*]}$$

μ : Çapraz bağ

D : Ölü polimer

P : Toplam polimer ($D+R^*$)

k_d : Başlatıcının bozulma hız sabiti

f : Başlatıcının etkinlik kesri

k_{ai} : Primer radikalin i tipi vinil grubu ile reaksiyon hız sabitesi

k_{pij} : i tipi radikalin j tipi vinil grubu ile büyüme hız sabitesi

k_{tcij} : i ve j tipi radikallerin birleşme ile sonlanma hız sabitesi

k_{tdij} : i ve j tipi radikallerin orantısız sonlanma hız sabitesi

m_1 : MVM den oluşan polimerdeki üniteler

m_2 : DVM den oluşan polimerdeki üniteler

EGDMA : Etilen glikol dimetakrilat

MMA : Metil metakrilat

AIBN : 2,2' Azobis izobütironitril

MVM : Monovinil monomer

DVM : Divinil monomer



BÖLÜM I.

GİRİŞ

Polimerler çok sayıda monomer moleküllerinin birbirleri ile kimyasal olarak bağlanmaları sonucu oluşan makromoleküllerdir. Tipik bir polimer molekülü binlerce monomer biriminden oluşan tek bir zincir içerir ki böyle polimerlere doğrusal polimer denir (Şekil 1A). Diğer bir zincir şekli ise polimerin dallanmış yapısıdır (Şekil 1B). Bu dallanmış yapıdaki polimerler birbirleri ile çapraz bağlar oluşturarak sonsuz molekül ağırlığında üç boyutlu bir ağ yapı verirler (Şekil 1C). Polimer ağ yapılar çözücülerde çözünmezler ancak şişerler ve bir jel oluştururlar.

Serbest radikal kopolimerizasyonu ile polimer ağ yapı sentezi ilk olarak 1934 yılında Staudinger tarafından gerçekleştirilmiş olup arada geçen 59 sene içinde bu konuda onbinlerce çalışma yapılmıştır (1). Bilimadamlarının polimer ağ yapı sistemlerine olan yoğun ilgisi böyle sistemlerin yüksek çözücü absorplama yetenekleri ve jel halinde çeşitli kimyasal reaksiyona girebilmeleri nedeniyledir. Ağ yapılı polimerler; çevre teknolojisinde (iyon değiştirici reçineler, selektif reçineler, absorbanlar), biyoteknoloji ve biyomühendislikte (enzim ve hücrelerin immobilizasyonu, kontrollu salınım sistemleri, yapay organlar, katı hal protein sentezi, kontak lensler,...), kimya mühendisliğinde (katalizörler), ziraat mühendisliğinde (hidrofilik jeller) ve diğer birçok alanda kullanılmaktadırlar ve özelliklerinin geliştirilmesi ile de kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır.

Çapraz bağı polimerlerden bir gramı bir litre suyu emebilen ve süper absorban olarak adlandırılan ağ yapılı polimerlerin "çocuk bezi" olarak kullanımı burada bir örnek olarak verilebilir. Diğer yandan ilk olarak 1978 yılında gözlenen tersinir olarak ani hacim değiştirebilen "Tanaka jelleri" nin sentetik kas yapımı, devre açma-kapama sistemi v.b. gibi alanlarda geleceğin malzemesi olabileceği dikkat çekmektedir (2).

Ağ yapılı polimerlerin özelliklerini yapılarındaki çapraz bağların sayısı belirler. Örneğin düşük çapraz bağ yoğunluğunda bir polimer çok şişer ve böylece kimyasal reaksiyonlara kolaylıkla girerler. Buna karşılık çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan polimer sert ve dayanıklıdır. Ancak çözücülerde çok az şiştiklerinden dolayı kimyasal reaksiyonlara sadece yüzeyleri ile katılırlar. Ağ yapılı polimerlerin 59 yıl gibi uzun bir mazisine rağmen halen sentez şartları ile özellikleri arasındaki ilişkiler tam olarak anlaşılamamıştır. Sentez sırasında ortamın seyreltikliğine ve divinil monomer (DVM) konsantrasyonuna bağlı olarak gelişen halka oluşum reaksiyonları ile homojen olmayan çapraz bağlanma deneysel verilerin teorik değerlerden farklı olmasına yol açmaktadır.

Ağ yapılı polimerlerin sentez şartları ile özellikleri arasındaki ilişkilerin açıklanması için çeşitli teoriler ortaya atılmıştır. İstatistiksel teoriler, ağ yapı oluşumuna katılan vinil gruplarının reaktivitelerinin eşit ve sabit olduğu kabulüne dayanmaktadır (3). Ancak serbest radikal mono vinil monomer (MVM) ve DVM kopolimerizasyonlarında en az üç tane ayrı reaktiviteye sahip vinil grubu vardır. Dolayısıyla istatistiksel teoriler kinetik olarak kontrol edilen ağ yapı oluşum sistemlerini açıklayamazlar. Son yıllarda ağ yapı oluşumunu

açıklamak için kinetik teoriler ortaya atılmıştır (4).

Metil metakrilat (MMA) - Etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) jellerinin özelliklerini (örneğin şişme derecesi) ağ yapıları belirlemektedir; yapıları ise sentez koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Bir başka ifade ile özellik, yapı ve sentez şartı arasında üçlü bir ilişki mevcuttur.

MMA - EGDMA kopolimerizasyonu sırasında EGDM molekülünün büyüyen polimer radikalleri ile reaksiyonu sonucu polimer zincirleri üzerinde asılı vinil grupları oluşur. Bu asılı vinil gruplarının başka polimer radikalleri ile reaksiyonları, yani çapraz bağlanma reaksiyonları, ağ yapı oluşumunu sağlar. Bilindiği gibi bu kopolimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları aynı zamanda yürür ve dolayısıyla kopolimerizasyon reaksiyonunun herhangi bir anında EGDMA üniteleri polimerde tek veya her iki vinil grubu ile bağlanmış olarak bulunur.

Polimerizasyonun belirli bir dönüşümünde jelleşme olur ki bu noktaya jelleşme noktası denir. Polimerizasyon ortamı çözelti halinden jel haline geçer. Bu anda istatistiksel teorilere göre "primer zincirin" ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı başına bir ünite çapraz bağlıdır (5).

Jelleşme noktasından sonra, polimerizasyon ortamında çözünen polimer zincirleri (sol) reaksiyon ilerledikçe ağ yapıya bağlanırlar ve jelin ağırlığını arttırırlar. Ağ yapı oluşum prosesi vinil gruplarının tamamen reaksiyona girdiğinde veya polimerizasyon sıcaklığı polimerizasyon sisteminin camsı

geçiş sıcaklığına ulaştığında sona erer (6).

Bu çalışmada serbest radikal mekanizma ile polimer ağ yapı oluşumu MMA, EGDMA monomer sistemi ve AIBN başlatıcısı ile incelendi.

Jelleşme noktası, jel fraksiyonu, jelin çözücülerde şişme derecesi sentez şartlarına bağlı olarak incelendi.

Diğer yandan teorik bir kinetik model hazırlandı ve deneysel çalışma sonuçları teorik modelin sonuçları ile mukayese edildi.

Sonuçta MMA - EGDMA kopolimerizasyonun jelleşme noktası önceden teorik bir denklemlle tahmin etme olanağı sağlandı.

BÖLÜM II

TEORİK KISIM

II.1. Polimerlerin tarihi gelişimi ve önemi

1920 yılında Alman kimyacı Staudinger "makromolekül" kavramını ortaya attı (7). Selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduğunu ileriye sürdü. Polistiren ve polioksimetilen için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri verdi. 1926 yılında Svendberg ultrasantrifüj yöntemi ile polioksimetilenin molekül ağırlığının 100.000 civarında olduğunu gösterdi (7). 1930 yılından sonra fiziksel ölçme yöntemlerinin hızla gelişmesi sonucu makromoleküllerin yapıları tam olarak aydınlatılmış ve yeni makromoleküller sentez edilmiştir. Öteyandan doğal makromoleküller; selüloz, kauçuk, proteinler v.s. analiz edilmeye başlandı. Makromoleküllerin önemini ve imkanlarını gören kimya endüstrisi bu alandaki çalışmalarını hızlandırdılar. 1927 yılında IG-Farben (BASF) Bayer, Hoechst firmaları 1929 yılında polistireni patent adları altında ürettiler ve insanlığın hizmetine sundular (7).

1923 yılında Du Pont firması Carothers adında bir bilim adamının başkanlığında yeni makromoleküllerin sentezine başladılar ve makromoleküllerin sentez yöntemleri de ilk defa Carothers tarafından ileriye sürüldü (8).

Makromolekül kavramı 1950 li yıllarda araştırmacıların eğilimi ve sentez

edilen başlangıç maddesinin basit bir birim "mer, monomer" olarak adlandırılarak bunun çoklu yapısına polimer denmesi daha uygun bulundu. Bundan sonra da makromolekül hangi monomerlerden sentez edilmiş ise onun başına poli kelimesi eklenmesi ile adlandırıldı. Bu şekilde adlandırılma ile makromolekül kavramı yerini polimer kavramına bıraktı.

Günlük hayatımızda yer alan polimerik malzemeler geniş bir grubu kapsamaktadır. Bu polimerik malzemeler fiziksel ve mekanik özelliklerine göre üç ana sınıfa ayrılır. Plastikler, elyaflar, elastomerler.

Bu sınıflandırmaya göre polimerik malzemelerin kullanım alanları farklıdır. Plastikler başlı başına bir endüstri kolu olup çok geniş bir alana hitab etmektedir. Reçineler, boyalar, yapıştırıcılar, ev aletleri, kullanım malzemeleri, oyuncaklardan yanmaz malzemelere kadar geniş bir alanı kapsamaktadır. Elyaflar ise başlı başına bir saha olup tekstil endüstrisini, elastomerler ise plastik malzemelerinin imalatı olan kauçuk endüstrisini teşkil etmektedir.

2.2 Polimerler hakkında genel bilgi

Doğal polimerik maddelerin kullanımı çok eski tarihlere kadar uzanır. Hammaddelerin işlenmesindeki zorluklar ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersiz olması nedeniyle doğal polimerik maddelerinin endüstriyel kullanımında problemler ortaya çıkmıştır. Bu dezavantajları nedeniyle doğal

polimerler yerlerini tarihsel gelişim içinde modifiye edilmiş polimerlere yani yarı sentetik polimerlere bırakmışlardır. Bunlara örnek olarak 1846 yılında Schöbein tarafından sentezlenen nitroselüloz ile 1865 yılında Schutzenberg tarafından elde edilen selüloz asetat verilebilir (7). Tamamen sentetik bir polimerik malzeme ise 1907 yılında Baekland tarafından fenol ve formaldehitin reaksiyonu ile elde edilen ve bakalit olarak adlandırılan fenolik reçinelerdir (7).

Son yıllarda, özellikle yüksek termal ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliaril sülfon, polieter keton, polifenil v.b. gibi önemli plastikler geliştirilmiştir. Plastiğin önemini Amerika'da son zamanlardaki üretim artışına bakarak anlayabiliriz. 1979 da ABD' de plastik üretimi 19 milyon ton/yıl değerini aşarak çelik üretiminin üzerine çıkmış ve bu tarih plastik çağının başlangıcı olarak kabul edilmiştir (9).

Polimerler en basit tanımıyla çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Carothers sınıflandırmasına göre a) Zincir polimerizasyonu ve b) Kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere polimerizasyon reaksiyonları iki grupta incelenebilirler (8).

2.3 Polimerizasyon yöntemleri ve polimerin yapıları ve özellikleri

Polimerler, en basit tanımıyla çok sayıda aynı veya farklı atomik

grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Sentetik polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan "mer" veya "monomer" denilen basit birimlerden oluşur. "Poli" latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir ki "mer" sözcüğü ile birleştirilerek bu yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin adlandırılmasında kullanılmıştır.

Düşük molekül ağırlıklı polimerlere "oligomer" denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için molekül ağırlığının belli bir büyüklükte olması gerekir. 10^6 ve daha büyük molekül ağırlıklı polimerler için bazan yüksek molekül ağırlıklı polimer sözcüğü de kullanılmaktadır.

Doğal polimerlerin bazıları ise farklı yapılarıdaki değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmuştur.

"Biyopolimerler" olarak adlandırılan ve yaşamla ilgili bir çok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan proteinler, nükleik asitler (DNA - RNA) ve enzimler bu tür doğal polimerlere örneklerdir.

Bu karmaşık yapıdaki, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler çoğu zaman daha uygun bir sözcük olan "makromoleküller" olarak da adlandırılmaktadır.

Polimerler doğal veya sentetik olabilir. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile

elde edilen polimerlere yarı sentetik polimerler denir ki, buna örnekler doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleridir.

Organik polimerler yapılarındaki başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomlarını içerirler. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerler "homo zincir", farklı atomlar ise "hetero zincir" polimerler olarak adlandırılırlar. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer almazlar.

Kararlı yapılar elde edilebilmesi için ikinci koşul da ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterli olmasıdır. Örneğin birçok organik polimerde ana zincir karbon homo zincirlerinden oluşmuştur. Karbon-karbon bağ enerjisi 80 kcal/mol olup yeterli kararlılık sağlamaktadır. Buna karşın O-O (34 kcal/mol) ve N-N (37 kcal/mol) bağ enerjileri düşük olduğundan bu atomlardan homo zincir polimerler hazırlanamaz.

Organik polimerler, diğer organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplarda sınıflandırılabilirler. Örneğin alifatik veya aromatik olabilirler. Organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmayan inorganik polimerlerde ana zincirde karbon atomu yerine, periyodik cetveldeki IV - VI grup elementler yer alır. Si, Ge, B, P ve diğerleri homo veya hetero zincir yapılar oluşturur. Doğal ve sentetik zeolitler tipik inorganik polimerlerdir.

İnorganik polimerlerde ana zincirde bağ enerjileri genellikle organiklerden yüksektir. Örneğin (B - O) bağ enerjisi 119.3 kcal/mol ve Si için bu değer 83.9 kcal/mol dür. Dolayısıyla bu polimerler daha yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterirler.

Ana zincirlerinde karbon içermeyen fakat yan zincirlerinde karbonlu bileşikler taşıyan polimerler "elemento-organik" polimerler olarak adlandırılır. Bu grupta polisiloksanlar en yaygın olarak kullanılanlardır.

Polimerler, yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerler "homopolimer" adını alır. Örneğin etilen grubunun tekrarlandığı polietilen bir homopolimerdir. Eğer polimerler iki monomerin karışımından oluşuyorsa "kopolimer" adını alırlar.

Eğer polimerde bir ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa bu bir "graft-kopolimer" dir.

Homo olsun kopolimer olsun polimerler;

- a) Dallanmış,
- b) Doğrusal,
- c) Çapraz bağlı olabilir.

Polimerler, sentez yöntemlerine göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin ester oluşumu gibi bir kondenzasyon reaksiyonu ile sentez edilen polimerler kondenzasyon polimerleri olarak adlandırılır. Eğer sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine,

zincirin halkaları gibi katılmasıyla oluşuyorsa polimerler "zincir" veya "katılma" polimerlerdir.

Plastikler işleme şekillerine başka bir ifade ile ısıya veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grup altında incelenirler.

a) Termoplastikler

b) Termosetler

Termoplastikler ısı ve basınç altında yumuşar akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Tekrar tekrar yumuşatıp şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece "çözücü döküm" gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve yumuşamaz polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar yumuşayamazlar, şekillendirilemezler.

Polimerler fiziksel durumlarına göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin "amorfl", "kristalin", "yarı kristalin" polimerlerden söz edilebilir. Amorf polimerlerde polimer zinciri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılarda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin, diğer bölümler amorf yapıdadır.

Polimerler yerine polimerlere özgü bazı tanımlarla sınıflandırılabilirler. Bu tanımlarda da yine polimerlerin fiziksel halleri ve geçişleri ile ilgilidir. Örneğin

"kauçuksu polimerler" camsı geçiş sıcaklığının üstünde bulunan polimerlere verilen addır. Camsı polimerler ise camsı geçiş sıcaklığının altında bulunan polimerleri adlandırmak için kullanılır.

2.3.1. Katılma (zincir) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu türde, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür v.b. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur.

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede (0.1 sn gibi) yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer molekülü vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomerin polimere dönüşümü artar. Ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

2.3.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerizasyon başlıca üç aşamada gerçekleşir;
a) başlama b) çoğalma c) sonlanma.

a) Başlama

Bu aşamada monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu ile sağlanabilir. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit v.b. gibi) ve diazo bileşikler (azobisisobutyronitril, trifenil azobenzen v.b. gibi) veya redoks başlatıcılar (alkil veya aril peroksit veya hidroperoksitler ile okside olabilen metal iyonları) kullanılır.

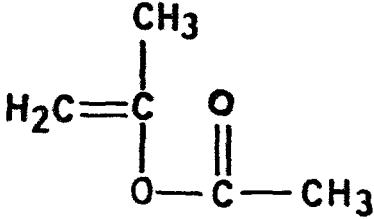
b) Çoğalma

Bu basamakta başlatıcı monomer zincir radikali ortamdaki monomer molekülleri ile reaksiyona girerek zincirin hızla büyümesi gerçekleşir.

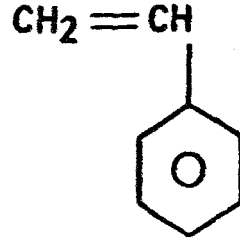
c) Sonlanma

Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma; birleşme, orantısız veya zincir transfer reaksiyonları ile olabilir.

Radikal polimerizasyonunda kullanılan polimerler vinil ve dien monomerleri olup etilen ve butadien türevleridir. Etilen türevleri $\text{CH}_2=\text{CHX}$ veya $\text{CH}_2=\text{CYX}$ formülleri ile gösterilir. Bu formüllerde X ve Y substitue grupları gösterir.

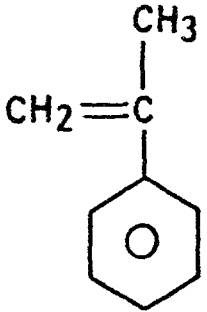
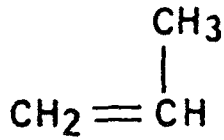


Metil metakrilat

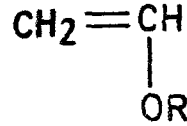


Stiren

Vinil monomerlerinde yer alan substitue gruplarının elektronegatiflik ve rezonans stabilitesine bağlı olarak bileşiklerin polimerleşme eğilimi artar veya azalır. Söz konusu substitue gruplar elektron çekici özelliğe sahip ise polimerleşme eğilimi artar. Örneğin monosubstitue etilenlerde $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$ gruplarının polimerizasyonunun eğilimini artırdığı bilinmektedir. Substitue gruplar elektron itici özelliğe sahip ise polimerleşme eğiliminin azaldığı görülür.

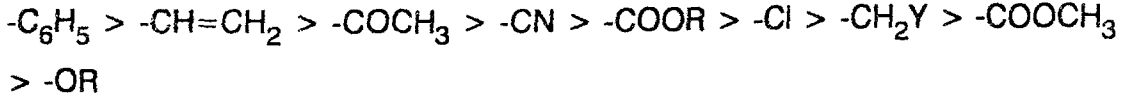
 α -metil stiren

Propen



Vinil eter

Bu gibi bileşiklerin serbest radikal polimerleşme eğiliminin azaldığı bilinmektedir. Substitue gruplarının etkinlik sırası;



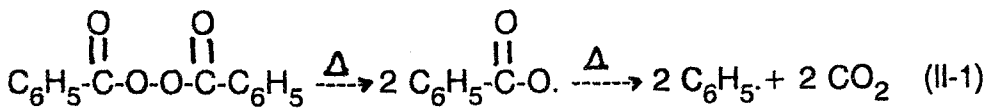
Bir başlatıcı uygun koşullarda parçalandığında monomerden daha aktif radikaller veren bir bileşiktir. Meydana gelen radikallerin monomerle reaksiyona girerek aktif merkez oluşturacağı süreye kadar kararlı olması gerekir. Zira bir radikalın meydana gelmesiyle yok olması çok kısa bir andır.

O halde etkin bir başlatıcı parçalandığında oluşan her bir radikal bir zincir büyümesine yol açıyorsa bu başlatıcıya etkin başlatıcı denir. Başlatıcının bu etkinliği f ile gösterilir ve f 'in değeri 0.8 - 1 arasında ise bu tür başlatıcılar etkin başlatıcıdır.

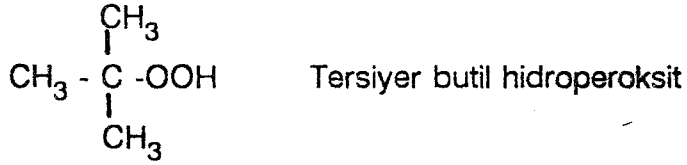
2.3.1.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar

1- Organik Peroksitler

a) Benzoil peroksitler

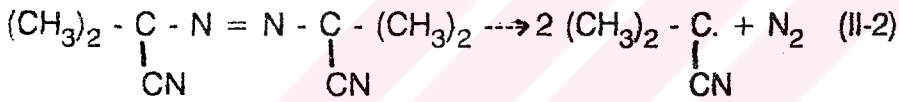


b) Hidroperoksitler



2) Azo başlatıcılar

Isıtıldıklarında azot gazının çıkmasıyla radikal oluştururlar.



Azoizobisbutironitril

Butironitril radikali

3) Anorganik peroksitler

Persülfatlar da bu sınıfa dahil edilebilir.

Na_2O_2 , BaO_2 ve H_2O_2 , sülfatlar da $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$.

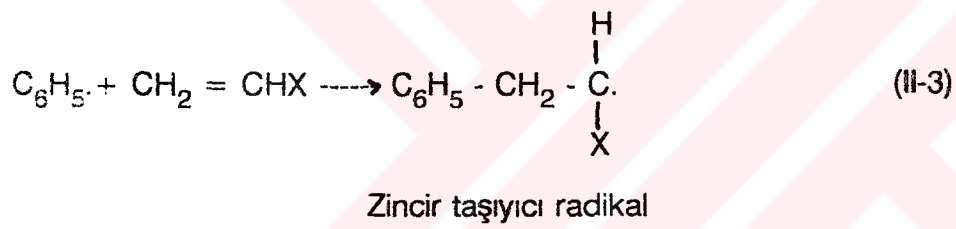
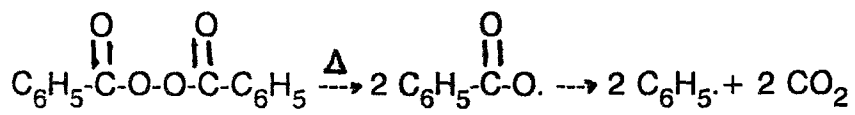
Genellikle sulu ortamdaki polimerizasyonlarda kullanılır (süspansiyon).

4) Yüksek enerjili ışınlar

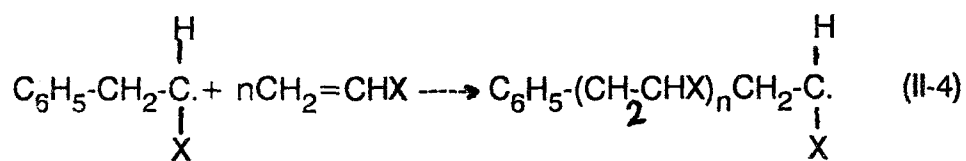
Bu ışınlar α , β , γ ve x ışınları olup serbest radikal meydana getirebilir.

2.3.1.1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonun mekanizması

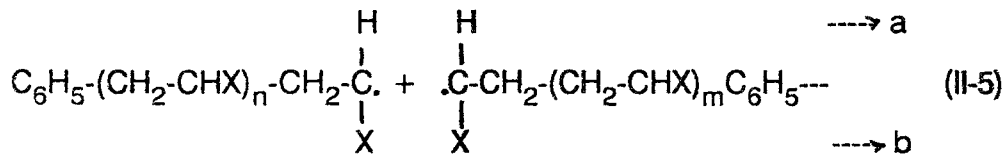
Başlama:



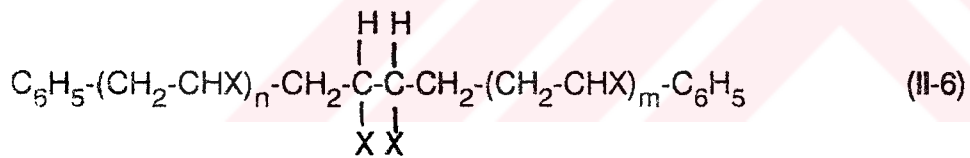
Çoğalma



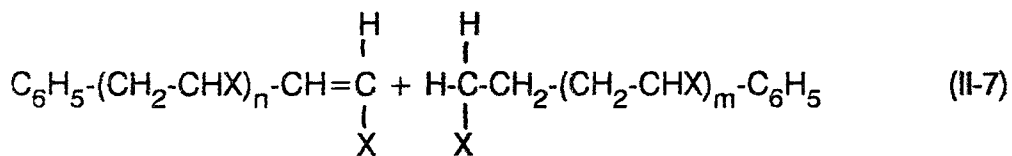
Sonlanma



a) Birleşme ile sonlanma



b) Orantısız sonlanma



c) Zincir transferi ile sonlanma

Dört şekilde olmaktadır.

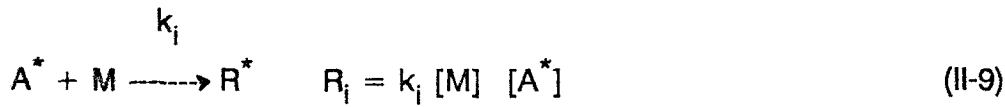
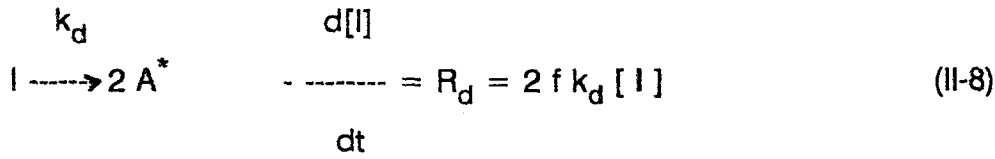
- a) Monomere
- b) Başlatıcıya
- c) Çözücüye
- d) Polimere

zincir transferi ile de sonlanma gerçekleşebilir.

Reaksiyonun başlama aşamasında aktif merkez oluşur. Aktif merkezler monomer ile reaksiyona girerek monomer birimlerinin birbiri ardında zincire eklenmesini sağlar. Monomerlerin zincire eklenmesi polimerlerin ilerleme aşaması olur. Polimerizasyon sırasında monomer konsantrasyonu sürekli azalır. Büyük molekül ağırlıklı polimerler bir anda oluşur. Reaksiyon süresinin uzaması ile verim artmasına karşın molekül ağırlığı ve zincir uzunluğu pek değişmez. Sıcaklığın artması ile reaksiyon hızı artar ve verim azalır. Serbest radikal polimerizasyonunda başlama, çoğalma ve sonlanma hızları birbirinden farklıdır.

2.3.1.1.3. Serbest Radikal Polimerizasyonunun kinetiği

- a) Başlama aşaması



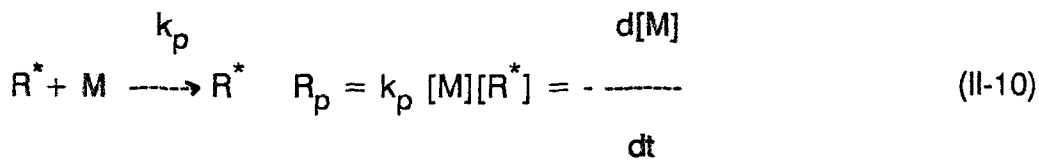
f : Başlatıcının etkinlik faktörü olup polimer zincirlerinin oluşmasında etkin olan primer radikallerinin kesrini gösterir.

Bu aşamada başlatıcı (I) K_d hız sabitesi ile parçalanıyor ve (A^*) primer radikalleri oluşuyor. Oluşan radikaller monomer ile reaksiyona girerek k_i hız sabitesi ile başlama reaksiyonu gerçekleştiriyor.

b) Çoğalma aşaması

Bu aşamada binlerce monomer zincire katılır.

K_p : Çoğalma hız sabiti olmak üzere

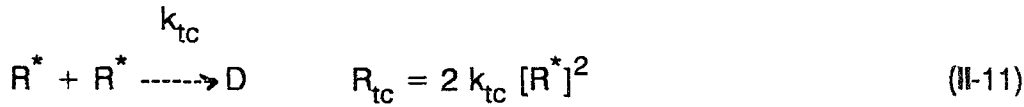


denklemini verilebilir.

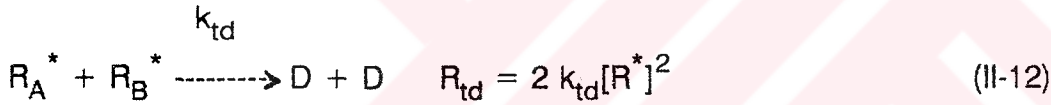
c) Sonlanma aşaması

Sonlanma üç şekilde olabilir.

1- Birleşme ile sonlanma (termination combination)



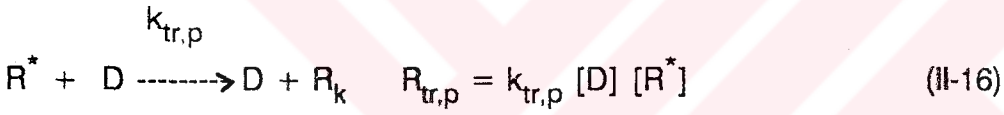
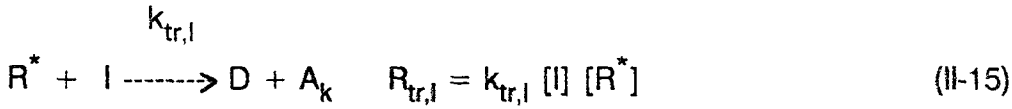
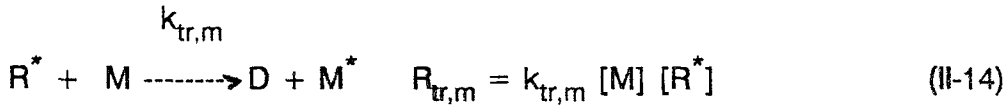
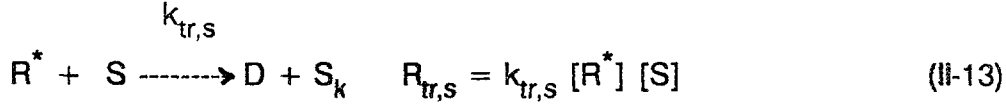
2- Orantısız (bölünme ile) sonlanma (termination disproportion)



Sonlanma reaksiyon hız sabitine k dersek $k = k_{tc} + k_{td}$ olmaktadır. Bu durumda $R_t = 2 k_t [M]^2$ olarak elde edilmektedir.

3- Zincir transferi ile sonlanma

Zincir transferi; çözücüye, başlatıcıya ve polimer molekülüne olabilir. Transfer reaksiyonu ile zincirin büyümesi durur. Aynı zamanda yeni bir radikal üretilmiş olur. Meydana gelen yeni radikal yeteri kadar aktif ise yeni bir zincir oluşumu başlatabilir. Bu nedenle zincir reaksiyonu adını alır. Zincir transferleri ile ilgili reaksiyonu şu şekilde gösterebiliriz.



Yukarıda verilen II-13, II-14, II-15 ve II-16 denklemlerinde görülen $k_{tr,s}$, $k_{tr,m}$, $k_{tr,l}$ ve $k_{tr,p}$ sırası ile çözücüye, monomere, başlatıcıya ve polimere zincir transfer hız sabitidir.

Kararlı hal koşuluna göre başlama ve sonlanma hızları eşittir. Yani $R_i = R_t$ öte yandan $R_i = R_d$ olur.

$$2 f k_d [I] = k_t [R^*]^2 \quad (II-17)$$

$$[R^*]^2 = \frac{R_t}{k_t} = \frac{2 f k_d [I]}{k_t} \quad (\text{II-18})$$

Diğer taraftan çoğalma hız sabitini hatırlarsak;

$R_p = k_p [M] [R^*]$ idi. Bunun karesini alıp $[R^*]$ yerini bir önceki eşitlikten elde ettiğimiz karşılığı yazarsak;

$$R_p^2 = k_p^2 [M]^2 \frac{2 f k_d [I]}{k_t} \quad (\text{II-19})$$

$$R_p^2 = \frac{2 k_p^2 f k_d}{k_t} [M]^2 [I] \quad (\text{II-20})$$

$$R_p = 2 k_p^{1/2} \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [M] [I]^{1/2} \quad (\text{II-21})$$

olarak ortaya çıkar.

$$2^{1/2} k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} = K \quad \text{kabul edersek}$$

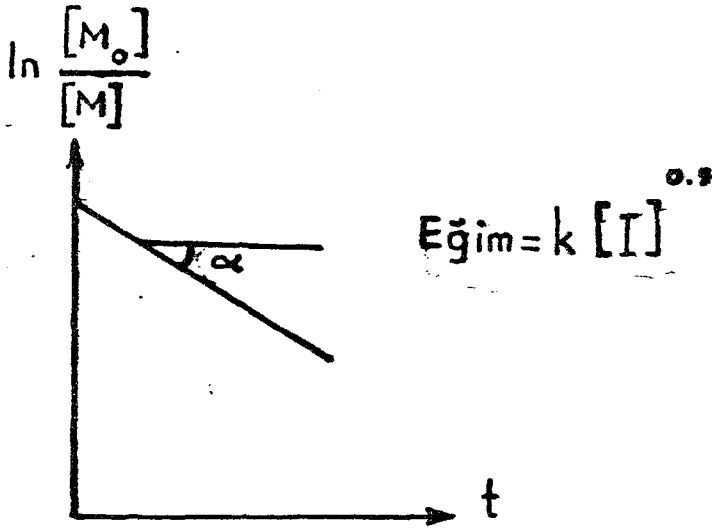
$$R_p = k_a [M] [I]^{1/2} \quad \text{olarak elde edilir.} \quad (\text{II-22})$$

Polimerin dönüşüm yüzdesi (% 10) un altına ise bu denklem geçerli olacaktır.

$$-\frac{d[M]}{dt} = K [M] [I]^{1/2} \quad (\text{II-23})$$

$$-\frac{d[M]}{[M]} = K [I]^{1/2} dt \quad (\text{II-24})$$

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = K [I]^{1/2} t \quad (\text{II-25})$$



Kinetik inceleme zincir uzunluğu ile yapılır. Bu da polimerin Pn sayısına bağlıdır.

$$P_n = \frac{\text{Polimerizasyon hızı}}{\text{Zincir sonlarının oluşma hızı}} \quad (\text{II-26})$$

(Sonlanma reaksiyonlarının hızları toplamı)

Yani daha açık bir şekilde;

$$P_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M] [M^*]}{k_{tc} [M^*]^2 + 2k_{rd} [M^*]^2 + k_{tr,I} [M^*] [I] + k_{tr,M} [M^*] [M] + k_{tr,S} [M^*] [S]} \quad (\text{II-27})$$

yazılabilir.

$$R_t = R_{tc} + R_{td} + R_{tr,I} + R_{tr,M} + R_{tr,S}$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{(k_{tc} + 2k_{td})}{k_p} \frac{[M^*]}{[M]} + \frac{k_{tr,I}}{k_p} \frac{[I]}{[M]} + \frac{k_{tr,S}}{k_p} \frac{[S]}{[M]} \quad (II-28)$$

olarak elde edilir.

$$\frac{k_{tr,M}}{k_p} = C_M \quad \text{Monomere zincir transfer sabiti}$$

$$\frac{k_{tr,I}}{k_p} = C_I \quad \text{Başlatıcıya zincir transfer sabiti}$$

$$\frac{k_{tr,S}}{k_p} = C_S \quad \text{Çözücüye zincir transfer sabiti}$$

$$\frac{k_{tc} + 2 k_{td}}{k_p} = A'$$

$$\frac{k_{tc} + k_{td}}{k_p} = A''$$

kısaltmalar yapılırsa;

$$\frac{1}{P_n} = C_M + A' \frac{[M^*]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (\text{II-29})$$

şeklinde olur.

$$R_p = k_p [M^*][M] \quad \text{---} \quad [M^*] = \frac{R_p}{k_p[M]} \quad (\text{II-30})$$

Diğer taraftan;

$$R_p = K [M] [I]^{1/2}$$

$$I = \frac{R_{p2}}{k^2 [M]^2} \quad \text{O halde;}$$

$$\frac{1}{P_n} = C_M + A' \frac{R_p}{k_p [M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{k^2 [M]^3} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (\text{II-31})$$

[M] nun pek değişmediğini kabul ediyor ve R_p ye bağlı olduğunu düşünüyoruz.

Ortamda çözücü olmazsa;

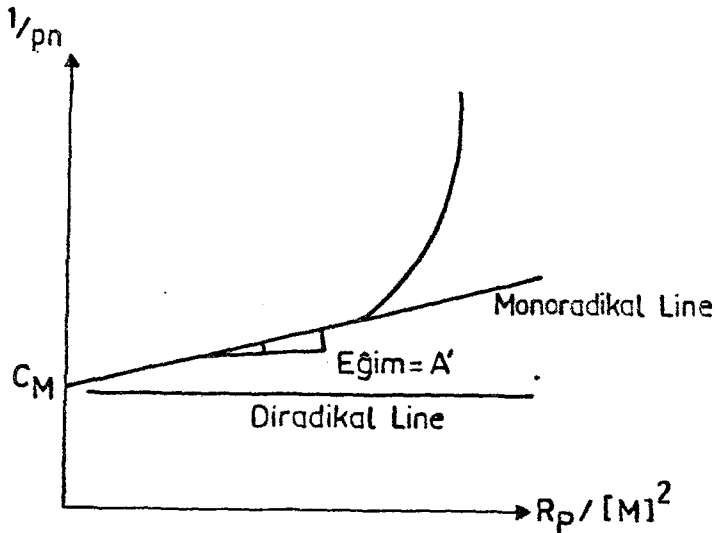
$$C_S \frac{[S]}{[M]} = 0 \quad \text{olur.}$$

Bu durumda

$$\frac{1}{P_n} = C_M + A' \frac{R_p}{[M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{k^2 [M]^3} \quad \text{olur.} \quad (\text{II-32})$$

Bu ifade R_p ye göre $y = a + bx + cx^2$ olur ki $C_I = 0$ bu eşitlik olmaz, yani $C_I = 0$ olur.

Yukarıdaki eşitlikten C_M ve A' büyüklükleri, $1/P_n$ ve $R_p/[M]^2$ arasındaki grafikten elde edilir.



$$\left[\frac{1}{P_n} - C_M - A' \frac{R_p}{[M]} \right] = C_I \frac{R^{2p}}{k^2 [M]^3} \quad (II-33)$$

D

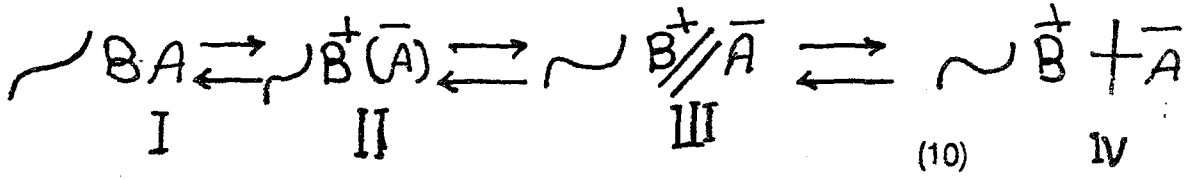
$$D = C_I \frac{[I]}{[M]} \text{ eşitliği sağlanmış olur.} \quad (II-34)$$

denklemini (II-33) göre $R_p \rightarrow 0$ C_M büyüklüğünde polimerler C_M küçülürse molekül ağırlığı yükselir.

2.3.1.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyonda aktif merkezler ya karbanyum iyonları, oksonyum iyonları veya bazı durumlarda amonyum iyonlarıdır. Bu iyonlar karşı iyonlar ile birlikte bulunur. Polimerizasyonu yürüten kuvvet iyon-karşı iyon ilişkisinin belli bir bağlanma gücüdür.

İyon-karşı iyon arasındaki durum 4 şekilde olur.



I- Kovalent bağ yapar, polimerizasyonun devam etme olasılığı mümkün değil.

II- durumda ise sıkı sıkıya bağlı iyon çiftleri

III- durumda ise çözücü ile kısmen ayrılmış iyon çiftidir.

IV- durumda ise büyümekte olan iki farklı türün iyon çifti ile serbest iyon halidir (11).

Katyonik polimerizasyon için uygun vinil monomerleri elektron verici substitue grubu içerirler. Bu substitueeler de çift bağın polarizasyonu, onları bir karbonyum iyonu vasıtasıyla elektrofilik saldırıya duyarlı kılar. Katyonik polimerizasyona uğrayabilen monomerler etilen, izobütilen, stiren ve vinil eterlerdir.

Katyonik polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar üç sınıfa ayrılır.

a) Protonlu asitler

Bu asitler; H_2SO_4 , H_3PO_4 gibi,

Asit anyonunun aşırı nükleofilik olmaması koşulu, kuvvetli asitlerin çoğunun katalizör olarak kullanılmasını kısıtlar. Halojenli asitler, halojenür iyonlarının aşırı nükleofilik niteliğinden ötürü bu amaçla kullanılamazlar.

b) Lewis asitleri

BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4

c) Diğer başlatıcılar

Katyonik polimerizasyon, karbanyum tuzlarının oluşmasıyla da başlatılabilir. Bu türlerin elektrofiliği; oksokarbonyum tuzlarında rezonans kararlılığından dolayı trifenil metil tuzlarında ise yük delokalizasyonuna izin veren substitue varlığından dolayı daha düşüktür.

2.3.1.3. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında temel prensip elektronun bir monomer molekülüne bağlanacak, diğer elektron transfer sistemlerinde olduğu gibi anyonik zincir düzenini başlatan karbanyon oluşturmastır. Polimerleşmenin yürümesi için oluşan karbanyonun yeterince kararlı olması gerekir. Böylece her kademede oluşan karbanyona yeni bir monomer katılarak büyümesi gerçekleşir. Zincir taşıyıcı karbanyon daima karşı iyonla birlikte olacağı için çözücünün önemli etkisi vardır. Burada kullanılan çözücünün etkisi sözkonusudur. Örneğin alkil lityum başlatıcı ile hidrokarbon çözücülerde polimerleşme sırası butadien, izopren, stiren olduğu halde özdeş koşullarda tetrahidro furan içinde stiren, butadien, izopren olarak tam tersine dönmesi söz konusudur. Yalnız oluşan aktif zincir taşıyıcıların çözücüyle tepkimeye girmemesi gerekir.

Anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak; metal amidler, metal alkiller,

organometalik bileşikler ve Na, K gibi elektron verici atomlar ayrıca kullanılmaktadır.

Anyonik polimerizasyonlarda genellikle sonlanma basamağı yoktur. Çoğalma reaksiyonu, monomerin bütünü tükeninceye kadar sürüp gider. Çözücü moleküllerinde bir proton ya da başka bir pozitif grup transfer edilmediği için anyonik merkez reaksiyon süresince değişikliğe uğramaz.

Anyonik polimerizasyonlarda etkin bir sonlanma reaksiyonu bulunmadığı için, elde edilen polimer bazı koşullarda hep aynı büyüklükteki polimerlerden oluşur.

Radyasyon etkisi ile başlatılan anyonik polimerzasyonda zincir büyümesinin, pozitif yükün kararlı hale gelmesi ile mümkün olabildiği bulunmuştur. Bu halde, bu tür anyonik polimerizasyon reaksiyonları amin veya amid içeren bir ortamda gerçekleştirilir. Pozitif yük, kuarterner amonyum tipi bir iyon olarak kararlı hale getirilir.

BÖLÜM III

SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE AĞ YAPI OLUŞUMUNUN MODELLEMESİ

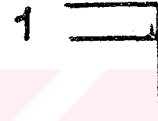
Böyle bir kopolimerizasyon sırasında 4 ayrı tip vinil grubu mevcut olabilir.

1) MVM üzerindeki vinil grubu

2) DVM üzerindeki 1. vinil grubu

3) DVM üzerindeki 2. vinil grubu

4) Asılı vinil grubu



Ancak DVM üzerindeki vinil gruplarının eşit reaktivitelerini kabul edersek, ağ yapı oluşumunda kullanılan DVM ler için bu doğrudur (örneğin EGDM, divinil benzen) vinil grup tip sayısı üçe iner.

1) MVM üzerindeki vinil (M_1)

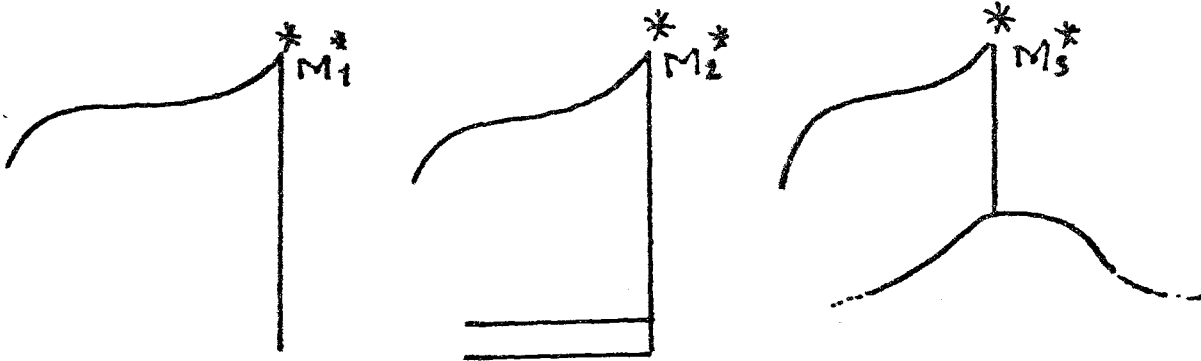
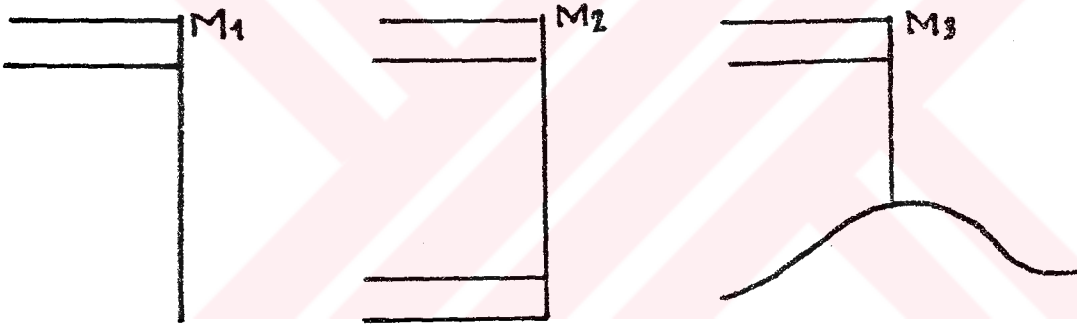
2) DVM üzerindeki vinil (M_2)

3) Asılı vinil (M_3)

Bu üç tip vinil gruplarının kopolimerizasyonu üç tip polimer radikalının

oluşmasına yol açar.

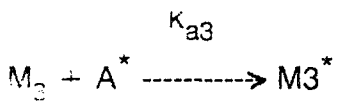
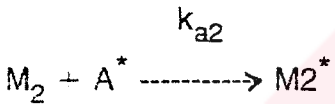
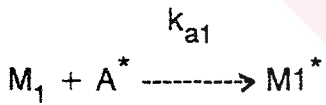
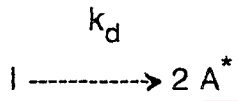
- 1) Ucunda MVM ünitesi bulunan radikal M_1^*
- 2) Ucunda asılı vinil grup taşıyan DVM ünitesi bulunan radikal M_2^*
- 3) Ucunda çapraz bağlı DVM ünitesi bulunan radikal M_3^*



MVM - DVM kopolimerizasyonu sırasında mevcut vinil ve radikal tipleri

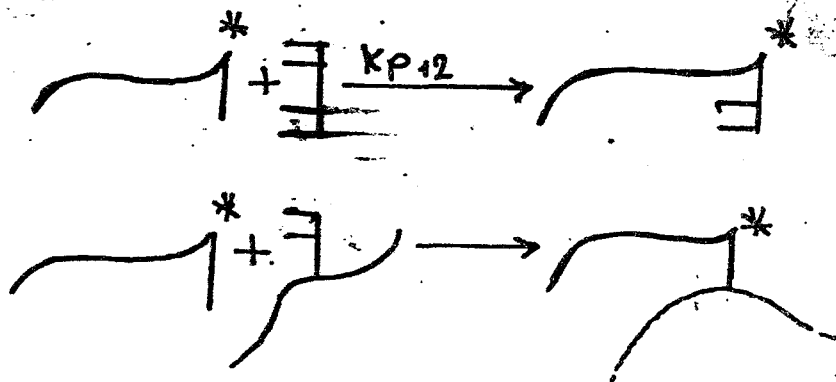
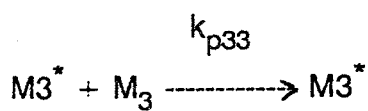
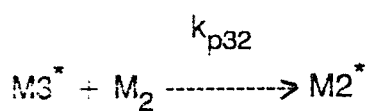
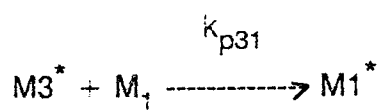
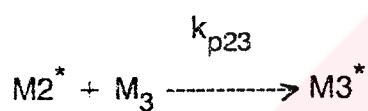
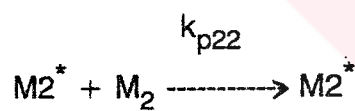
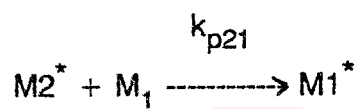
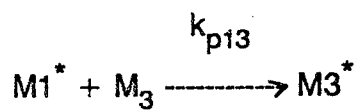
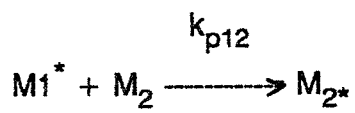
Halka oluşum ve zincir transfer reaksiyonları gözardı edilirse MVM - DVM kopolimerizasyonu (tıpkı bir terpolimerizasyonunda olduğu gibi) 4 başlama, 9 büyüme ve 12 sonlanma reaksiyonu içerir.

Başlama Reaksiyonları

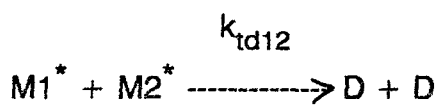
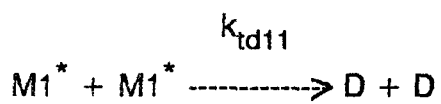
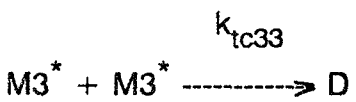
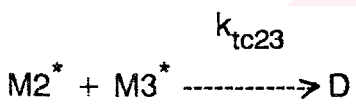
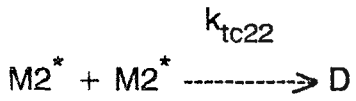
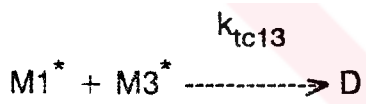
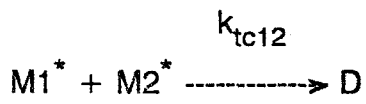
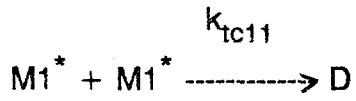


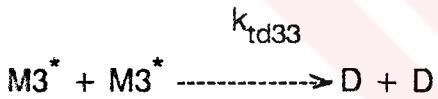
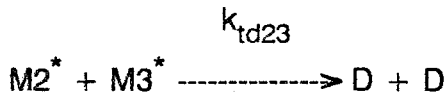
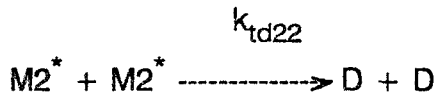
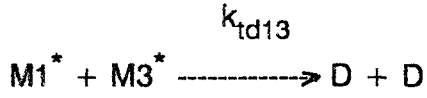
Büyüme ve çapraz bağlanma reaksiyonları





Sonlanma reaksiyonları





$$k_{tij} = k_{tcij} + k_{tdij}$$

3.1. Reaksiyon hız denklemlerinin türetilmesi

Yukarıda verilen reaksiyon denklemleri yardımıyla başlatıcı, vinil grupları ve çapraz bağ için reaksiyon hız denklemleri şu şekilde yazılabilir.

a) Başlatıcının parçalanma hız denklemleri

$$d[I] / dt = - k_d [I] \quad (III-1)$$

b) Primer radikal (A^*) oluşumunun hız denklemi

$$d[A^*] / dt = 2 f k_d [I] - (k_{a1} [M_1] + k_{a2} [M_2] + k_{a3} [M_3]) [A^*] \quad (III-2)$$

c) Vinil gruplarının hız denklemleri

$$d[M_1]/dt = - (k_{a1}[A^*] + k_{p11}[M_1^*] + k_{p21}[M_2^*] + k_{p31}[M_3^*])[M_1] \quad (III-3)$$

$$d[M_2]/dt = - 2(k_{a2}[A^*] + k_{p12}[M_1^*] + k_{p22}[M_2^*] + k_{p32}[M_3^*])[M_2] \quad (III-4)$$

Denklem (III-4) de yer alan iki katsayı, bir DVM molekülü reaksiyona girdiğinde iki vinil grubunun kaybolması nedeniyledir.

M_2 tipi bir vinil grubu reaksiyona girer. yok olursa ikinci bir vinil grubu M_3 asılı vinil grubu olarak ortaya çıkar.

$$\begin{aligned} d[M_3]/dt = & (k_{a2}[A^*] + k_{p12}[M_1^*] + k_{p22}[M_2^*] + k_{p32}[M_3^*]) [M_2] - \\ & (k_{a3}[A^*] + k_{p13}[M_1^*] + k_{p23}[M_2^*] + k_{p33}[M_3^*]) [M_3] \end{aligned} \quad (III-5)$$

d) Polimer radikallerinin hız denklemleri

$$\begin{aligned} d[M_1^*]/dt = & (k_{a1}[A^*] + k_{p21}[M_2^*] + k_{p31}[M_3^*]) [M_1] - (k_{p12}[M_2] + \\ & k_{p13}[M_3] + k_{t11}[M_1^*] + k_{t12}[M_2^*] + k_{t13}[M_3^*]) [M_1^*] \end{aligned} \quad (III-6)$$

$$\begin{aligned} d[M_2^*]/dt = & (k_{a2}[A^*] + k_{p12}[M_1^*] + k_{p32}[M_3^*]) [M_2] - (k_{p21}[M_1] + \\ & k_{p23}[M_3] + k_{t12}[M_1^*] + k_{t22}[M_2^*] + k_{t23}[M_3^*]) [M_2^*] \end{aligned} \quad (III-7)$$

$$\begin{aligned} d[M_3^*]/dt = & (k_{a3}[A^*] + k_{p13}[M_1^*] + k_{p23}[M_2^*]) [M_3] - (k_{p31}[M_1] + \\ & k_{p32}[M_2] + k_{t13}[M_1^*] + k_{t23}[M_2^*] + k_{t33}[M_3^*]) [M_3^*] \end{aligned} \quad (III-8)$$

Toplam radikal konsantrasyon için reaksiyon hız denklemi, denklem III-6, III-7 ve III-8 nin toplaması ile elde edilir.

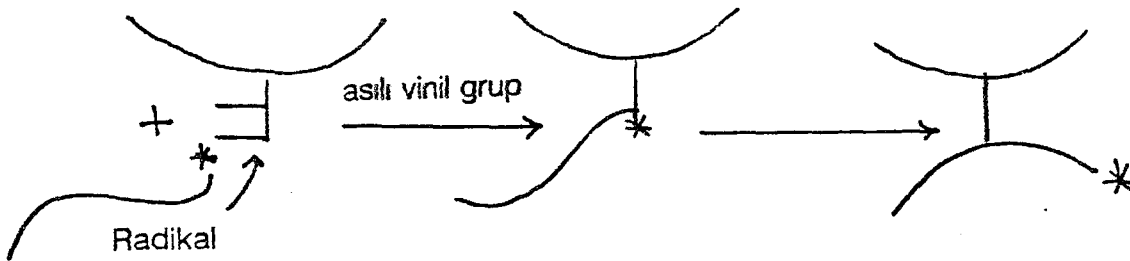
$$(R^* = M1^* + M2^* + M3^*)$$

$$\begin{aligned} d[R^*]/dt = & (k_{a1}[M_1] + k_{a2}[M_2] + k_{a3}[M_3]) [A^*] - (k_{t11}[M1^*]^2 + k_{t12}[M1^*][M2^*] \\ & + k_{t13}[M1^*][M3^*] + k_{t22}[M2^*]^2 + k_{t23}[M2^*][M3^*] + k_{t33}[M3^*]^2) \end{aligned}$$

(III-9)

e) Çapraz bağ (μ) oluşumu hız denklemi

Çapraz bağ oluşumu, radikallerin asılı vinil grupları ile reaksiyona girmeleri ile oluşur. Çapraz bağın oluşum şeklini ve buna ait hız denklemini aşağıdaki şekillerde gösterebiliriz.



$$d[\mu]/dt = (k_{a3}[A^*] + k_{p13}[M1^*] + k_{p23}[M2^*] + k_{p33}[M3^*]) [M_3]$$

(III-10)

3.2. Hesaplamalar

Yukarıda verilen hız denklemlerinin çözümü için her bir radikal cinsine kararlı hal koşulu uygulanır:

$$d[A^*]/dt = 0$$

$$d[M1^*]/dt = 0$$

$$d[M2^*]/dt = 0$$

$$d[M3^*]/dt = 0$$

$$d[R^*]/dt = 0$$

Denklem (III-2) ve (III-9) den aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$2fk_d[I] = k_{t11}[M1^*]^2 + k_{t12}[M1^*][M2^*] + k_{t13}[M1^*][M3^*] + k_{t22}[M2^*]^2 + k_{t23}[M2^*][M3^*] + k_{t33}[M3^*]^2$$

(III-11)

$$X_i = \frac{[Mi^*]}{\sum_{i=1}^3 [Mi^*]} = \frac{[Mi^*]}{[R^*]}$$

denklemini yardımı ile X_i yi i tipi radikalının mol fraksiyonu olarak tanımlarsak denklem III-11 yi şu şekilde yazabiliriz:

$$2fk_d[I] = (k_{t11}X_1^2 + k_{t12}X_1X_2 + k_{t13}X_1X_3 + k_{t22}X_2^2 + k_{t23}X_2X_3 + k_{t33}X_3^2) [R^*]^2 \quad (III-12)$$

Bu aşamada "instantane terminasyon hız sabitesi" olarak k_t ' yi;

$$k_t = k_{t11}X_1^2 + k_{t12}X_1X_2 + k_{t13}X_1X_3 + k_{t22}X_2^2 + k_{t23}X_2X_3 + k_{t33}X_3^2 \quad (III-13)$$

olarak tanımlarsak denklem III-12 'den toplam radikal konsantrasyonu için;

$$[R^*] = \left(\frac{2fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

denklemini elde edilir. Görüldüğü gibi K_t instantane terminasyon hız sabitesi tanımlanması ile MVM - DVM kopolimerizasyonunda toplam radikal konsantrasyon ifadesi kompleks bir formülden basit bir formüle indirgenmiş olur.

Aynı yaklaşımı diğer denklemlere de uygulamak mümkündür. Netice itibariyle uzun denklemler çok daha kısa ve basit hale gelmektedir.

1) $d[M_1] / dt$ denkleminin eşitliğini yazarsak;

$$d[M_1]/dt = -(k_{a1}[A^*] + k_{p11}[M_1^*] + k_{p21}[M_2^*] + k_{p31}[M_3^*]) [M_1] \quad (III-14)$$

şeklinde gösterilmektedir.

Daha önceki bağıntılardan;

$$X_i = \frac{[M_{i*}]}{\sum_{j=1}^s [M_{j*}]} = \frac{[M_{i*}]}{[R^*]}$$

eşitliğini hatırlayarak ve $(k_{a1}A^*)$ terimi çok küçük olduğundan dolayı ihmal edersek denklem (III-14) şu şekilde gösterilebilir.

$$d[M_1]/dt = -(k_{p11}X_1 + k_{p21}X_2 + k_{p31}X_3) [R^*][M_1]$$

$k_{p11}X_1 + k_{p21}X_2 + k_{p31}X_3$ terimini k_{p1} olarak tanımlarsak

$$d[M_1]/dt = -k_{p1} [R^*][M_1] \quad (III-15)$$

şeklinde yazılabilir.

Yukarıdaki eşitlikte k_{p1} (MVM) instantane büyüme hız sabiti olarak tanımlanmaktadır.

2) $d[M_2] / dt$ denklemini ele alırsak;

$$d[M_2]/dt = -2(k_{a2}A^* + k_{p12}M_{1*} + k_{p22}M_{2*} + k_{p32}M_{3*}) [M_2] \quad (III-16)$$

eşitliğini yazabiliriz. Denklem III-14 ' de olduğu gibi $k_{a2}A^*$ terimi ihmal edilirse

$$d[M_2]/dt = -2(k_{p12}X_1 + k_{p22}X_2 + k_{p32}X_3) [M_2] [R^*]$$

şeklinde yazılabilir.

$k_{p12}X_1 + k_{p22}X_2 + k_{p32}X_3$ terimini k_{p2} olarak kabul edersek aşağıdaki denklem meydana gelir.

$$d[M_2]/dt = -2 k_{p2} [M_2] [R^*] \quad (III-17)$$

k_{p2} (DVM) instantane büyüme hız sabiti olarak tanımlanır.

3) $d[\mu] / dt$ denklemini göz önüne alıp yukarıdaki $d[M_1]/dt$ ve $d[M_2]/dt$ eşitlikleri için kabul ettiğimiz şartları uygularsak

$$d[\mu] / dt = k_{p3} [R^*][M_3] \quad (III-18)$$

eşitliği ortaya çıkar.

$$k_{p3} = k_{p13}X_1 + k_{p23}X_2 + k_{p33}X_3$$

Bu eşitlikte k_{p3} = instantane (anlık) çapraz bağlanma reaksiyonların hız sabitidir.

Diğer yandan polimerdeki MVM ve DVM ünitelerini m_1 ve m_2 ile göstererek oluşum hız denklemleri

$$d[m_1] / dt = - d [M_1] / dt \quad (III-19)$$

$$d[m_2] / dt = - 0.5 d[M_2] / dt \quad (III-20)$$

olarak verilebilir.

Sonuç olarak instantane hız sabitlerin tanımlanmaları ile kompleks yapıdaki denklemler aşağıda toplu olarak verilen basit denklemler olarak türetilmiştir.

$$d[I] / dt = -k_d [I] \quad (III-21a)$$

$$d[M_1] / dt = -k_{p1} [R^*][M_1] \quad (III-21b)$$

$$d[M_2] / dt = -2k_{p2} [R^*][M_2] \quad (III-21c)$$

$$d[\mu] / dt = k_{p3} [R^*][M_3] \quad (III-21d)$$

$$d[M_3] / dt = - 0.5 d[M_2]/dt - d[\mu] / dt \quad (III-21e)$$

$$[R^*] = (2fk_d[I] / k_t)^{0.5} \quad (III-21f)$$

$$k_{pi} = \sum k_{pji} X_j \quad (III-21g)$$

$$k_{td} = \sum \sum k_{tdij} X_i X_j \quad (III-21h)$$

$$k_{tc} = \sum \sum k_{tcij} X_i X_j \quad (III-21i)$$

$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

Konunun başında mol fraksiyonu olarak tanımlayıp vermiş olduğumuz

$$X_i = \frac{[M_i^*]}{\sum_{i=1}^3 [M_i^*]} = \frac{[M_i^*]}{[R^*]}$$

eşitliğine dikkat edersek birçok eşitlikte örneğin (III-12, III-13, III-14, III-15) yer almaktadır. Bu X_i leri hesaplamak için III-6, III-8 denklemlerine kararlı hal koşulu uygulanır. Başlama ve sonlanma hızları ifadeleri, büyüme hızları yanında ihmal edilirse, aşağıdaki üç eşitlik elde edilir.

$$(k_{p21}[M2^*] + k_{p31}[M3^*]) [M_1] = (k_{p12}[M_2] + k_{p13}[M_3]) [M1^*] \quad (III-22)$$

$$(k_{p12}[M1^*] + k_{p32}[M3^*]) [M_2] = (k_{p21}[M_1] + k_{p23}[M_3]) [M2^*] \quad (III-23)$$

$$(k_{p13}[M1^*] + k_{p23}[M2^*]) [M_3] = (k_{p31}[M_1] + k_{p32}[M_2]) [M3^*] \quad (III-24)$$

Elde edilen denklemlerin çözümleri ile X_i ler aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

$$X_1 = \frac{1}{1 + a + b} \quad X_2 = \frac{a}{1 + a + b} \quad X_3 = \frac{b}{1 + a + b}$$

Eşitlikte bulunan a ve b büyüklükleri sırasıyla

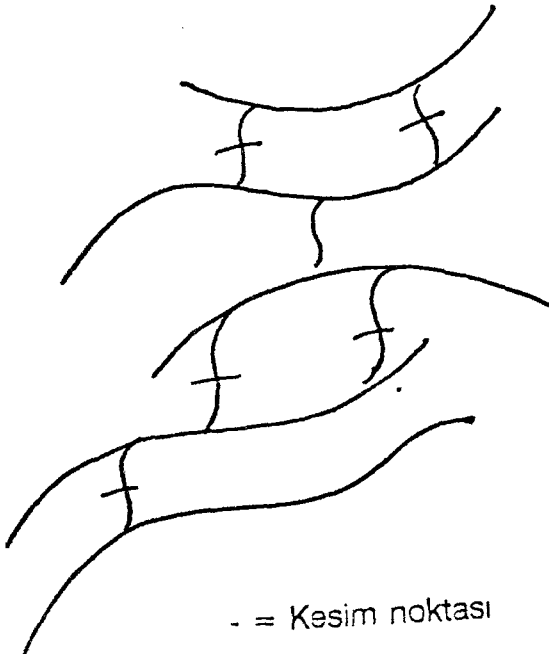
$$a = \frac{k_{p12}[M_2] (k_{p31}[M_1] + k_{p32}[M_2] + (k_{p13}k_{p32}/k_{p12}) [M_3])}{k_{p21}[M_1] (k_{p31}[M_1] + k_{p32}[M_2] + (k_{p31}k_{p23}/k_{p21}) [M_3])}$$

$$b = \frac{(k_{p13} + ak_{p23}) [M_3]}{k_{p31}[M_1] + k_{p32}[M_2]}$$

olarak elde edilmiştir.

3.3. Polimer ağ yapılar ile ilgili tanımlamalar

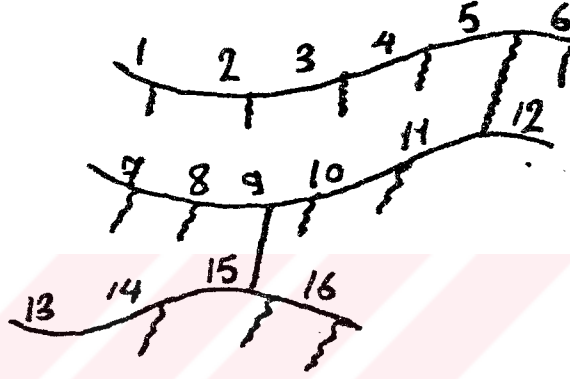
Primer zincir : Dallanmış veya çapraz bağlı bir molekülün içindeki çapraz bağların kesilmesi ile elde edilebilecek zincirlerdir (9).



Çapraz bağ yoğunluğu (ρ): Çapraz bağlı ünite fraksiyonuna denir.

Örneğin aşağıdaki şekilde görülen ağ yapının kısmının çapraz bağ yoğunluğu , $\rho = 4 / 16 = 0.25$ (9) dir.

Toplam ünite sayısı=16



Toplam çapraz bağlı ünite sayısı=4

Polimerdeki toplam ünite sayısı, θ_1 ile gösterilirse, ρ şu ifade ile verilir.

$$\rho = 2 [\mu] / \theta_1$$

Polimerizasyon sırasında çapraz bağ yoğunluğu dağılımı homojen kabul edilirse, yani her bir zincirin çapraz bağ yoğunluğu aynı kabul edilirse yukarıdaki denklem geçerlidir.

Polimerdeki ünitelerin oluşma hızı ise III-21 denklemleri yardımı ile

$$d \theta_1 / dt = \sum k_{pi} [M_i] [R^*] \quad (III-25)$$

şeklinde gösterilebilir.

Primer zincirin çapraz bağ yoğunluğu (ϵ)

Primer zincirin ağırlıkca ortalama zincir uzunluğu başına düşen çapraz bağlı ünite sayısıdır (Flory).

$$\epsilon = \rho \bar{X}_w \quad (\text{III-26})$$

Yukarıdaki denklemdede yer alan $\bar{X}_w$, ağırlıkca ortalama zincir uzunluğudur.

Primer zincirin çapraz bağ yoğunluğunu bu şekilde gösterebilirsiniz.



Gerek istatistiksel teoriler (3a, 3b, 3c, 3d) ve gerekse kinetik teoriler (4a, 4b, 4c, 4d) ilk jel oluşum anındaki kritik çapraz bağ yoğunluğu ρ_{kr} için şu değeri vermektedir.

$$\rho_{kri} = \frac{1}{\bar{X}_w} \quad (III-27)$$

Yani jelleşme anında ağırlıkça ortalama zincir uzunluğu başına bir çapraz bağlı ünite düşer. Diğer yandan

Vinil grup dönüşümleri: M_1 ve M_2 vinil gruplarının dönüşümleri.

$$M_1 \% = \left(1 - \frac{[M_1]}{[M_1]_0} \right) * 100$$

$$M_2 \% = \left(1 - \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \right) * 100$$

denklemleri ile bulunur. Burada $[M_1]_0$ ve $[M_2]_0$ M_1 ve M_2 vinillerin başlangıç konsantrasyonlarını ifade etmektedir. Diğer yandan PV yi polimerdeki DVM ünitelerindeki asılı vinil grup fraksiyonu olarak tanımlarsak;

$$PV \% = \frac{[M_3]}{[M_2]} * 100 \quad \text{olarak bulunur.}$$

Sayica ve ağırlıkça ortalama primer zincir uzunlukları:

Moment metodu yardımı ile primer zincirlerin sayica ve ağırlıkça zincir uzunlukları aşağıdaki denklemler ile verilmektedir (Ref 4d).

$$\bar{X}_w = \left(2 + \frac{k_{tc}}{k_t}\right) \frac{\sum k_{pi} [M_i]}{k_t [R^*]} \quad (\text{III-28})$$

$$\bar{X}_n = \left(1 - 0.5 \frac{k_{tc}}{k_t}\right)^{-1} \frac{\sum k_{pi} [M_i]}{k_t [R^*]} \quad (\text{III-29})$$

3.4. Analitik çözümler

İlgili bölümde verilen denklemler paralel olarak bilgisayarda çözülerek monomer dönüşümleri, asılı vinil grup konsantrasyonu ve çapraz bağ sayısı bulunur. Ancak bu denklemlerin analitik çözümleri de mümkündür. MMA - EGDMA ve AIBN hesaplamaları için gerekli hız sabitleri aşağıda verilmiştir.

$$f = 0.59 \quad (11)$$

$$k_d = 3.428 * 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (13)$$

$$k_{t11} = 2.07 * 10^7 \text{ l/mol.s} \quad (12)$$

$$k_{t11} = 1.06 * 10^7 \text{ l/mol.s} \quad (13)$$

$$k_{td11} = 1.01 * 10^7 \text{ l/mol.s} \quad (13)$$

$$k_{t11} = k_{t21} = k_{t31} = k_{t22} \text{ kabul edersek ;}$$

$$k_t = k_{t11} \text{ olur. Aynı şekilde;}$$

$$k_{tc} = k_{tc11} \text{ ve } k_{td} = k_{td11} \text{ olarak kabul edildi.}$$

Gerek Macosko'nun (14) ve gerekse Burchard'ın (15) NMR tekniği ile yaptığı ölçümler MMA monomeri üzerindeki vinil grubunun EGDMA üzerindeki

vinil grupları ile aynı reaktivitede olduğunu göstermişlerdir. Yani;

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} = 1$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} = 1 \text{ olup}$$

$$k_{p1} = k_{p2} \text{ olduğu ortaya çıkar.}$$

Adı geçen denklemlerin analitik çözümleri için daha önce hesaplamalar bölümünde kararlı hal koşulunu uygulayıp elde ettiğimiz denklemleri ardışık yazar ve toplam radikal konsantrasyonun sabit olduğunu kabul edersek vinil monomerinin konsantrasyon değişimi için aşağıdaki denklemler elde edilir.

III-21b ve III-21c denklemlerinin integrasyonları ile

$$\frac{[M_1]}{[M_1]_0} = \exp [- k_{p1} R^* t] \quad (\text{III-30})$$

elde edilir.

$$\frac{[M_2]}{[M_2]_0} = \exp [-2 k_{p2} R^* t] \quad (\text{III-31})$$

elde edilir.

Diğer yandan III-21 e denklemi;

$$d[M_3] / dt = k_{p2} [M_2] [R^*] - k_{p3} [M_3] [R^*] \quad (\text{III-32})$$

şeklinde yazılabilir. M_2 yerine denklem II-31 yardımı ile karşılığı yazılırsa

$$d[M_3] / dt = k_{p2} [M_2]_0 e^{-2k_{p2}[R^*]t} [R^*] - k_{p3} [M_3] [R^*] \quad (\text{III-33})$$

elde edilir. Bu eşitliği daha kolay çözebilmek için yeniden kendi içinde düzenlenirse;

$$\frac{d[M_3]}{dt} + k_{p3} [M_3] [R^*] = k_{p2} [M_2]_0 [R^*] e^{-2k_{p2}[R^*]t} \quad (\text{III-34})$$

elde edilir.

Şimdi $[M_3] = y$, $k_{p3} [R^*] = a$, $k_{p2} [M_2]_0 [R^*] = b$, $t = x$ ve $2 k_{p2} [R^*] = c$ olarak kabul edersek yukarıdaki denklem yeni şekliyle;

$$\frac{dy}{dx} + ay = b e^{-cx} \quad (III-35)$$

ortaya çıkar.

Eşitlik III-35 in her iki tarafını e^{ax} terimi ile çarparsak;

$$\frac{dy}{dx} e^{ax} + ay e^{ax} = b e^{-cx} e^{ax} \quad (III-36)$$

olarak bulunur. Elde edilen ifadeyi integre edersek;

$$\int \frac{d(y e^{ax})}{dx} = b e^{-cx} e^{ax} = \int b e^{(a-c)x} \quad (III-37)$$

olarak bulunur

$$y e^{ax} = b \int e^{(a-c)x} dx = \frac{b}{a-c} e^{(a-c)x} + c \quad (\text{III-38})$$

$$y = \frac{b}{a-c} e^{-cx} + c e^{-ax} \quad (\text{III-39})$$

olarak meydana gelir.

Türetilen yeni denklemde her terimin kendi karşılığını yazarsak;

$$M_3 = \frac{k_{p2} [M_2]_0 [R^*]}{(k_{p3} - 2 k_{p2}) [R^*]} e^{-2k_p[R^*]t} + C e^{-k_{p3}[R^*]t} \quad (\text{III-40})$$

elde edilir. Yukarıdaki denklemde integrasyon sabiti C;

$$C = \frac{k_{p2} [M_2]_0 [R^*]}{(k_{p3} - 2 k_{p2}) [R^*]} \text{ şeklinde bulunur.}$$

Şimdi yeniden (III-40) no lu denklem düzenlenirse;

$$M_3 = \frac{k_{p2} [M_2]_0 [R^*]}{(k_{p3} - 2 k_{p2}) [R^*]} (e^{-2k_{p1}[R^*]t} - e^{-k_{p3}[R^*]t}) \quad (\text{III-41})$$

ortaya çıkar.

$e^{-a} = 1 - a$, yani

$$(e^{-2k_{p1}[R^*]t} - e^{-k_{p3}[R^*]t}) = 1 - 2 k_{p2} [R^*] t - (1 - k_{p3} [R^*] t)(k_{p3} - 2 k_{p2})[R^*] t \quad (\text{III-42})$$

olduğundan;

$$[M_3] = k_{p2} [M_2]_0 [R^*] t \quad (\text{III-43})$$

elde edilir. Diğer taraftan III-21d denkleminde M_3 yerine III-43 denklemindeki karşılığı yazılırsa;

$$\int \frac{d\mu}{dt} = \int k_{p3} k_{p2} [M_2]_0 [R^*]^2 t \quad (\text{III-44})$$

denklemini ortaya çıkar. Bu matematiksel ifadeyi integre edersek;

$$\mu = k_{p3} k_{p2} [M_2]_0 [R^*]^2 t^2 / 2 \quad (\text{III-45})$$

olarak elde edilir. Sonuçta rahatlıkla çözülebilecek,

$$M_1 = [M_1]_0 \exp (- k_{p1} [R^*] t)$$

$$M_2 = [M_2]_0 \exp (- 2 k_{p2} [R^*] t)$$

$$M_3 = k_{p2} [M_2]_0 [R^*] t$$

$$\mu = k_{p2} k_{p3} [M_2]_0 [R^*]^2 t^2 / 2$$

denklemleri elde edilir.

BÖLÜM IV

DENEYSEL KISIM

4.1. Kimyasal Maddeler

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)

Merck A.G. ürünü idi. İçinde bulunan polimerizasyon önleyicileri ortamdan uzaklaştırmak için % 5 lik NaOH ile yıkandı. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Ayırma hunisi yardımıyla NaOH çözeltisi alındı. Daha sonra EGDMA in içinde kalan NaOH çözeltisi tamamen uzaklaşincaya kadar saf su ile yıkandı. Bu işlem tamamlandıktan sonra suyun uzaklaştırılması için CaCl_2 ilave edilerek 12 saat bekletildi. Vakumda destile edilerek buzdolabında saklandı. Destilasyon sırasında polimerleşmesini engellemek için Cu_2Cl_2 ilave edildi.

Metil metakrilat (MMA)

Merck A.G. ürünü idi. Solventaş firmasından sağlandı. İçinde bulunan polimerizasyon önleyicileri ortamdan uzaklaştırmak için % 5 lik NaOH ile yıkandı. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Ayırma hunisi yardımıyla NaOH çözeltisi alındı. Daha sonra MMA in içinde kalan NaOH çözeltisi tamamen uzaklaşincaya kadar saf su ile yıkandı. Bu işlem tamamlandıktan sonra suyun uzaklaştırılması için CaCl_2 ilave edilerek 12 saat bekletildi. Vakumda destile edilerek buzdolabında saklandı.

2,2- bis Azo izobütironitril (AIBN)

Merck A.G. ürünü idi. Kullanılmadan önce saf metanolde üç kez kristallendirildi. Oda sıcaklığında vakum fırınında kurutuldu. Renkli şişede, buzdolabında saklandı.

Hidrokinon (HQ)

Merck A.G. ürünü idi. Dietil eterde çözüldü ve üç defa kristallendirilerek saflaştırıldı. Renkli şişede, desikatörde saklandı.

Metanol ve Toluen

Serbest piyasadan temin edildi. Kullanılmadan önce fraksiyonlu kolonda damıtıldı. Çözücülerin sabit noktalarındaki fraksiyonları alındı. Damıtma sırasında kolon içinde kurutucu olarak kalsiyum klorür ve kalsiyum oksit bulunan bir cam boru ile havaya açık tutuldu. Moleküler sieve ($5 \text{ \AA}$) ilave edilerek saklandı.

Kalsiyum oksit ve kalsiyum klorür

Merck A.G. ürünleri idi. Çözeltilerin destilasyonu sırasında çözeltiler havanın neminden etkilenmemek ve daha fazla saflaştırmak amacıyla kullanıldı.

Moleküler sieve

Merck A.G. ürünü idi. Çözeltilerin kurutulmasında kullanıldı.

Sıvı azot

Habaş A.Ş. den temin edildi. Vakum sisteminde reaksiyon tüplerini dondurmak için kullanıldı.

4.2. Kullanılan düzenekler

Yüksek vakum sistemi

Bu çalışmadaki reaksiyon karışımlarının havasız ortamda gerçekleştirmek için yüksek vakum sistemi kullanıldı. Bu sistem $1.5 * 10^{-4}$ mmHg ye kadar indirilmiş vakuma dayanıklı "pyrex" camından yapıldı (Şekil 2).

Bu sistemi oluşturan kısımlar şunlardır:

a) Vakum pompası

Bolzeer firmasından sağlandı. $1 * 10^{-4}$ mmHg basınca kadar vakum sağlayabilmekte idi.

b) Vakum ölçeri

Bolzeer firmasından sağlandı. Elektrikle çalışmakta olup, vakumun ölçülmesi amacı ile kullanıldı. Oksijene karşı duyarlı olup $1 * 10^{-4}$ mmHg ye kadar inebilen vakumu gösterebilmektedir. Hassasiyeti MC-lead ile ayarlanarak kontrol edildi.

c) Reaksiyon tüpü

Polimerlerin gerçekleştirilmesi için kullanıldı. Yüksek vakuma dayanıklı "pyrex" camından yapıldı. Reaksiyon tüpleri LPG hamlağı ile kapatılmaya uygun şekilde yapıldı.

Vakum etüvü

Nüve firmasından sağlandı. Elde edilen maddelerin vakumda belirli

sıcaklıkda kurutulması için kullanıldı.

Vakum desikatörü

Heraeus firmasından alındı. Elde edilen maddelerin vakumda tutulması ve kurutulması için kullanıldı.

Viskozimetre

Polimetil metakrilat örneklerinin molekül ağırlığını saptamak için viskozimetre kullanıldı. Bu çalışmada Ubbelohde viskozimetresinden yararlanıldı. Belirli hacimdeki kloroformun 20 C⁰ deki akış süresi 84 s olarak bulundu.

Sıvı azot tankı

Taylor whorton firmasından alındı. Çift cidardan oluşmuştur. Cidarlara arası havası boşaltılmış ve ısı transferi minimuma indirilmiştir.

4.3. Polimer örneklerinin fizikokimyasal karakterizasyonu

4.3.1. Örneklerin molekül ağırlığı tayini

a) Polimetil metakrilat örneklerinin viskozite yöntemi ile molekül ağırlığı tayini

Polimetil metakrilat örneklerin Ubbelohde viskozimetresi ile 0.1 g/dl konsantrasyonda, çözücü olarak kloroform kullanılarak 20 C⁰ ta ölçüldü.

Polimerlerin viskozite değerleri aşağıdaki denklem yardımı ile tek nokta ölçüm yöntemi kullanılarak belirlendi.

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t}$$

Yukarıdaki denklemde (t) polimer çözeltisinin ve (t₀) çözücünün akış süresini göstermektedir.

Polimer örneklerin molekül ağırlıkları

$$[\eta] = 2.52 * 10^{-3} P_n^{0.8} \quad (19)$$

denklemini yardımı ile hesaplandı. Denklemden yer alan P_n değeri;

$$P_n = \frac{M_n}{M_A}$$

şeklinde elde edildi.

4.4. Deneysel yöntem

4.4.1. PMMA örneklerinin hazırlanması

Polimerizasyon için önceden hesaplanan miktarlarda metil metakrilat ve AIBN, pyrex' ten yapılan reaksiyon tüplerine konularak sıvı azot ile donduruldu. Yüksek vakum sistemine bağlanarak gerekli vakum ($1 \cdot 10^{-3}$ mmHg) sağlandı. Üç kez sıvı azot ile dondurularak reaksiyon tüpü vakum sisteminde degaz edildi. Bu işlemden sonra 70 C^0 deki sabit sıcaklık banyosuna yerleştirildi. Belirlenen süreler içinde örneklerin polimerleşmesi gerçekleştirildi. Daha sonra, reaksiyon tüpleri kırılarak metanolde çöktürülmesi sağlandı. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra sinterleşmiş cam krozelerde oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. Örneklerin % dönüşümleri ve molekül ağırlıkları hesaplandı.

4.4.2. Çapraz bağlı PMMA örneklerinin hazırlanması

Metil metakrilat (MMA) Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), AIBN ve

toluenden belirli miktarlarda reaksiyon tüplerine alındı. Sıvı azot içinde donduruldu ve yüksek vakum sistemine bağlanarak gerekli vakumun 10^{-3} mmHg olması sağlandı. Dört kez sıvı azot ile dondurularak degaz edildi. Reaksiyon tüpleri yüksek vakum sisteminden alınarak 70 C^0 deki sabit sıcaklık banyosuna yerleştirildi. Belli sürelerde örneklerin jelleşmesi sağlandı. Daha sonra reaksiyon tüpleri kırılarak az miktarda hidrokinon ilave edilmiş saf tolüen çözücüsüne aktarıldı. Bu şekilde jelleşmemiş çapraz bağlı yapıya sahip olmayan polimerler ve reaksiyona girmemiş monomer moleküllerinin toluende çözünmesi için toluende bir hafta bekletildi. Bu sürenin sonunda çözünmeyen ve şişmiş olan jeller çözücünden çıkarıldı ve jelin dış kısımlarındaki çözücüler kağıt mendil ile silinerek şişmiş jel tartıldı. Tartımı alınan şişmiş jel metanol içine alındı. Çözücünün metanole geçmesi sağlandı. Daha sonra da vakum desikatöründe 70 C^0 de 5 ile 7 gün kurutulması gerçekleştirildi. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra kuru jel numuneleri tartıldı ve desikatörde saklandı. Öte yandan tolüen çözücüsünde çözünen kısım (sol) da tolüenin fazlası vakumda destillenerek uzaklaştırıldı. Viskoz kısım metanolde çöktürüldü, süzüldü ve bir kaç kez metanol ile yıkandıktan sonra 70 C^0 de vakumda kurutuldu. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra örneklerin tartımı alındı ve desikatörde saklandı. Daha sonra çözünen kısımda oluşan polimer örneklerinin molekül ağırlıkları viskozite yöntemi ile belirlendi.

BÖLÜM V

DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çapraz bağlı PMMA örneklerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu örneklerin hazırlanmasından önce polimerleşme reaksiyonlarının kontrolü için MMA monomeri 70 C⁰ de değişik AIBN konsantrasyonlarında serbest radikal mekanizma ile polimerleştirildi ve kinetiği incelendi. Deney sonuçları Tablo 1 de verilmiştir. Örneklerin deneysel molekül ağırlığı sayı ortalaması, 20 C⁰ de kloroform çözücüsünde ölçülen viskozite değerlerinden yararlanılarak $[\eta] = 2.52 * 10^{-3} Pn^{-0.8}$ bağıntısından hesaplanmıştır. Örneklerin molekül ağırlığı sayı ortalaması teorik değerleri ise III. Bölümde III-29 nolu denklemden yararlanılarak hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel değerler Tablo 1 de verilmiştir. Tablodan açıkça görüldüğü gibi teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı değerleri deneysel sonuçlar ile uyum halindedir.

Çapraz bağlı Poli(metil metakrilat) örnekleri Bölüm 4.4.2. de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Çapraz bağlı PMMA örnekleri sentezlenirken MMA monomeri, başlatıcı, toluen miktarı, sıcaklık ve süre sabit tutulup EGDMA miktarları değiştirilerek çapraz bağlı polimer örnekleri hazırlandı. Deney sonuçları Tablo 2 de verilmiştir. Örneklerin ağırlıkça şişme derecesi (q_w), şişmiş jelin ağırlığının (W_g) kurutulmuş jel (W_d) ağırlığına oranı ile elde edilmiştir.

$$q_w = \frac{W_s}{W_d}$$

Örneklerin jel fraksiyonu (W_g); kuru jel ağırlığının kuru haldeki sol+jel ağırlığına oranı ile elde edilmiştir.

$$W_g = \frac{\text{Jel ağırlığı}}{\text{(sol+jel ağırlığı)}}$$

Dönüşüm ise sol ve jelin toplam ağırlığının başlangıç monomer konsantrasyonuna oranı ile elde edilmiştir. İlgili bağıntı;

$$\text{Dönüşüm} = \frac{\text{Sol ağırlığı} + \text{jel ağırlığı}}{[M]_0}$$

şeklindedir.

Ağırlıkça % EGDM miktarlarının değiştirilmesi ile elde edilen çapraz bağlı PMMA örneklerinin jel fraksiyonu ve ağırlıkça şişme derecesi incelendi. Şekil 3 de de görüldüğü gibi % 0.3 veya daha az EGDM konsantrasyonlarında polimerizasyon sisteminde jelleşme olmamaktadır. Yani

III-26 ve III-27 denklemlerine göre ϵ değeri birin altında kalmaktadır. Jelleşme oluşması için minimum % 0.3 EGDMA konsantrasyonuna ihtiyaç vardır. EGDMA konsantrasyonu % 0.3 den % 1-1.5 a kadar artışı ile ağırlıkça şişme hızla azalmakta olup, jel fraksiyonu ise hızla artmaktadır. Ayrıca % 1-1.5 den sonra değişme çok az olmaktadır. EGDMA konsantrasyonunun artışı ile M_2 vinil grup konsantrasyonu artmakta ve dolayısıyla denklem (III-17) ye göre çapraz bağ oluşum hızı artmaktadır. Bu durum şişmenin azalması ve jel fraksiyonun artmasına yol açmaktadır.

Çapraz bağlı PMMA örneklerinin hazırlanmasının ikinci aşamasında solvent miktarının değiştirilmesinin polimer örneklerinin şişme derecesi ve jel fraksiyonu üzerine etkileri incelendi. Deney sonuçları Tablo 3 de verilmiştir. Solvent miktarının değiştirilmesi ile çapraz bağlı PMMA örnekleri hazırlanırken MMA, EGDMA, AIBN miktarları, süre ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Örneklerin jel fraksiyonu, ağırlıkça şişme oranları ve dönüşüm değerleri daha önce anlatıldığı gibi hesaplanmıştır. Şekil 4 de jel fraksiyonu, ağırlıkça şişme ve monomer dönüşümlerinin monomer hacim fraksiyonuna (V_2^{00}) bağlı olarak değişimleri görülmüyor.

Monomer hacim fraksiyonu (V_2^{00}), başlangıçta alınan monomer hacminin monomer+solvent hacmine oranı ile elde edilmiştir.

$$V_2^{00} = \frac{V_M}{V_M + V_S}$$

V_M = Başlangıçtaki monomer hacmi

V_S = Başlangıçta alınan solvent hacmi

Şekil 4 den de görüldüğü gibi monomerin hacim fraksiyonu $V_2^{00} < 0.33$ olduğu sürece jelleşme olmamaktadır. İlk jel oluşumu $V_2^{00} = 0.33$ yani % 33 monomer konsantrasyonunda olmakta ve $V_2^{00} = 0.60$ a kadar jel fraksiyonu hızla artmakta, jelin ağırlıkça şişmesi ise hızla azalmaktadır. $V_2^{00} = 0.60$ dan sonra jel özelliklerinde değişim çok az olmaktadır. Bu deneysel bulgular şu şekilde açıklanabilir.

V_2^{00} , yani başlangıçtaki monomer konsantrasyonun artışı ile vinil gruplarının başlangıç konsantrasyonları, $[M_1]_0$ ve $[M_2]_0$ artar.

Dolayısıyla, III-21 denklemlerine göre reaksiyon hızları ve çapraz bağ oluşum hızı artar. Bu artışa bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğu artar. Bunun artışı ağırlıkça şişmenin azalmasına ve jel fraksiyonunun artmasına yol açar. Diğer yandan monomer dönüşümlerinin V_2^{00} ile çok hızlı artışı "Tromsdorf etkisi" ("jel etkisi") ile açıklanabilir. Bilindiği gibi jelleşme anından itibaren reaksiyon sistemi akıcılığını kaybeder. Bu durum polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlar. Dolayısıyla polimer radikallerinin birbirlerine yaklaşarak sonlanabilmeleri güçleşir ve k_t terminasyonu hız sabitesi küçülür. k_t deki düşme III-21 denklemlerine göre toplam radikal konsantrasyonunda artışa ve bu da dönüşüm hızlarının artışına yol açar.

Çapraz bağlı PMMA örneklerinin hazırlanmasının üçüncü .

aşamasında; monomer, başlatıcı konsantrasyonları ve sıcaklık sabit tutulup reaksiyon süresi 10 dakika ile 160 dakika arasında değiştirildi.

Yapılan denemelerin sonuçları Tablo 4' de verilmiştir. Şekil 5' de ise reaksiyon süresine bağlı olarak jel fraksiyonu ve jelin şişme derecesinin değişimleri görülüyor. Jelleşme anının hassas olarak saptanması için çok sayıda deneme yapılmış ve sonuçta Şekil 5' den de görüldüğü gibi jelleşmenin 60 dakika (+ 1 dakika) içinde gerçekleştiği saptanmıştır. 60 - 90 dakika arasında jel fraksiyonu (W_g) hızla artmakta olup ağırlıkça şişme hızla azalmaktadır. Ayrıca 2.5 saatten sonra her iki değişken de belirli doğruları izlemektedir. Aynı sistem için zamana karşı monomer dönüşümleri Şekil 6' da verilmiştir. Grafikte içi dolu daireler deneysel olarak saptanan dönüşümleri göstermektedir. Kesikli çizgi ile gösterilen eğri ise teorik dönüşüm eğrisidir.

Teorik dönüşüm eğrisini bulabilmek için Bölüm III' de verilen;

$$r_1 = r_2 = 1$$

$$k_{p1} = k_{p2} \quad \text{eşitlikleri ve}$$

$$f = 0.59$$

$$k_d = 3.428 * 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{t11} = 2.07 * 10^7 \text{ l/mol.s}$$

$$k_{tc11} = 1.06 * 10^7 \text{ l/mol.s}$$

$$k_{td11} = 1.01 * 10^7 \text{ l/mol.s}$$

değerlerinden yararlanıldı. Bilinmeyen k_{p1} değeri şu şekilde hesaplandı.

Uygulanan reaksiyon şartlarında $[M_2]_0 \ll [M_1]_0$ olduğundan, fraksiyonel dönüşüm X , III-30 denkleminde

$$X = 1 - \exp(-k_{p1} R^* t)$$

olarak bulunur. Diğer yandan $[R^*]$ ifadesi yerine

$$\left(\frac{2 f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

konulursa

$$X = 1 - \exp \left[-k_{p1} \left(\frac{2 f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} t \right] \quad (V-1)$$

denklemini türetilmiştir. Sabit radikal konsantrasyonu kabulü ile türetilen denklemde sayısal büyüklükleri yerleştirirsek ifade

$$X = 1 - \exp \left[-k_{p1} \left(\frac{2 \cdot 0.59 \cdot 3.428 \cdot 10^{-5} \cdot 0.008077}{2.07 \cdot 10^7} \right)^{1/2} t \right]$$

$X = 1 - \exp(-1.26 \cdot 10^{-7} k_{p1} t)$ olarak elde edilir.

Yukarıdaki denklemde X ve t yerine deneysel dönüşüm ve karşılık gelen reaksiyon süreleri konularak k_{p1} değeri bulunur. Aşağıdaki tabloda her bir X için hesaplanan k_{p1} değerleri görülüyor.

X=Dönüşüm	Zaman (s)	k_{p1}
0.0398	600	537
0.0957	1200	665
0.139	1800	660
0.193	2400	709
0.205	3000	607

Sonuçta $k_{p1} = 636 \text{ l/mol s}$ olarak elde edilmiştir.

Diğer yandan $k_{p1} = k_{p2}$ olduğundan;

$k_{p2} = 636 \text{ l/mol s}$ olarak alınır.

Burada bulunması gereken bir başka önemli faktör de k_{p3} , yani çapraz bağ oluşma hız sabitesidir.

k_{p3} ' ün hesaplanması aşağıda belirtilen şekilde yapıldı.

Polimerizasyon sırasında çapraz bağ yoğunluğu dağılımı homojen kabul edilirse;

$$\rho = \frac{d\mu}{d\theta_1} = \frac{k_{p3}[M_3]}{\sum k_{pi}[M_i]} \quad (V-2)$$

eşitliği geçerli olur. Diğer yandan primer zincirlerin çapraz bağ yoğunluğu $\epsilon = \rho X_w$ olduğundan ve X_w ifadasi III-28 ile bilindiğinden;

$$\epsilon = \frac{k_{p3}[M_3]}{k_{p1}[M_1]} \left(2 + \frac{k_{tc}}{k_t} \right) \frac{k_{pi}[M_i]}{k_t [R^*]} \quad (V-3)$$

$$\epsilon = \frac{k_{p3}[M_3] \left(2 + \frac{k_{tc}}{k_t} \right)}{k_t [R^*]} \quad (V-4)$$

denklemini elde edilir. Asılı vinil grubu konsantrasyonu $[M_3]$ yerine denklem III-43 de verilen karşılığı konulursa;

$$\epsilon = \frac{k_{p2} k_{p3} [M_2]_0 \left(2 + \frac{k_{tc}}{k_t} \right) t}{k_t} \quad (V-5)$$

denklemleri elde edilir. Daha önceki bölümde belirtildiği gibi jelleşme anında $\epsilon = 1$ olacaktır. Dolayısıyla jelleşmenin başlangıç anında

$$1 = \frac{k_{p2} k_{p3} [M_2]_0 \left(2 + \frac{k_{tc}}{k_t} \right) t}{k_t}$$

eşitliği vardır. Burada k_{p3} hariç diğer bütün hız sabiteleri bilindiğinden k_{p3} kolaylıkla hesaplanabilir. Bizim sistemimizde $k_{p2} = 636 \text{ l/mol s}$, $[M_2]_0 = 0.04347$,

$k_{tc} = 1.06 \cdot 10^7 \text{ l/mol s}$ olduğundan;

$$1 = \frac{636 * k_{p3} * 0.04347 \left(2 + \frac{1.06}{2.07} \right) * 3600}{2.07 * 10^7}$$

$k_{p3} = 83 \text{ l/mol s}$ olarak bulunur.

Sonuç olarak PMMA jelinin oluşum sırasında çapraz bağ oluşum hız sabitesi 83 l/mol s olarak bulunmuştur. Bu değeri aynı jelin sentezindeki büyüme hız sabiti değeri 636 l/mol s ile karşılaştırarak çapraz bağ oluşum hızının yaklaşık 8 misli daha küçük olduğu görülüyor. Bu durum EGDMA monomeri üzerindeki vinil gruplarının polimerik yapıya " asılı vinil " olarak girmeleri ile reaktivitelerinde büyük bir düşmenin olduğunu gösteriyor.

Bundan sonraki çalışmada tespit edilen hız sabitelerinin geçerliliği farklı reaksiyon şartlarında incelendi. Bu amaçla EGDMA konsantrasyonu yarı yarıya azaltılarak sabit monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarında bir seri deneme yapıldı. Denemelerin yapılmasından önce hız sabiteleri yardımıyla teorik olarak jelleşme noktası (V-5) denklemini yardımı ile şu şekilde hesaplandı.

Yeni reaksiyon sistemi için $[M_2]_0 = 0.02178$ olduğundan

$$1 = \frac{(636) (83) (0.02178) \left(2 + \frac{1.06}{2.07} \right) t}{2.07 \cdot 10^7}$$

$$t = 7140 \text{ sn} = 119 \text{ dak.}$$

Yani jelleşme sistemi 119 dakika olarak bulundu ve denemelere geçildi. Deneme sonuçları Tablo 5, Şekil 7' de verilmiştir. Deneysel olarak jelleşme süresi 124 dakika olarak elde edilmiştir. Bu iki büyüklüğü karşılaştırdığımızda hemen hemen uyum içinde olduğu görülüyor. Sonuçlara göre 0.02 ml lik EGDMA konsantrasyonunda çalışıldığında jelleşme olayı 124 dakikada gerçekleşmektedir. Şekil 7' de de görüldüğü gibi 124 dakikadan, yani jelleşme noktasından sonra dönüşüm artmaktadır. Diğer taraftan 124 - 300 dakika arasında ağırlıkça, şişme ve jel fraksiyonu hızla artmaktadır. 300 dakikadan sonra her iki değişim yine belirli doğruları izlemektedir. Aynı veriler yardımı ile teorik dönüşüm eğrisini de çizmek mümkün olup $k_{p1} = 636 \text{ l/mol s}$, $k_{p2} = 636 \text{ l/mol s}$ ve $k_{p3} = 83 \text{ l/mol s}$ değerleri yardımı ile teorik dönüşüm değerleri denklem (V-1) den bulunmuştur.

Aşağıdaki tabloda teorik dönüşüm miktarlarını deneysel büyüklükleri ile karşılaştırabiliriz.

t(saat)	Deneysel dönüşüm	Teorik dönüşüm
0.167	0.0398	0.0469
0.333	0.0957	0.0916
0.500	0.139	0.134
0.667	0.193	0.174
0.833	0.205	0.213
0.917	0.251	0.232
0.983	0.258	0.247
1(tg)	0.276	0.250

Tablodan da görüldüğü gibi deneysel ve teorik dönüşüm değerleri uyum içinde olup görülen küçük farklılıklar deney hatalarından özellikle (kurutma aşamasında) kaynaklanmaktadır.

Tablo 1

Deney no	$[I] \cdot 10^2$ M baş. kons	Sıcaklık C^0	Süre (dak)	% Dönüşüm	M_N	Teorik M_n
1	3.27	70	27	25.9	148800	137500
2	4.59	70	25	23.5	146700	114800
3	5.41	70	25	22.3	123600	105800
4	6.86	70	18	21.8	103550	94000

Değişik başlatıcı konsantrasyonlarında MMA monomerinin serbest radikal polimerizasyonun kinetik verileri.

Teorik M_n değerleri bulmak için gereken veriler aşağıda sıralanmıştır.

$$f = 0.59 \quad (12)$$

$$k_d = 3.43 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (14)$$

$$k_t = 2.07 \cdot 10^7 \text{ l/mol. s} \quad (15)$$

$$k_p = 636 \text{ l/mol. s}$$

$$k_{td} = 0.49 k_t \quad (16)$$

$$k_{tc} = 0.51 k_t \quad (16)$$

$$[M]_0 = 8.4 \text{ M}$$

Tablo 2: % EGDMA miktarlarının değiştirilmesi ile çapraz bağlı PMMA örneklerin deney sonuçları

Deney no	EGDM %(W)	şışme der. (q_w)	Jel fraks.	Dönüşüm	Sol inc. Polimer ağır.	M_n
1	0.306	∞	0	0.359	-	
2	0.47	32.8	0.797	0.339	0.3045	
3	0.707	28.2	0.809	0.421	0.357	
4	0.94	14.1	0.885	0.560	0.2854	
5	1.1738	10.70	0.965	0.532	0.0816	
6	1.405	8.5788	0.978	0.615	0.0600	

7	1.6356	6.75	0.992	0.650	0.0216	
8	4.242	1.865	6.1456	0.990	0.680	

Toluen miktarı : 5 ml

MMA miktarı : 5 ml

AIBN miktarı : % 0.3 (W)

Süre : 2 saat

Sıcaklık : 70 C⁰

Not: Sol incelenmesinden elde edilen polimerin miktarı ağırlıkça çok düşük olduğu için M_n hesaplanamadı.

Tablo 3: Solvent miktarlarının değiştirilmesi ile çapraz bağlı PMMA örneklerinin deney sonuçları

Deney no	Solvent (ml)	Şişme der.	Dönüşüm	Jel fraks.	V_{200} :monomer hacim fraks.
1	0	1.124	1.000	0.999	1.00
2	1.5	2.266	1.000	0.998	0.80
3	3	4.233	0.871	0.996	0.67
4	4.5	8.238	0.629	0.976	0.573
5	6	15.55	0.567	0.938	0.502
6	9	33.492	0.359	0.813	0.402
7	10	27.172	0.348	0.803	0.375

8	12	∞	0.341	0	0.335
---	----	----------	-------	---	-------

87

MMA miktarı : 6 ml

AIBN miktarı : % 0.3 (W)

EGDMA miktarı : 0.05 ml

Süre : 2 saat

Sıcaklık : 70 C

Tablo 4: Reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi ile hazırlanan çapraz bağlı PMMA örneklerinin deney sonuçları

Deney no	EGDM $\text{mol} \cdot 10^{-4}$	Zaman (dak)	Şişme derecesi	Jel fraks.	Dönüşüm	Sol. inc. Pol. ağı.	M_n
1	2.12	10		0	0.0398	-	-
2	2.12	20		0	0.0957	-	-
3	2.12	30		0	0.139	-	-
4	2.12	40		0	0.193	-	-
5	2.12	50		0	0.205	-	-
6	2.12	55		0	0.251	-	-
7	2.12	59		0	0.258	-	-

8	2.12	60		0	0.276	-	-
9	2.12	60	53.07	0.826	0.187	0.1446	245855
10	2.12	65	64.61	0.688	0.230	0.3201	-
11	2.12	70	60.70	0.726	0.257	0.3145	192744
12	2.12	85	22.89	0.857	0.312	0.1982	-
13	2.12	90	28.210	0.818	0.317	0.1320	-
14	2.12	100	20.69	0.864	0.413	0.2498	81987
15	2.12	110	18.310	0.913	0.451	0.089	-
16	2.12	115	14.63	0.927	0.490	0.1594	-
17	2.12	130	13.00	0.945	0.527	0.1282	87718
18	2.12	145	11.612	0.945	0.619	0.1256	-

90

19	2.12	160	14.89	0.916	0.580	0.2163	74467
----	------	-----	-------	-------	-------	--------	-------

Tablo 5: Reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi ile hazırlanan çapraz bağlı PMMA örneklerinin deney sonuçları

Deney no	EGDM mol*10 ⁻⁴	Zaman (saat)	Şişme derecesi	Jel fraks.	Dönüşüm	Sol. inc. Pol. ağı.	M _n
1	1.06	2.06	32.59	0.809	0.429	0.3638	
2	1.06	2.11	28.39	0.837	0.293	0.2120	
3	1.06	2.16	58	0.716	0.376	0.4745	
4	1.06	2.5	30.64	0.732	0.475	0.5645	
5	1.06	3	26.27	0.794	0.567	0.5180	
6	1.06	4	14.74	0.929	0.761	0.2400	
7	1.06	5	7.716	0.970	0.928	0.1231	
8	1.06	6	6.22	0.979	1.0006	0.0948	

9	1.06	7	6.88	0.974	1.00	0.1220	
10	1.06	8	6.94	0.967	1.00	0.1545	
11	1.06	9	7.57	0.971	1.00	0.1385	
12	1.06	10	7.27	0.944	1.00	0.2685	

MMA miktarı : 5 ml

AIBN miktarı : % 0.3

EGDM miktarı : 0.02 ml

Sıcaklık : 70 C

SONUÇ

Bu çalışmada çapraz bağlayıcı Etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) monomerinden yararlanılarak toluen çözeltisinde Metil metakrilat (MMA) monomeri ve 2,2-Azobis izobütironitril (AIBN) başlatıcısı yardımı ile çapraz bağlı Polimetil metakrilat (PMMA) örnekleri sentezlendi.

Polimerizasyon prosesi ve elde edilen polimer jellerinin özellikleri, monomer dönüşümleri, jelleşme noktası, jel fraksiyonu ve jelin şişme derecelerinin ölçümleri ile takip edildi.

Polimer ağ yapıların sentez şartları ile özellikleri arasında teorik bağıntılar ve modeller geliştirilerek deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı.

Bu çalışmanın sonucunda, istenilen şişme derecesinde bir PMMA polimer jeli herhangi bir ön deney yapılmadan elde bulunan veriler yardımıyla sentezlenebilmektedir.

KAYNAKLAR

- 1) H. Staudinger, W. Hever, Chem. Ber. 67, 1164 (1934)
- 2) T. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 40, 820 (1978)
Y. Q. Zhang, T. Tanaka, M. Shibayama Nature 360, 142 (1992)
- 3a) P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 63, 3083 (1941)
- 3b) W. H. Stockmayer J. Chem. Phys. 11, 45 (1943).
- 3c) M. Gordon, Proc. R. Soc. London, 268, 240 (1962).
- 3d) C. W. Macosko, D. R. Miller, Macromolecules 9, 199 (1976).
- 4a) A. G. Mikos, C. G. Takoudis, N. A. Peppas,
Macromolecules 19, 2174 (1986).
- 4b) A. E. Hamielec, H. Tabita, Makromol. Chem. Macromol Symp. 20/21, 501
(1938).
- 4c) H. Tabita, A. E. Hamielec, Macromolecules, 22, 3098 (1989).
- 4d) O. Okay, Polymer (baskıda)
- 5) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press,
Ihaca, NY, 1953, Chapter 9.
- 6) O. Okay, J. Appl. Polym. Sci. 32, 5533 (1986).
- 7) Modern Plastics Encyclopedia, Mc Graw Hill Publication Corp. New York
1979.
- 8) N. B. Bikales, Polymer J. 19, 11 (1987).
- 9) Modern Plastics Encyclopedia, Mc Graw Hill Publication Corp. New York
1979.
- 10) Baysal, B., "Polimer Kimyası Cilt 1" ODTÜ 1981.

- 11) M. Stickler, Makromol. Chem. 184, 2563 (1983).
- 12) G. Meyerhoff, R. Sack, M. Kouloumbiris, Polym. Prepar. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 26(1), 293 (1985).
- 13) M. Sticker, D. Panke, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 22, 2243 (1984).
- 14) D. T. Landin, C. W. Macosko, 21, 846 (1988).
- 15) R. S. Whitney, W. Burchard, Makromol. Chem. 181, 869 (1980).
- 16) K. Dusek, "Developments in Polymerisation" (Ed. R. N. Haward), Applied Science London 1982, Sayf 143.

ÖZGEÇMİŞ

1958 yılında İran'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi İsfahanda tamamladım. 1984 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdim. 1989 yılında mezun oldum. 2 yıl Kimya endüstrisinde çalıştım. 1991 yılında Yıldız Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladım.

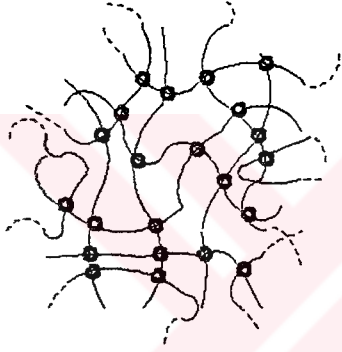


(Doğrusal polimer)

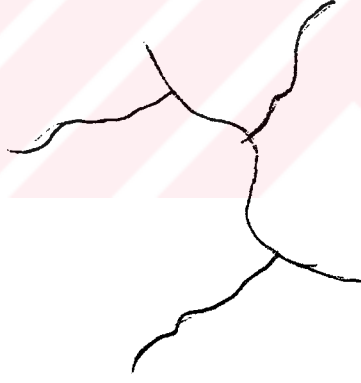


1 - A

(Polimer ağ yapı)



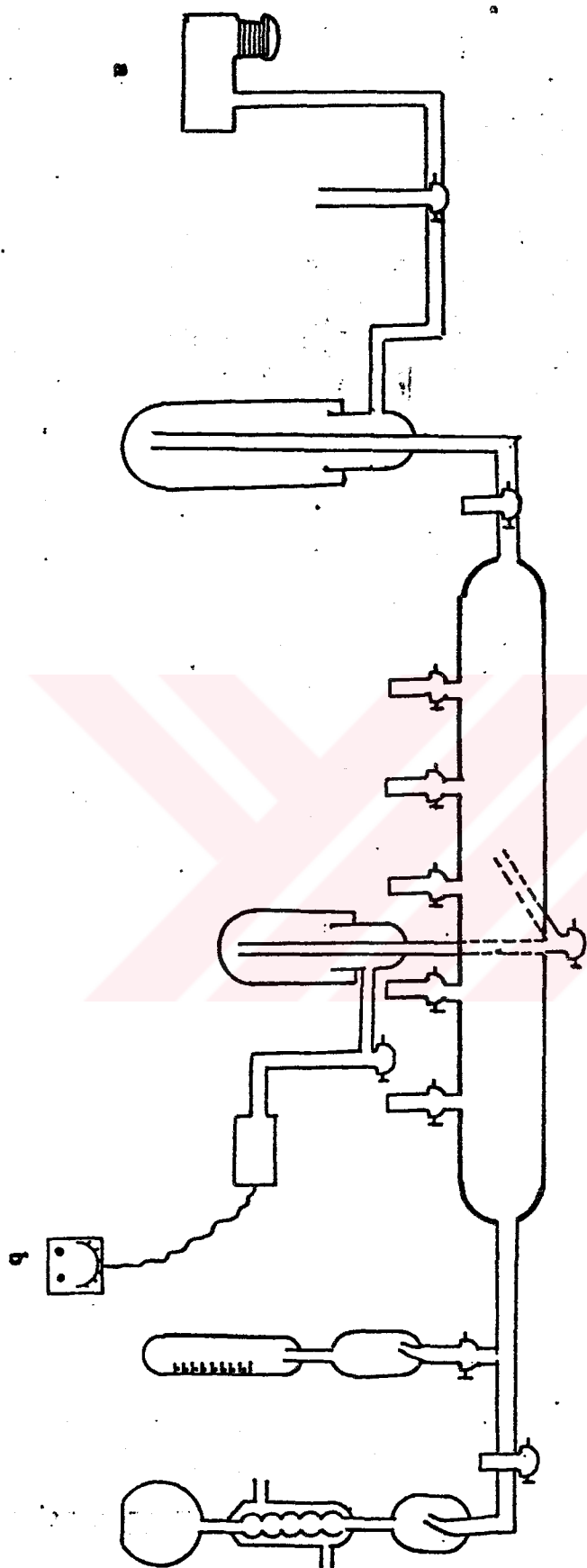
1 - C

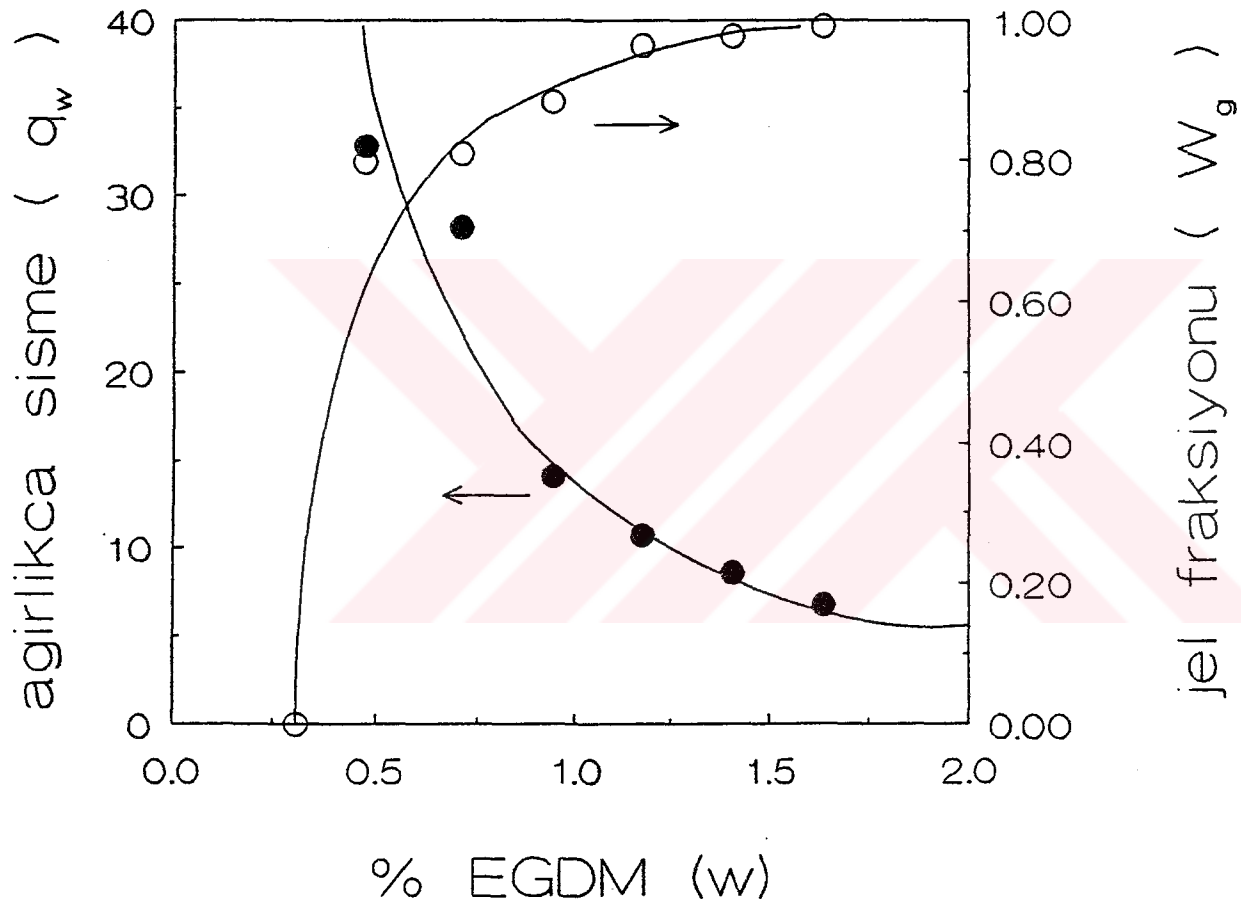


1 - B

(Dallanmış polimer)

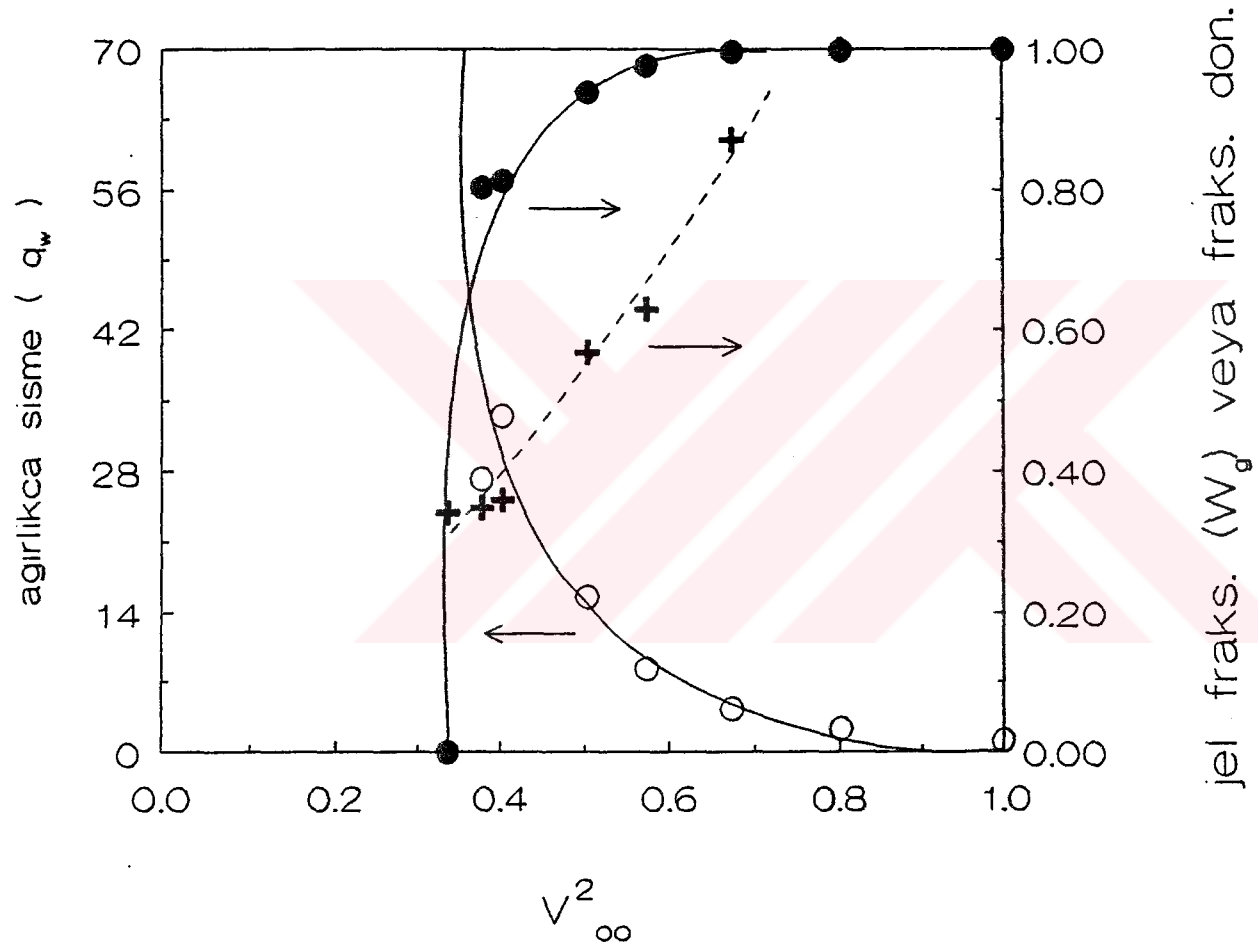
Şekil 1





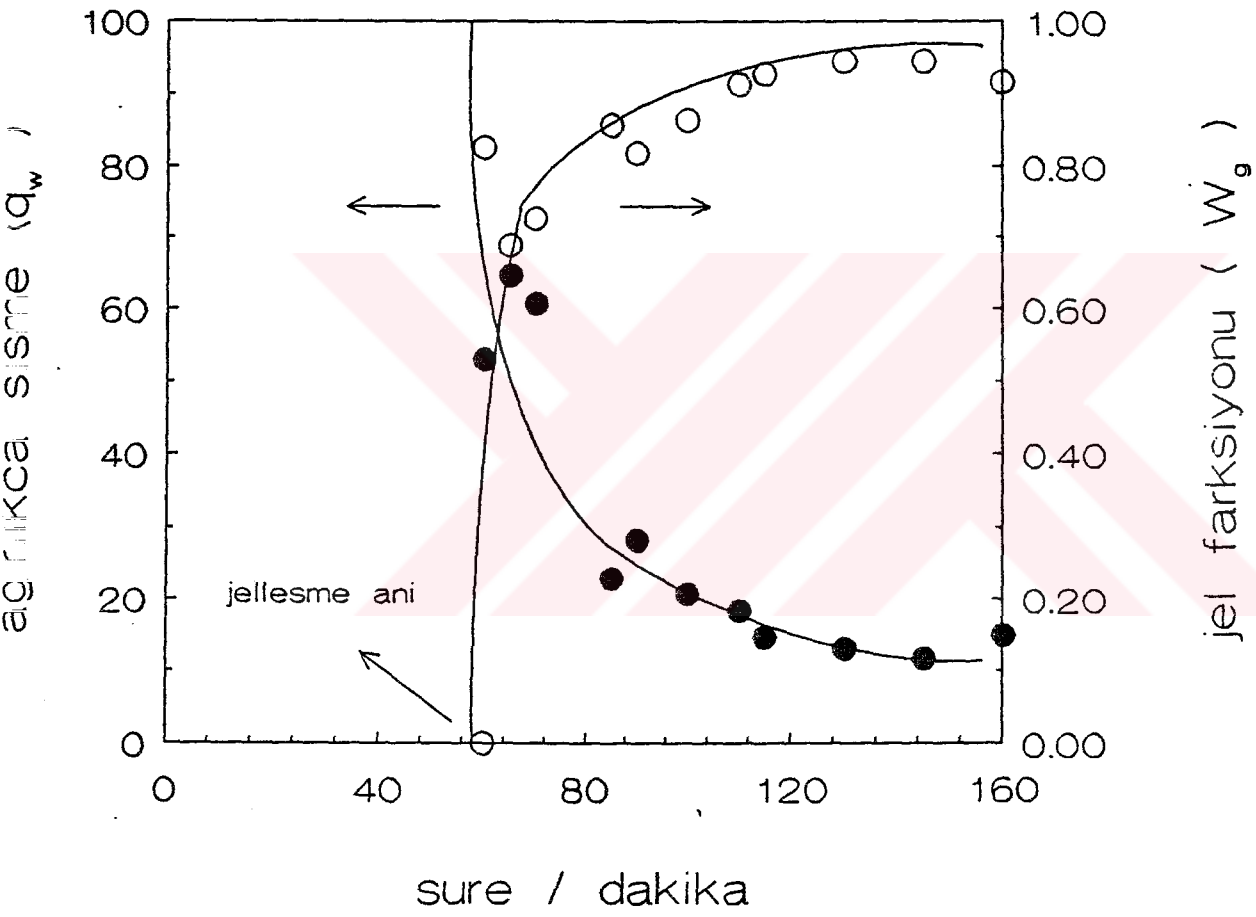
Şekil 3: Ağırlıkça şişme, % EGDM ve jel fraksiyonu ile arasındaki ilişki

- : Jel fraksiyonu (W_g)
- : Ağırlıkça şişme (q_w)



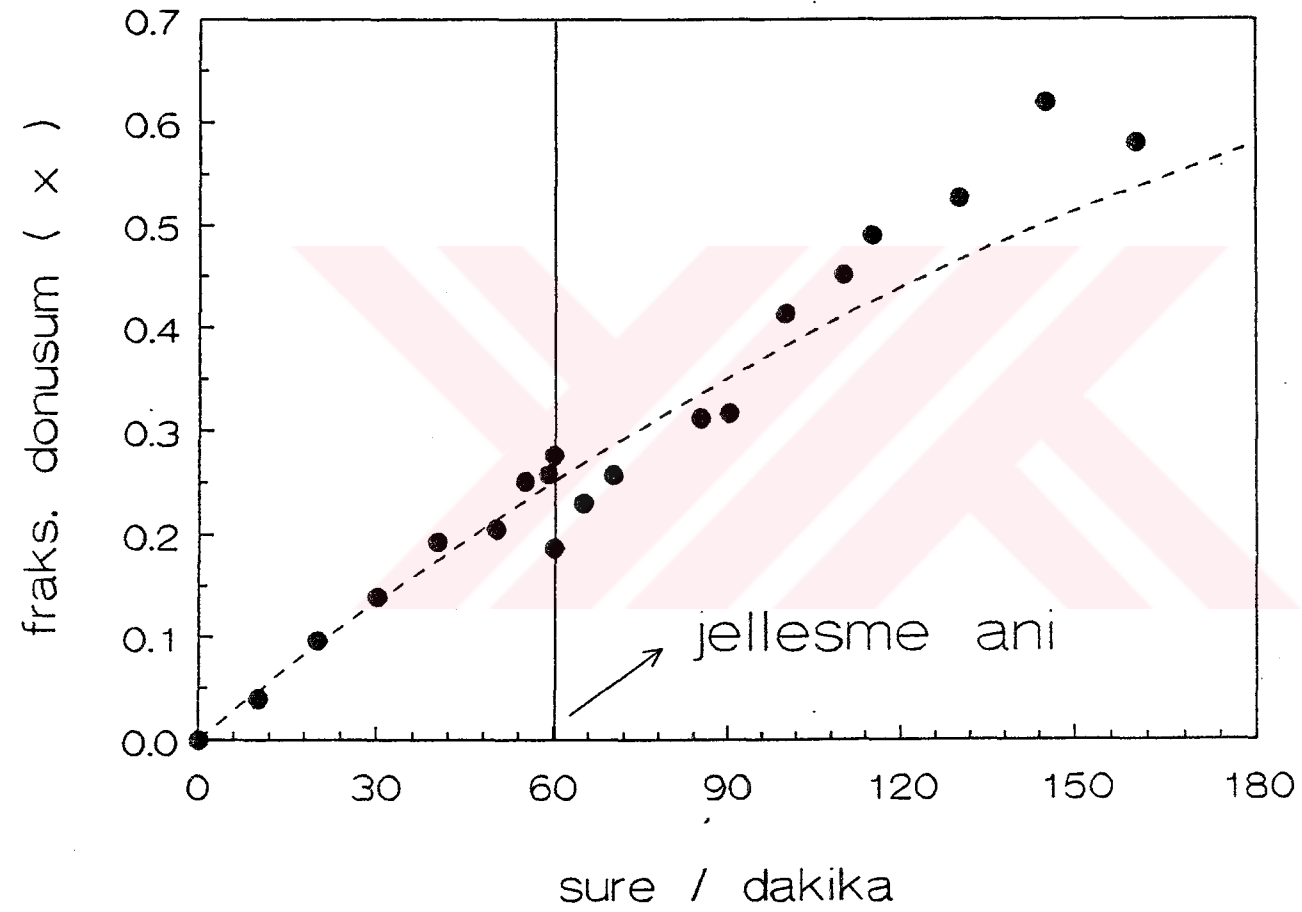
Şekil 4: Monomerin hacim fraksiyonu, ağırlıkça şişme ve jel fraksiyonu arasındaki grafik

- : Ağırlıkça şişme (q_w)
- +
 : Dönüşüm
- : Jel fraksiyonu (W_g)



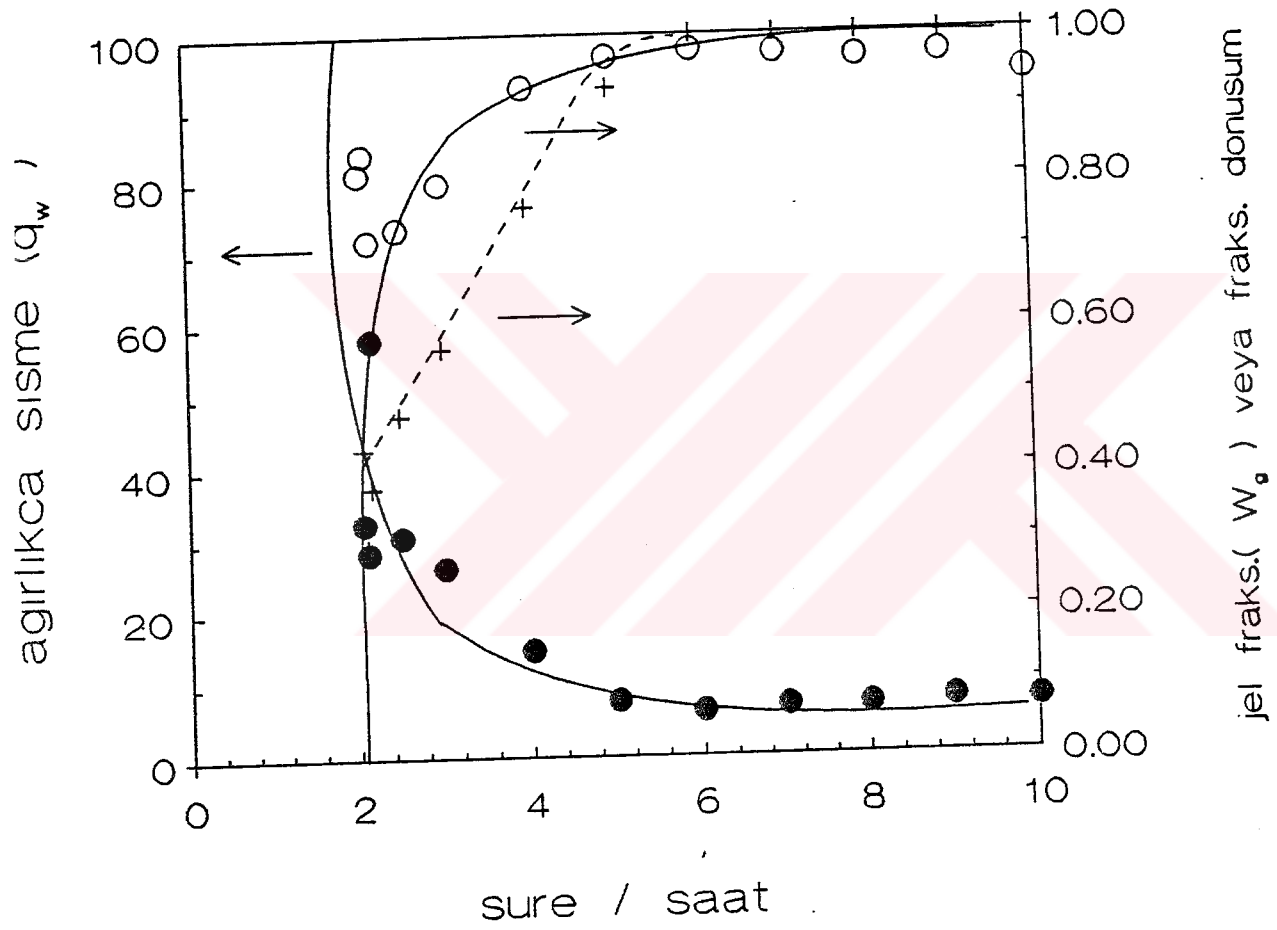
Şekil 5: Zaman, ağırlıkça şişme ve jel fraksiyonu arasındaki ilişki

- : Jel fraksiyonu (W_g)
- : Ağırlıkça şişme (q_w)



Şekil 6 ile ilgili açıklama:

Grafik $X = 1 - \exp(-k_{p1} R^* t)$ denkleminin bilgisayar programından elde edilen noktalarının verdiği ortalama bir eğri olup teorik bir sonuçtur. Grafikte de görüldüğü gibi, jelleşme noktası olan 60 dakikaya kadar olan değerlerin uygun olduğu, ancak jelleşme başlangıç anından sonrası küçük sapmalar görülmektedir.



Şekil 7: Ağırlıkça şişme süre ve jel fraksiyonu arasındaki ilişki

- : Ağırlıkça şişme
- ▲ : W_g
- + : Fraksiyon dönüşüm