



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metanollü orta. lau. perbaşılat. sti.
poli. kine.

Yüksek Lisans Tezi

Necmeddin Kulak

161
16

10007

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

17

METANOLLÜ ORTAMDA LAUROİL PEROKSİT
BAŞLATICISIYLA STİRENİN POLİMERİZASYON
KİNETİĞİ ve POLİETİLEN GLİKOLÜN BU REAKSİYON
ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİM. MÜH. NECMEDDİN KULAK

İSTANBUL 1985



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

comp

METANOLLÜ ORTAMDA LAUROİL PEROKSİT
BAŞLATICISIYLA STİRENİN POLİMERİZASYON
KİNETİĞİ VE POLİETİLEN GLİKOLÜN BU REAKSİYON
ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

16

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİM.MMÜH. NECMEDDİN KULAK

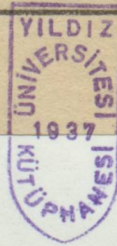
İSTANBUL 1985

YILDIZ UNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

Kot : 16
Alındığı Yer : Fen Bil. Enst.
Tarih : 7/9/1937
Fatura : -
Fiatı : 1000Tl.
Ayniyat No : 1/6
Kayıt No : 44873
UDC : 54 378.242
Ek :

+



ÖZET

Bu çalışmada, stirenin metanol içerisinde lauroil peroksit başlatıcısı ile 60°C 'de polimerizasyon kinetiği araştırılmıştır. Ayrıca polietilen glikolün polimerizasyon kinetiği üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Bu yüksek lisans tezi çalışmaları için gerekli izni veren Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Salih Dinçer'e , eski bölüm başkanı sayın Doç. Dr.Selahattin Gökmen'e , tez konusunu öneren ve çalışma sırasında değerli yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. M.Ali Gürkaynak'a teşekkür ederim.

Necmeddin Kulak

Ağustos 1985

SUMMARY

In this study, the polymerization kinetics of styrene in methanol has been studied with the starter of lauroyl peroxide at 60°C . Besides that the effects of polyethylen glycol on this polymerization kinetics have also been studied. The order of the reaction rate according to monomer changes between 0.673-0.923 with the decreasing starter concentration. The order has been found between 1.066-0.881 according to the starter concentration. The changes of kinetic parameters and weight average molecular weight of products are determined with the addition of polyethylen glycol.

ÖZET

Bu çalışmada, sitirenin metanol içersinde lauroil peroksit başlatıcısı ile 60 °C deki polimerizasyon kinetiği incelenmiştir. Ayrıca polietilen glikolün bu polimerizasyon kinetiği üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Reaksiyon hızının monomere göre mertebesinin azalan başlatıcı konsantrasyonu ile 0,673- 0,973 arasında değiştiği, başlatıcı konsantrasyonuna göre ise mertebenin 1,06- 0,881 arasında olduğu bulunmuştur. Polietilen glikol ilavesiyle kinetik parametrelerdeki değişiklikler ve ürünlerin ağırlıklı ortalama molekül ağırlıkları tayin edilmiştir.

SUMMARY

In this study, the polymerization kinetic of styrene in methanol has been studied with the starter of lauroyle peroxide at 60 °C. Besides that the effects of polyethylene glycol on this polymerization kinetic have also been studied.

The order of the reaction rate according to monomer changes between 0,673- 0,923 with the decreasing starter concentration. The order has been found between 1,066-0,881 according to the starter concentration. The changes of kinetic parameters and weight-average molecular weight of products are determined with the addition of polyethylen glycol.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	3
2.1. Polimer Moleküllerinin Yapı Üniteleri ..	3
2.2. Monomer ve Merlerin Fonksiyonelliği	6
2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması ve Özellik- lerinin İncelenmesi	9
2.3.2. Katılma Polimerleri	12
2.4. Katılma Polimerizasyonunun Kinetik Yoldan İncelenmesi	18
2.4.1. Serbest Radikallerle Meydana Gelen Katıl- ma Polimerizasyonu	20
2.4.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunun Kine- tik Yoldan İncelenmesi	23
2.4.3. Kinetik Denklemlerin Çıkarılışı	26
2.4.4. Zincir Transferi	30
2.4.5. Kinetik Zincir Uzunluğu	31
2.4.6. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Da- ğılımı	33
2.5. Polimerizasyon Prosesleri	35
2.5.1. Çokelme Polimerizasyonu	35
2.6. Sıcaklığın Reaksiyon Hızına Etkisi	37
3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	39
3.1. Kullanılan Cihazlar	39
3.2. Deneylerin Tanımı	42

3.2.1. Vakum Destilasyonu	42
3.2.2. Polimerizasyon İşlemi	42
3.2.3. İntrinsik Viskozite Ölçümleri	43
3.3. Deneylerden Çıkarılan Bulgular	45
3.3.1. Monomer Konsantrasyonuna ve Başlatıcı Kon- santrasyonuna Göre Reaksiyon Mertebesi ve Hız Sabitlerinin Hesaplanması	45
3.3.2. Polisitiren Çözeltilerinden Elde Edilen Viskozite Değerleri	54
3.3.3. Sitirenin Metanol İçersinde Polietilengli- kol Beraberinde Düşük Verimlere Kadar Po- limerizasyonu	56
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	65
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	

1. GİRİŞ

Tabiatatta yüksek molekül ağırlığına sahip bazı maddeler vardır ki meydana gelmeleri arz üzerinde hayatın ortaya çıkması ile başlar. Yaygın ve çok bilinen iki tipi proteinler ve sellülozdur. Proteinler canlı hücrelerin yapısının esasını, sellüloz ise bitkilerde hücre cidarlarının başlıca komponentini teşkil ederler. Bunlardan başka kauçuk nükleik asidler, lignin, nişasta v.b. gibi maddeler bu özelliğe sahip olup tabii olarak meydana gelirler. Bu tip moleküllerin insanlar tarafından bilinçli olarak yapılması yarım asırdan daha geriye gitmez. Bunun başlıca sebebi yapılarının ve teşekkül prensiplerinin iyi bilinmemesidir.

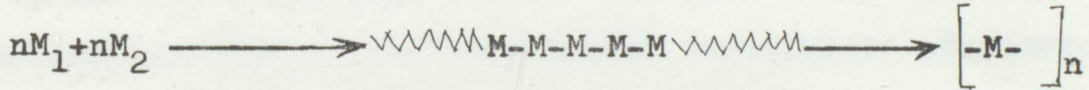
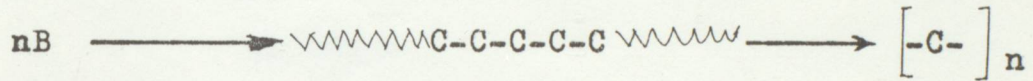
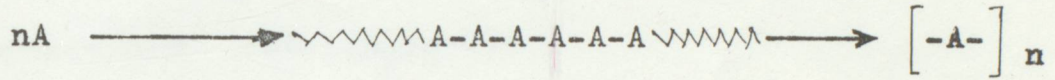
Organik kimyada bu tür moleküllerin incelenmesi için polimer kimyası adı altında yeni bir kol meydana gelmiştir. Kimyanın bu kolu, çok sayıda basit moleküllerin kimyasal bağlarla bağlanarak meydana getirdikleri ve yüksek polimer adı verilen dev moleküllerin teşekkül prensiplerini, konstitüsyonlarını, fiziksel, kimyasal ve endüstriyel özelliklerini inceler. Bu gün yüksek polimerler endüstride malzeme olarak çok geniş uygulama sahası bulmuşlardır. Sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925 - 1935 yıllarında bulunabilmıştır. Eski kimyacıların, polimer maddelere bir yan ürün, asosiyasyon bileşikleri ve adi kolloid molekülleri gözü ile bakmaları polimer konusunda gecikmeye sebep olmuştur. Adi kolloidlerde moleküller, moleküller arası kuvvetlerle bağlıdırlar. Buna mukabil, polimer

moleküllerini teşkil eden üniteler doğrudan doğruya kimyasal bağlarla (kovalent bağ) bağlanmışlardır. 1920 yılında Alman kimyacı H.Staudinger eski yanlış görüşleri ortadan kaldıran bir seri çalışmalar yaparak polimer moleküllerinin zincir yapıda olduğunu ve bu yapıya kimyasal bağların hakim olduğunu göstermiştir(!) Staudinger polisitiren vepolioksimetilen (paraform aldehyd) için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri verdi. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır. 1920 yıllarından sonra çağdaş fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemelerde bu gelişmeyi destekliyen en önemli etken olarak belirtilmelidir. H.Staudinger 1929 yılında polimer moleküllerindeki kovalent bağ yapısı fikrini dahada ileri götürerek, polimerleri yapı bakımından lineer polimerler ve lineer olmayan polimerler (dallanmış ve ağ yapılı) diye ikiye ayırmıştır. Bazı polimerlerin çözünmemesi, erimemesi gibi karakterlerini onların dallanmış ağ yapısından ileri geldiğini ispatladı. Polimerin zincir molekülünü meydana getiren ünitelerin bu zincire baş-kuyruk şeklinde bağlandığını ileri sürmüştür. Bu görüş katılma polimerinin teşekkül mekanizmasının anahtarıdır.

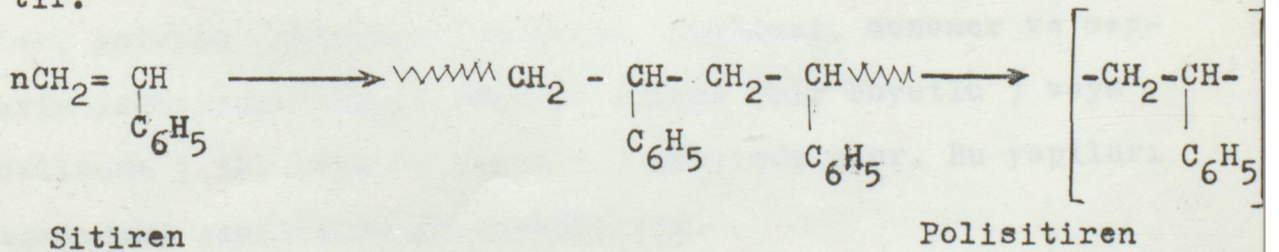
2. MATERYAL VE YÖNTEM

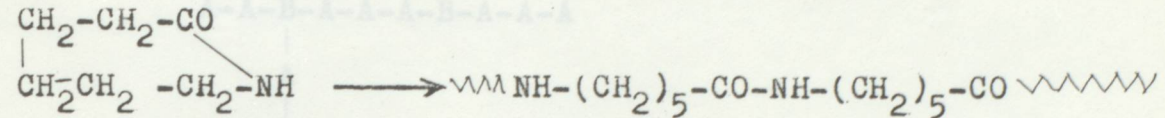
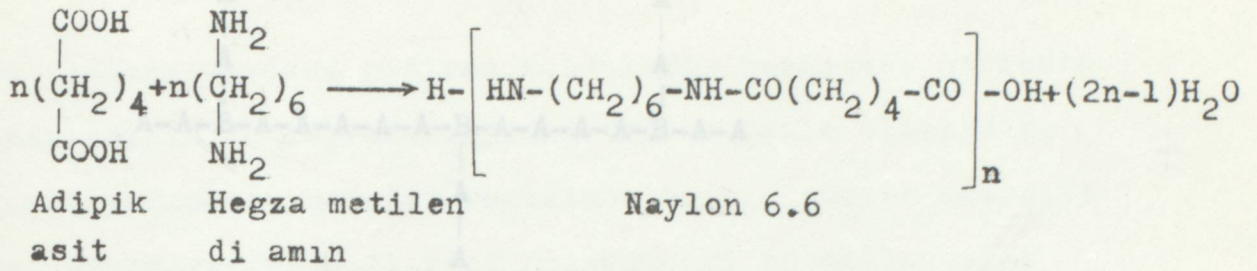
2.1. POLİMER MOLEKÜLLERİNİN YAPI ÜNİTELERİ

Polifonksiyonlu basit moleküllerin veya ünitelerin ardışık bağlanması ile yüksek polimer molekülü meydana gelir. Büyüklüğüne rağmen yapısında şaşılacak derecede bir intizam vardır. Örneğin keyfi olarak birkaç polimer reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.

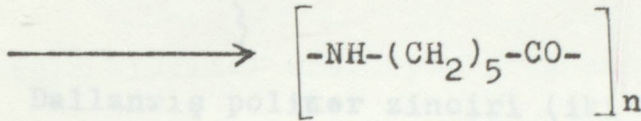


Eşitliklerde A, B, M_1 , M_2 birer polifonksiyonlu moleküllerdir. $\left[-A- \right]$, $\left[-C- \right]$, $\left[-M- \right]$ ise polimer zinciri içinde tekerrür eden molekül veya ünite dir. Parantez altındaki n, zincir içinde tekerrür eden molekül veya ünite sayısını gösterir. Buna daha genel olarak polimerizasyon derecesi denir. Yukardaki eşitliklerin ifade ettiği manayı anlamak için bilinen bazı polimer reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.





ϵ -kaprolaktam

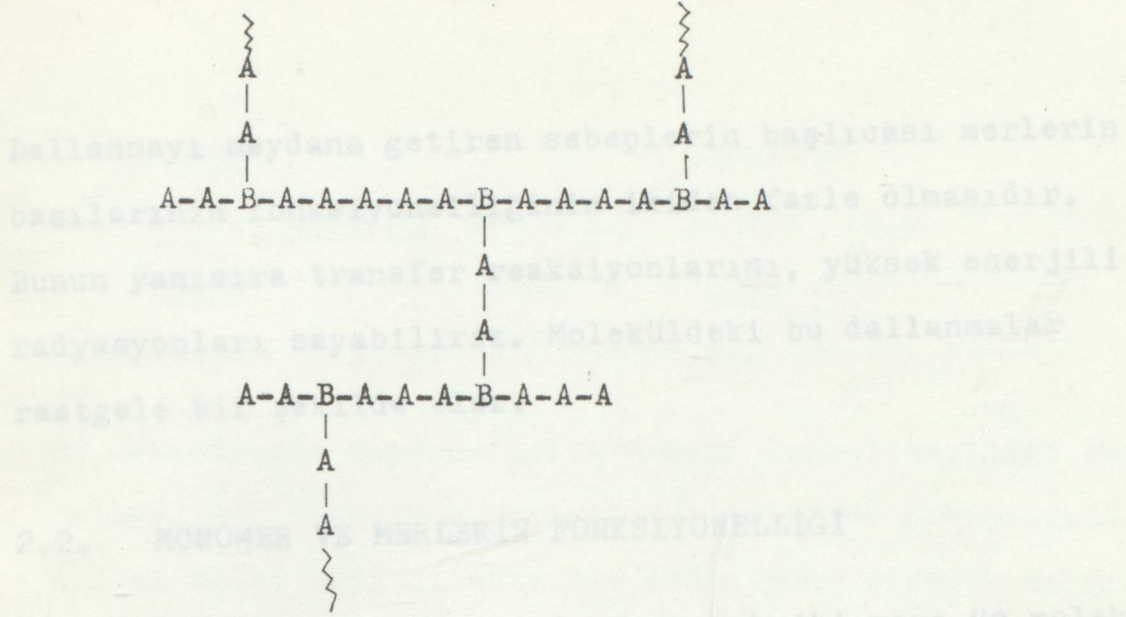


Naylon 6

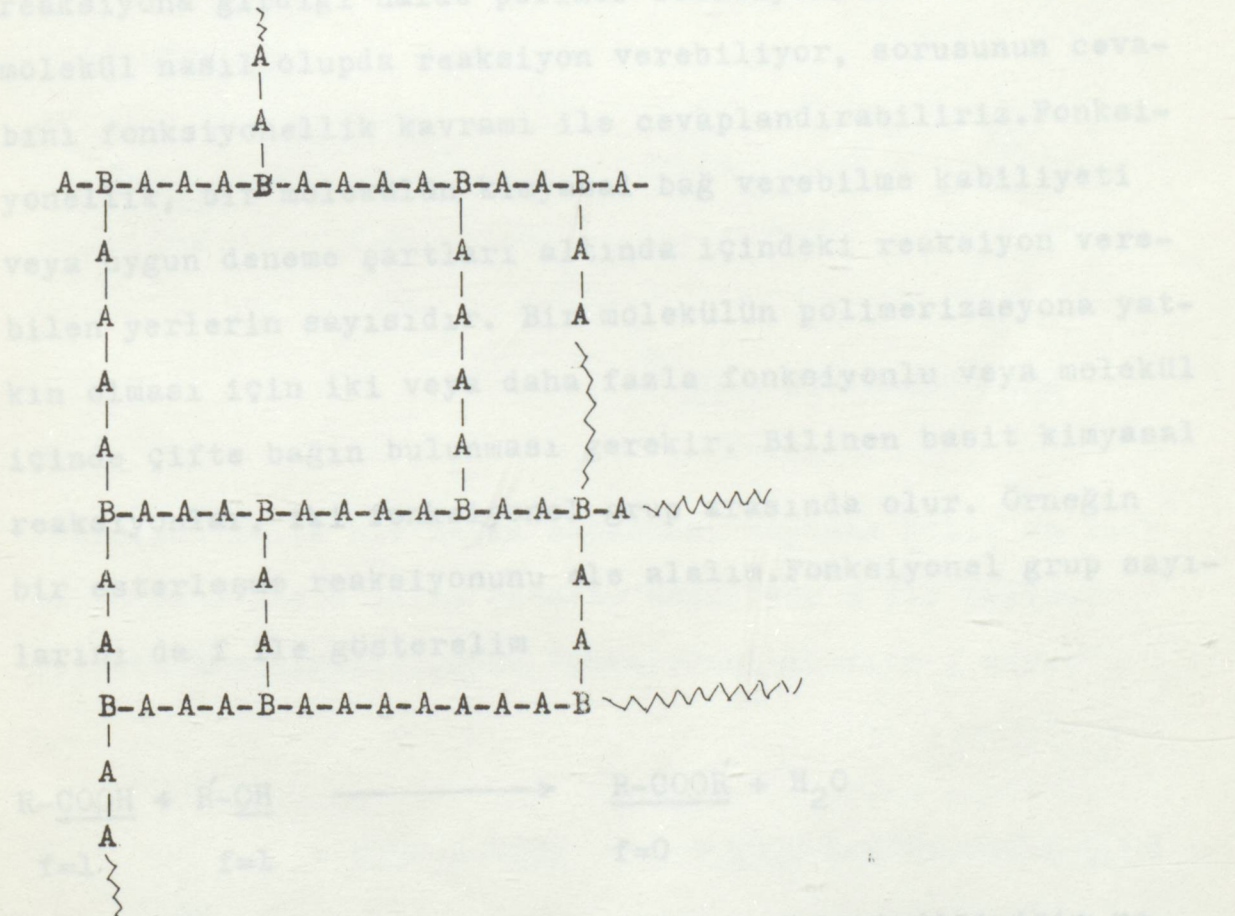
Polimer zincirine bakılırsa, kendisini meydana getiren moleküller zincir içersinde hiçbir değişikliğe uğramadan tekrerrür etmektedir. Bu tekrerrür eden üniteye mer denir. Kendisini meydana getiren molekül ile arasında hiçbir fark yoksa bu taktirde monomer denir. Örneğin sitiren bir monomerdir. Aynı cins monomerlerin inşa ettiği polimerlere homopolimer, farklı monomerlerle ve merlerle meydana gelen polimerlere de heteropolimer denir. Genellikle kondansasyon polimerleri heteropolimerdir. Katılma polimerlerinde heteropolimer yerine kopolimer adı kullanılır. Gerek homopolimerler, gerekse heteropolimerlerin büyümesi, monomer ve merlerin fonksiyonelliğine göre ya lineer (bir boyutlu) veya dallanma (iki veya üç boyutlu) şeklinde olur. Bu yapıları aşağıdaki şekillerde gösterebiliriz.

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-...

Lineer polimer zinciri (tek boyutlu)



Dallanmış polimer zinciri (iki boyutlu)

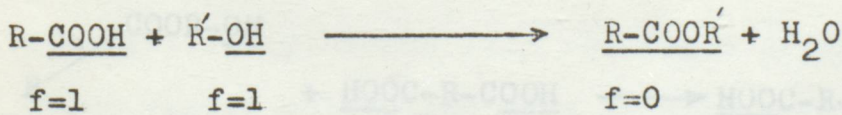


Dallanmış polimer zinciri (üç boyutlu ağ yapı)

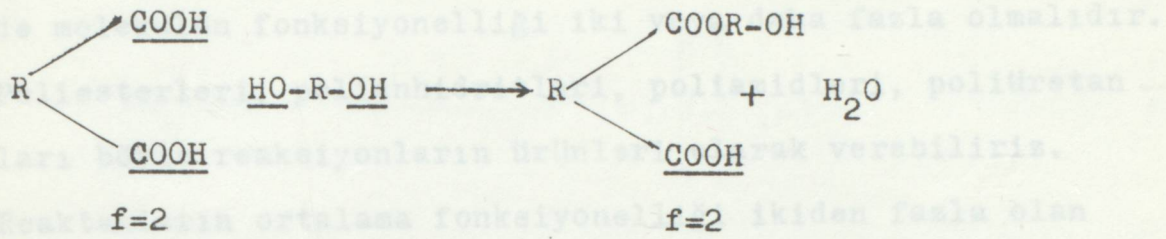
Dallanmayı meydana getiren sebeplerin başlıcası merlerin bazılarının fonksiyonelliğinin ikiden fazla olmasıdır. Bunun yanısıra transfer reaksiyonlarını, yüksek enerjili radyasyonları sayabiliriz. Moleküldeki bu dallanmalar rastgele bir şekilde olur.

2.2. MONOMER VE MERLERİN FONKSİYONELLİĞİ

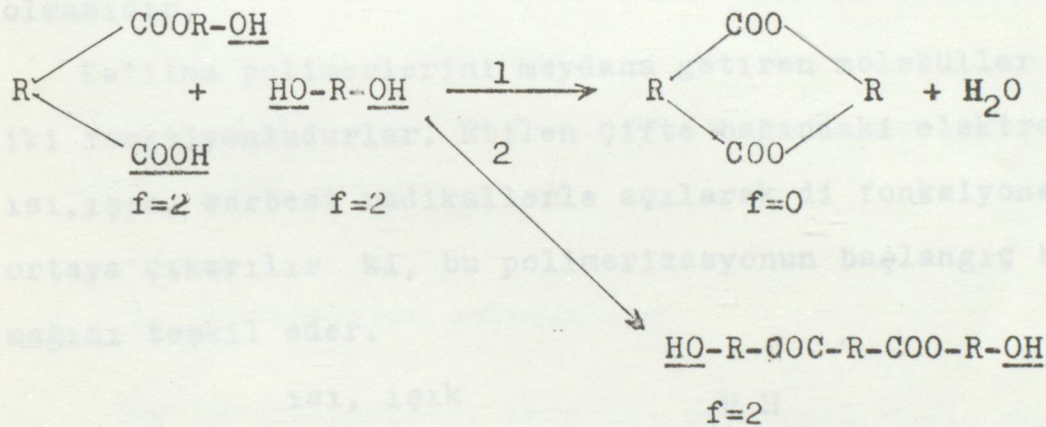
Basit kimyasal reaksiyonlarda ancak iki veya üç molekül reaksiyona girdiği halde polimer reaksiyonlarında binlerce molekül nasıl olup da reaksiyon verebiliyor, sorusunun cevabını fonksiyonellik kavramı ile cevaplandırabiliriz. Fonksiyonellik, bir molekülün kimyasal bağ verebilme kabiliyeti veya uygun deneme şartları altında içindeki reaksiyon verebilen yerlerin sayısıdır. Bir molekülün polimerizasyona yatkın olması için iki veya daha fazla fonksiyonlu veya molekül içinde çifte bağın bulunması gerekir. Bilinen basit kimyasal reaksiyonlar, iki fonksiyonel grup arasında olur. Örneğin bir esterleşme reaksiyonunu ele alalım. Fonksiyonel grup sayılarını da f ile gösterelim



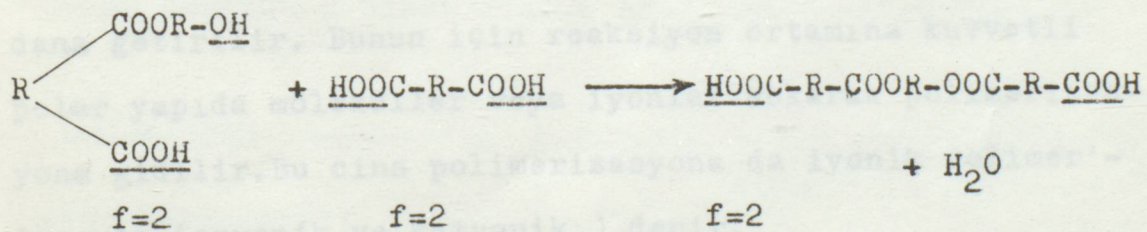
meydana gelen üründe fonksiyonellik sıfıra indiği için reaksiyon daha fazla devam edemez.



Bu reaksiyonda meydana gelen ürünün fonksiyonelliği ikidir. Dolayısıyla, reaksiyon verebilme niteliğine sahiptir. İkinci bir di alkol veya di asit ile reaksiyona girerek aşağıdaki ürünleri verir.



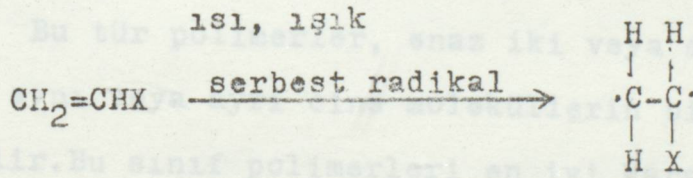
Reaksiyon 1 ile bir halka kapanması meydana gelir ve reaksiyon daha fazla devam edemez. Reaksiyon 2 ile polimer teşekkülüne gidilir. Çünkü fonksiyonellik yine 2 dir.



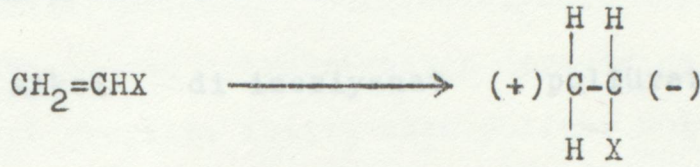
Yine bu reaksiyonla polimer teşekkülüne gidilir.

Görüldüğü gibi, polimerin meydana gelmesi için her kademe-
de molekülün fonksiyonelliği iki veya daha fazla olmalıdır.
Poliesterleri, polianhidritleri, poliamidleri, poliüretan-
ları böyle reaksiyonların ürünleri olarak verebiliriz.
Reaktanların ortalama fonksiyonelliği ikiden fazla olan
sistemlere polifonksiyonel sistemler denir. Polimerlerin
meydana gelmesinde gerek şart sistemin polifonksiyonel bir
sistem olmasıdır. Yeter şart ise polimerizasyon reaksiyon-
unu başlatmak veya devam ettirmek için inisiyatör, katalizör,
ısı, ışık v.b. gibi etkenlerin reaksiyon ortamında mevcut
olmasıdır.

Katılma polimerlerini meydana getiren moleküller de
iki fonksiyonludurlar. Etilen çifte bağındaki elektronları
ısı, ışık, serbest radikallerle açılarak di fonksiyonellik
ortaya çıkarılır. ki, bu polimerizasyonun başlangıç basa-
mağını teşkil eder.



bundan sonra moleküller bu aktif uçlara dizilmeğe başlarlar.
başka hal çaresi de molekül yapısında yüksek polarite mey-
dana getirilir. Bunun için reaksiyon ortamına kuvvetli
polar yapıda moleküller veya iyonlar sokarak polimerizas-
yona gidilir. Bu cins polimerizasyona da iyonik polimeri-
zasyon (anyonik ve katyonik) denir.

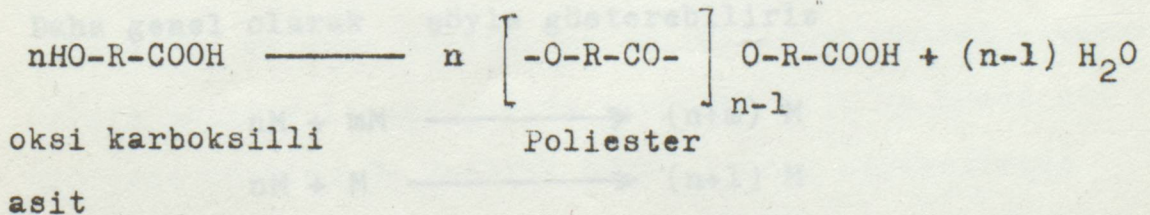


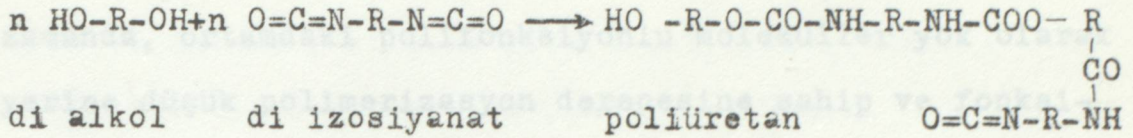
2.3. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Polimer kimyasında göze çarpan çok sayıdaki polimerlerin meydana geliş mekanizmaları yakından incelenecek olursa bunların kondansasyon polimerleri ve katılma polimerleri (vinil polimerleri) adı altında iki genel sınıfa ayrıldıkları görülür.

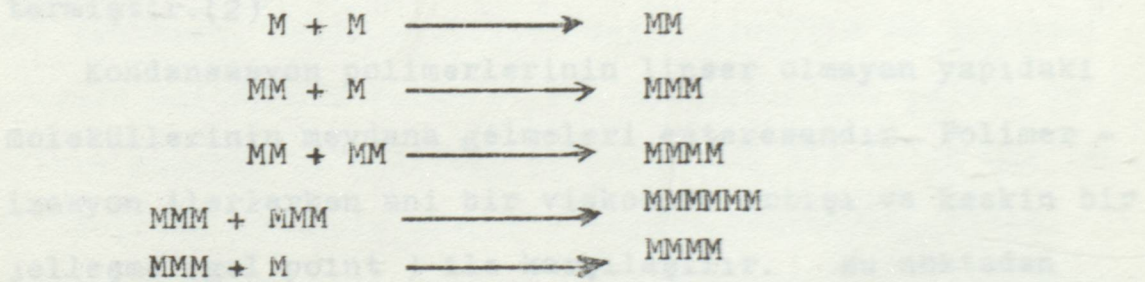
2.3.1. Kondansasyon polimerleri

Bu tür polimerler, enaz iki veya daha fazla fonksiyonlu aynı veya ayrı cins moleküllerin birleşmesi ile meydana gelir. Bu sınıf polimerleri en iyi karakterize edenler polimerler ve poliamidlerdir. Genellikle polimerle birlikte H_2O , HCl v.b. gibi bir yan ürün meydana gelir. Bir polimer ester teşekkülü basit olarak şöyle gösterilebilir.

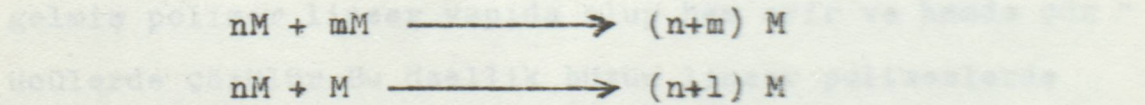




Kondansasyon polimerlerinin meydana gelişinde ilk kademe bir mer teşekkülüdür. Bu merler arka arkaya sıralanarak polimer molekülünü meydana getirirler. Merler, kendisini meydana getiren moleküllerden bazı atomların ayrılması ile meydana gelirler. Katılma polimerlerinde, moleküller doğrudan doğruya polimer zincirine dizilirler. Kondansasyon polimerlerinin meydana gelmesi reaksiyonun adım adım ilerlemesi ile olur. Yani bir zincir reaksiyonu meydana gelmez. Büyümekte olan bir polimer molekülü kendi cinsi ile reaksiyon verebilir. M bir polifonksiyonlu molekülü gösterebilir. Buna göre mümkün olan reaksiyonları şöyle sıralayabiliriz.



Daha genel olarak şöyle gösterebiliriz



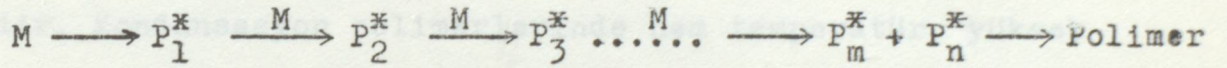
Bu reaksiyonların meydana gelme nedeniyle çokkısı bir zamanda, ortamdaki polifonksiyonlu moleküller yok olarak yerine düşük polimerizasyon derecesine sahip ve fonksiyonel grupları ihtiva eden polimer molekülleri meydana gelir. Yüksek polimerizasyon derecesine sahip polimer molekülleri elde etmek için reaksiyonu tamamlamaya doğru itmek şarttır. Bu konuda Carother bir seri çalışmalar yaparak ortalama molekül ağırlığı 2000,- 5000 olan kondansasyon polimerleri yapabilmıştır. Daha büyük moleküllerin yapılamıyacağını, çünkü büyük moleküllerin reaktivitelerinin daha az olduğunu ve aynı zamanda ortamdan atılmayan su moleküllerinde reaksiyon dengesi üzerine etkisi ile reaksiyonun son bulacağını ileri sürmüştür. Flory bu düşüncenin doğru olmadığını fonksiyonel grupların reaktivitesinin, bağlı olduğu molekül büyüklüğüne tabi olmadığını ve polimerizasyon derecesinin zamana bağlı olduğunu ve zamanla doğru orantılı şekilde değiştiğini göstermiştir.(2)

Kondansasyon polimerlerinin lineer olmayan yapıdaki moleküllerinin meydana gelmeleri enteresandır. Polimerizasyon ilerlerken ani bir viskozite artışı ve keskin bir jelleşme (gel point) ile karşılaşılır. Bu noktadan sonra meydana gelen polimer neve nede çözülür. Dallanmış sonsuz bir ağ yapı meydana gelir. Jelleşme öncesi meydana gelmiş polimer lineer yapıda olup hem erir ve hemde çözümlerinde çözülür. Bu özellik bütün lineer polimerlerde vardır. Böyle plastiklere termoplastikler denir. Lineer

olmayan tüm polimerler böyle jelleşme noktaları, çözücülerde çözünmeme , erimeme gibi özellikler gösterirler ki bu tiplere de termosetting plastikler denir.

2.3.2. Katılma polimerleri (vinil polimerleri)

Doymamış karakterde olan moleküllerin (monomerlerin) zincir reaksiyonu mekanizması ile meydana getirdikleri polimer tipleridir. Çeşitli yollarla aktive edilen bir monomer molekülüne diğerleri hızla eklenerek polimer molekülünü meydana getirirler. Monomer molekülünü M ile gösterirsek polimerin meydana gelişi şöyle olur.



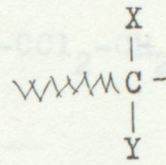
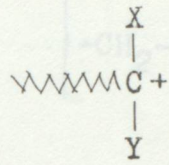
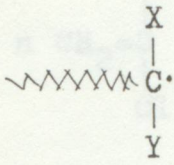
Başlama

Büyüme

Bitirme

Görüldüğü gibi polimerin meydana gelmesi üç tane reaksiyon basamağından sonra olur. P^* ler aktif polimer moleküllerini gösterir. Aktif merkezler daima zincirin en ucundaki monomer ünitesinde bulunur ve bu merkezlere yalnız ve yalnız monomer molekülleri eklenir. Hiç bir zaman iki aktif polimer molekülü arasında büyüme reaksiyonu olmaz. Yalnız büyümüş olan polimer zincirlerinin aktif merkezleri karşılıklı gelerek aktivitelerini yok ederler ve bunun neticesinde de bitmiş (aktivitesini kaybetmiş) polimer molekülü meydana gelir. Büyüyen polimerin ucundaki aktif merkez ya bir serbest radikal, ya karbonyum iyonu veya

bir karbonyat iyonu olabilir.

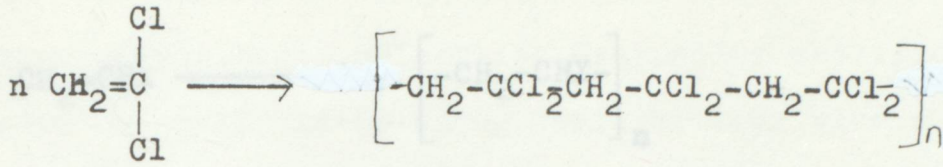


serbest radikal

karbonyum iyonu

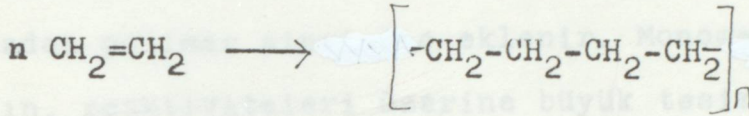
karbonyat iyonu

Bir tek polimer molekülünün meydana gelmesi birkaç saniye içinde olur. Halbuki reaksiyon ortamındaki bütün monomer moleküllerini polimerleştirmek saatlerce sürebilir. Bunun manası reaksiyon ortamında belli bir anda, bitmiş polimer molekülleri, büyümekte olan polimer molekülleri, monomer molekülleri yan yana buluna bilir. Polimerizasyon derecesi zamana ve monomerin polimere dönüşüm yüzdesine bağlı değildir. Kondansasyon polimerlerinde hem temperatur yüksek hemde reaksiyon müddeti uzundur. Buna rağmen molekül ağırlığı 25000'in üstündeki polimerlere nadiren erişilir. Katılma polimerlerinin reaksiyon mekanizmaları, zincir reaksiyonu dolayısıyla çok karışıktır. Bundan başka yan reaksiyonlarla molekülde dallanmalar meydana gelir. Özel dallanma reaksiyonları kopolimerlerle yapılır. Örneğin sitiren monomeri içine az miktarda divinil benzen monomeri ilave edilerek yapılan kopolimer dallanmış bir polimerdir. Özellikleri de genel dallanmış ağ yapılı polimerlerin aynıdır. Katılma polimerlerinde kristallenme daha az görülür. Yalnız monomer bünyesinde iyi bir simetri varsa meydana gelecek polimerde yüksek kristallenme görülür. Örneğin simetrik monomerlerle yapılan şu polimerleri ele alalım.



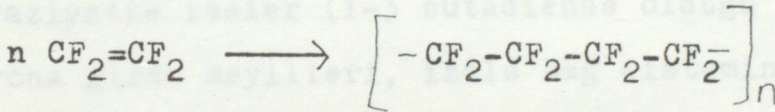
Viniliden klorür

Poliviniliden klorür



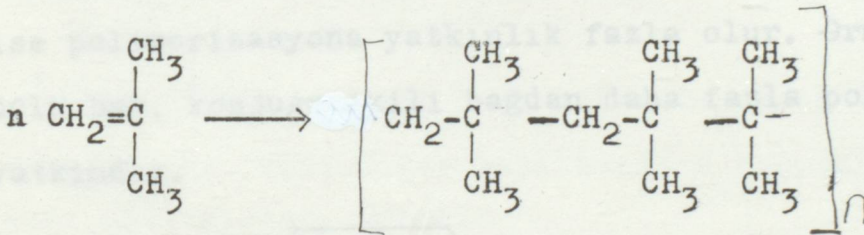
Etilen

Poli-etilen



Tetraflor etilen

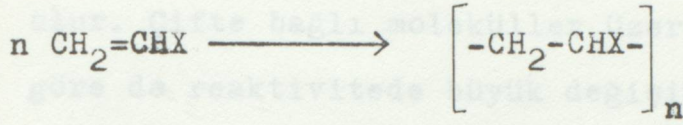
Politetrafloretlen (teflon)



İzobutilen

Poliizobutilen

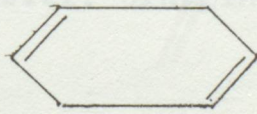
bu polimerlerin hepsi keskin şekilde tayinedilebilen erime noktalarına sahiptirler. Bu sınıfı meydana getiren polimerin yapı ünitelerine monomer diyoruz. Çünkü n tane monomer reaksiyona girdi ise polimer molekülü içinde n tanesinde bulunur. Bunu şöyle gösterebiliriz. $\text{CH}_2=\text{CHX}$ her hangi bir monomer molekülü olsun



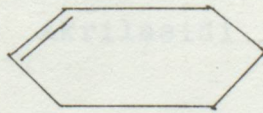
Monomer

Polimer

Reaksiyona giren n tane monomer hiçbir değişikliğe uğramadan polimer zincirine eklenir. Monomerlerin yapıları nın, reaktiviteleri üzerine büyük tesirleri vardır. Moleküllerde ikili veya üçlü bağ sayısı fazla ise polimerizasyona daha hızlı girerler. Şayet çifte bağlar konjuge vaziyette iseler (1-3 bütadiende olduğu gibi) reaksiyona girme meyilleri, izole bağ sistemine göre çok fazladır. Genel olarak bir monomer molekülünde doymamış karakter arttıkça ve bilhassa bu doymamışlık konjuge vaziyette ise polimerizasyona yatkınlık fazla olur. Örneğin, konjuge üçlü bağ, konjuge ikili bağdan daha fazla polimerizasyona yatkındır.



1,3 siklo hegzadien



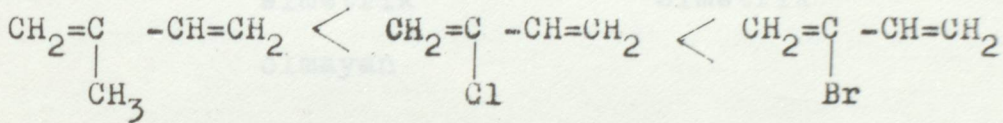
siklo hegzan

ele alalım. 1,3 siklohegzadiende doymamış karakter daha

fazla olduğundan siklohegzene göre daha kolay polimerize olur. Çifte bağlı moleküller üzerindeki substitüentlere göre de reaktivitede büyük değişiklikler olur. Moleküllerin reaktivitesine ve üzerindeki substitüentin cinsine göre şöyle bir sıra takip eder :



Etilen Vinil klorür Vinil bromür Vinil iyodür
ve yine konjuge sistemler için de şu sıra vardır.

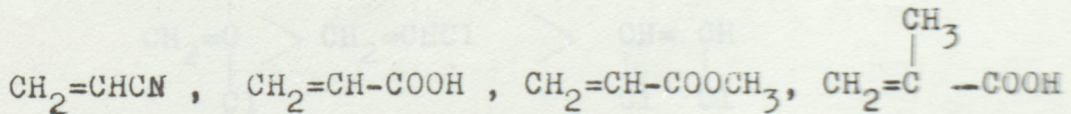


Izopren

Kloropren

Bromopren

görüldüğü gibi negatif substitüentler reaktiviteyi artırmaktadırlar. Yine diğer bazı negatif gruplarda reaktiviteyi arttırmırlar. Örneğin



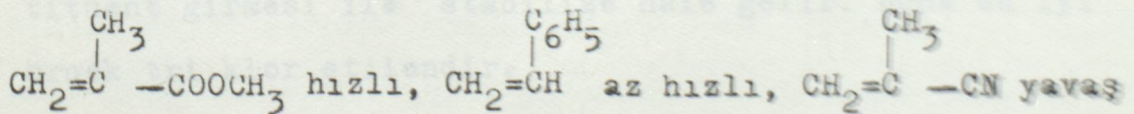
Akrilonitril

Akrilasidi

Metilakrilat

Metakrilik asit

bu monomerler çok hızlı polimerize olurlar. Halbuki



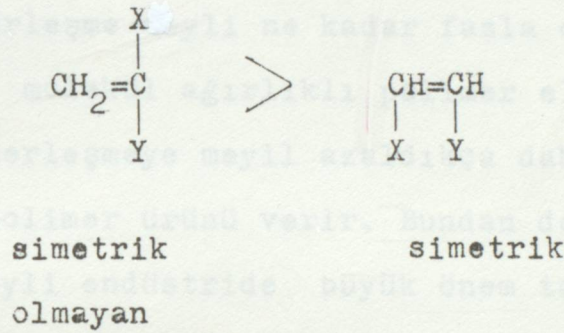
Metil metakrilat

Sitiren

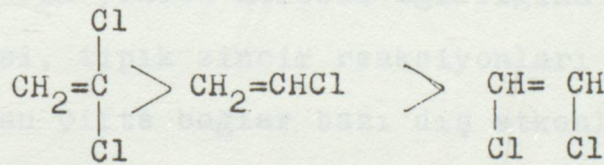
Metakrilonitril

polimerize olurlar. Alkil ve aril grupları molekülün polimerizasyona yatkınlığını azaltırlar.

Monomer moleküllerinin reaktivitesi üzerine tesir eden bir başka durum da disubstitüe grupların mevcudiyetidir. Substitüentler molekülde ya simetrik veya simetrik olmayan şekilde dağılırlar. Yani

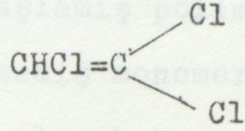


şeklinde gösterilir. X ve Y ler ayrı veya aynı karakterdeki negatif substitüentleri gösterirler. Buna göre simetrik olmayan negatif substitüentli moleküllerin reaktivitesi simetrik olandan fazladır. Örnek olarak,



1,1 diklor etilen Vinil klorür 1.2 diklor etilen
(viniliden klorür)

verebiliriz. Etilen molekülüne daha fazla negatif substitüent girmesi ile stabilize hale gelir. Buna en iyi örnek tri klor etilendir.



Bu bileşik tamamıyla stabil olup benzer yapıdaki polimerler için iyi bir çözücü olarak kullanılabilir. Bir monomerin polimerleşme meyli ne kadar fazla olursa, kendisinden yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek o kadar olur. Polimerleşmeye meyil azaldıkça daha düşük molekül ağırlıklı polimer ürünü verir. Bundan dolayı da, polimerleşme meyli endüstride büyük önem taşır.

2.4. KATILMA (VİNİL) POLİMERİZASYONUNUN KINETİK YOLDAN İNCELENMESİ

Doymamış karakterdeki monomer diye isimlendirdiğimiz moleküllerin yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlere çevrilmesi, tipik zincir reaksiyonları ile olur. Molekülde bulunan çifte bağlar bazı dış etkenlere karşı (ısı, serbest radikaller, ışık, radyasyon, polar bileşikler) son derece hassastırlar. Bunlar vasıtasıyla molekülde bir aktif merkez meydana getirilir ve bu merkez polimer molekülünün büyümesi esnasında zincire eklenen yeni monomer moleküllerine aktarılır. Aktif merkezler vasıtasıyla zincire kısa zamanda çok sayıda monomer molekülleri eklenerek sonunda aktivitesini yitirmiş bir polimer molekülü

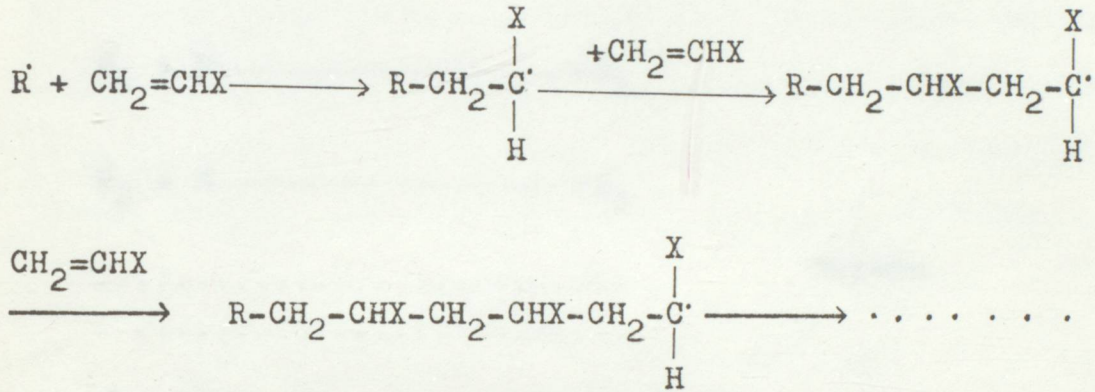
meydana gelir. Aynı anda da reaksiyon ortamında yeni büyüme başlamış polimer molekülleri ve reaksiyona hiç iştirak etmemiş monomer molekülleri vardır.

Teorik olarak bu çeşit polimerizasyon reaksiyonları gaz, sıvı, katı fazlarda olur. Reaksiyonun sadece başlangıcında reaktanlar ve düşük molekül ağırlıklı polimerler gaz fazında bulunabilirler'ki bu tip polimerizasyona gaz fazı polimerizasyonu denir. Hiç bir zaman yüksek polimer molekülleri böyle bir fazda meydana gelmezler. Pratikte daha çok polimerizasyonlar sıvı fazda olur. Sıvı fazın ilk durumuna göre homojen ve heterojen sıvı faz polimerizasyonları vardır. Homojen faz reaksiyonları kütle(bulk) polimerizasyonları, çözelti polimerizasyonları diye ikiye ayrılır. Kütle polimerizasyonunda, çözücü ve polimer veren madde monomerin kendisidir. İnisiyatör (başlatıcı) de monomer içinde çözülmüş vaziyettedir. Bu tip polimerizasyonda meydana gelen polimer, monomer içinde çözülüyorsa başlangıçtaki homojen faz yerini heterojen faza terkeder.

Çözelti polimerizasyonunda monomer ve başlatıcı inert bir çözücü içinde çözülür. Meydana gelen polimer bu ortamda yine çözülür veya çözülmez durumdadır. Sıvı fazın ilk durumuna göre heterojen olan polimerizasyonlara örnek olarak emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonunu verebiliriz.

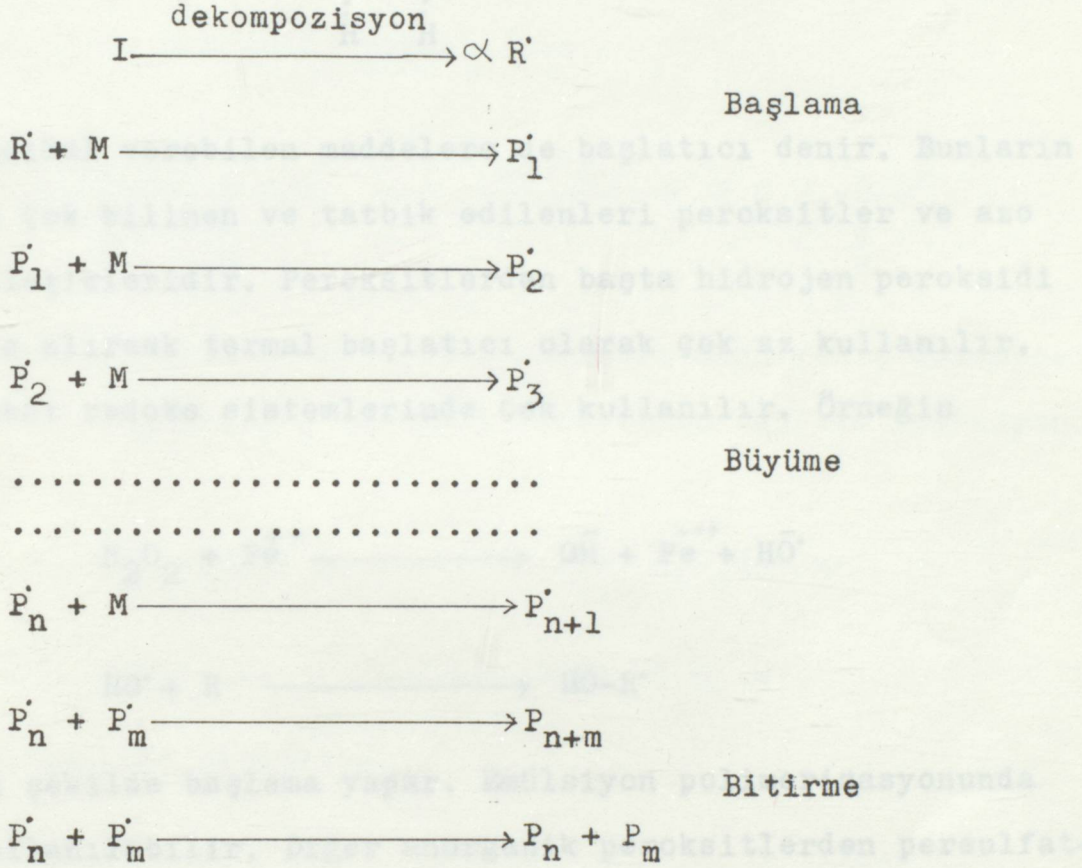
2.4.1. Serbest radikallerle meydana gelen katılma polimerizasyonu (3 , 4)

Serbest radikal zincir mekanizmasını ilk olarak ortaya atanlar Bates ve Staudinger dir. Genel mekanizma şöyle gösterilebilir,



Monomer üzerindeki X substitüenti C_6H_5 , Cl, Br, CN, CH_3 , COOCH_3 , COOH, H olabilir. Aynı reaksiyon $\text{CH}_2=\text{CXY}$ gibi di substitüentli monomerlerle de olabilir. Zincir reaksiyonu serbest radikal $\text{R} \cdot$ nin çifte bağa hücum etmesi ile başlar. Çifte bağdaki π elektronlarının biri serbest radikalın tek elektronu ile birleşir, geriye kalan tek elektron diğer karbon atomu üzerine geçerek serbest radikal özelliğini aynen taşır. Yeni gelecek bir monomere aynı şekilde bu aktif merkeze intikal eder. Bu ilk basamağa başlama basamağı denir. Bundan sonra aktive edilmiş merkeze aynı prensip dahilinde çok sayıda monomerler eklenir ki bu basamağa da büyüme basamağı denir. Büyüme basamağında meydana gelmiş polimer radikali en sonunda inaktif hale

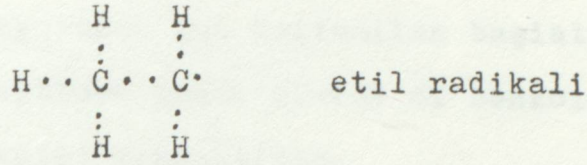
gelir. Bu son basamak ta bitirme basamağıdır. Bu üç genel reaksiyon basamakları şöyle gösterilebilir.



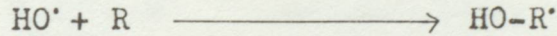
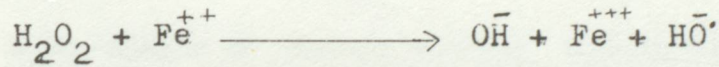
Denklemlerde I başlatıcıyı, M de monomeri temsil ediyor. $\propto$ elde edilen radikal sayısı, n ve m de monomer sayılarını göstermektedir. Bu temel reaksiyonların yanında bir takım yan reaksiyonlarda meydana gelebilir. Semboller önünde bulunan noktalar bir tek elektronu temsil eder, dolayısıyla radikal yapıyı gösterir.

Organik bazı moleküller vardır ki ısıtıldıklarında hemen bir tek (çift teşkil etmemiş) elektron taşıyan molekül parçalarına ayrılırlar. Bu parçalara radikal denir.

Bir radikali şöyle göstere biliriz: ö Örneğin



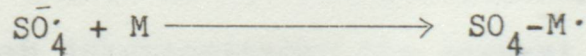
Radikal verebilen maddelere de başlatıcı denir. Bunların en çok bilinen ve tatbik edilenleri peroksitler ve azo bileşikleridir. Peroksitlerden başta hidrojen peroksidi ele alırsak termal başlatıcı olarak çok az kullanılır. Fakat redoks sistemlerinde çok kullanılır. Örneğin



bu şekilde başlama yapar. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılabilir. Diğer anorganik peroksitlerden persulfatları alabiliriz. Persülfatlar gerek sulu ortamda, gerekse susuz ortamda başlatıcı olarak kullanılır. Bir persülfat anyonu

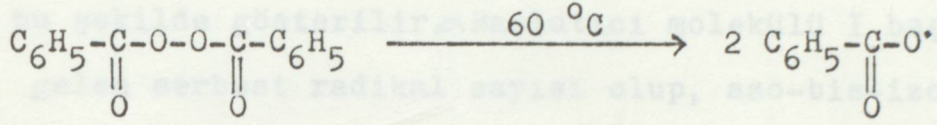


reaksiyona göre radikal iyon verir ve

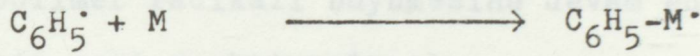
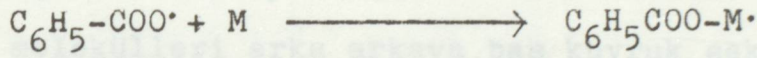


bu reaksiyona göre de başlama yapar. Organik peroksitler ise formal olarak hidrojen peroksit türevleridir.

Çok çeşitli yapıda organik peroksitle rastlanır ve katılma polimerizasyonunda çok kullanılan başlatıcılardır. Di- α -çil peroksitlere örnek olarak di benzoil peroksidi (di aril peroksit) verebiliriz.



meydana gelen benzoil oksi radikali daha fazla dekompozisyonla CO_2 ve C_6H_5 radikali verebilir. Başlama reaksiyonu da



bu şekilde olacaktır.

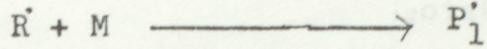
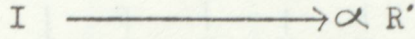
2.4.2. Serbest radikal polimerizasyonunun kinetik yoldan incelenmesi

Serbest radikal polimerizasyonunda, sistemde üç genel reaksiyon tipi vardır.

Başlama reaksiyonu

Zincir başlaması iki ardışık reaksiyonla olur. Önce başlatıcının dekompozisyonu ile serbest radikal teşekkülü görülür ve sonrada monomerlerin bu teşekkül eden radikallere eklenmesiyle bir zincir radikali meydana gelir.

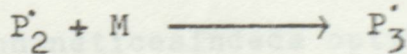
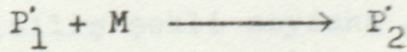
Bu iki kademe



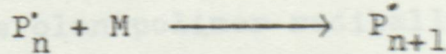
bu şekilde gösterilir. α Başlatıcı molekülü I başına meydana gelen serbest radikal sayısı olup, azo-bis-izo-butironitril, di benzoil peroksit v.b. hallerinde 2'ye eşittir.

Büyüme reaksiyonu :

Başlama reaksiyonundan sonra P' radikali üzerine monomer molekülleri arka arkaya baş kuyruk şeklinde dizilerek polimer radikali büyümesine devam eder. Büyüme gerçekte bir seri reaksiyonla olur.

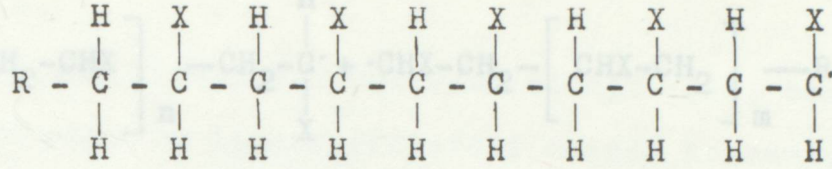


⋮

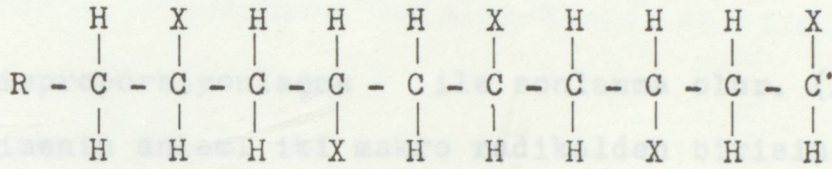


böyle basamaklar halinde gösterilebilir. Büyümekte olan bir polimer zincir radikali şöyle gösterilir:

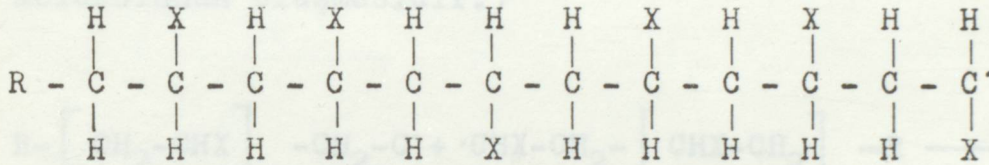
M, $CH_2=CHX$ şeklinde olsun



izotaktik



sindiyotaktik

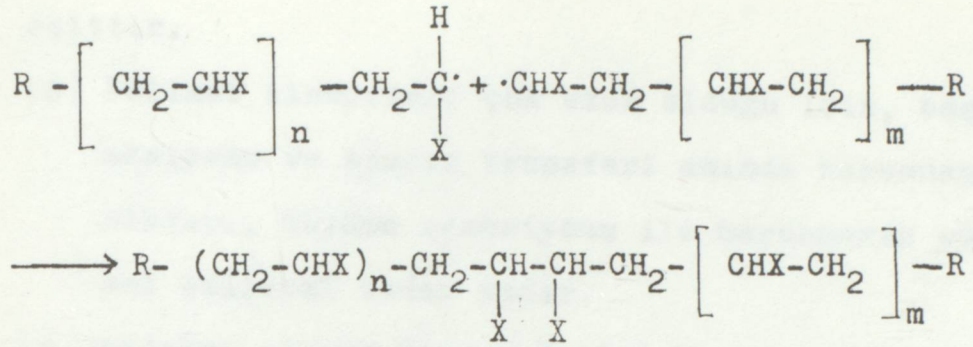


ataktik

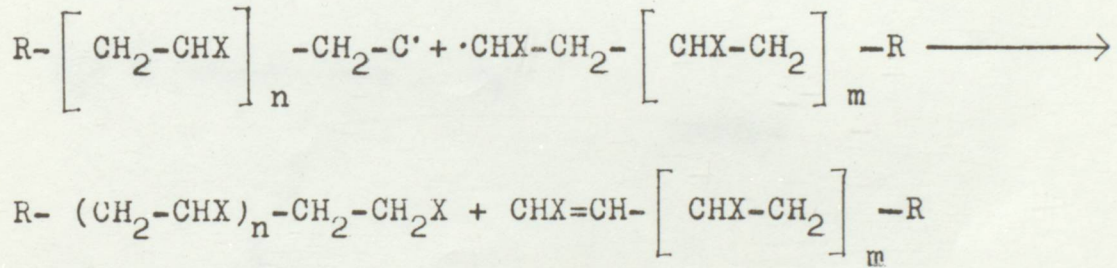
Bu üç diziliş şekli meydana gelir. Bunun esas sebe i zincirde bir atlayarak asimetric karbon atomlarının dizilmesidir. Bunun neticesinde de optikçe izomeri zincir boyunca kendini gösterecektir.

Bitirme reaksiyonu :

Büyümekte olan polimer radikalleri iki şekilde yok olur. Birleşme ile sonlanma (iki makro radikalın tek elektronlarının birleşmesi ile polimer molekülünün oluşması)



veya disproporsiyonlaşma ile sonlanma olur. (Bu yabancı kelimenin anlamı iki makro radikalden birisinin diğeri-ne bir hidrojen atomu vermesi ile biri doymuş diğeri ise zincir ucunda bir olefin bağı bulunan iki makro polimer molekülünün oluşmasıdır.)



2.4.3. Kinetik denklemlerin çıkarılması

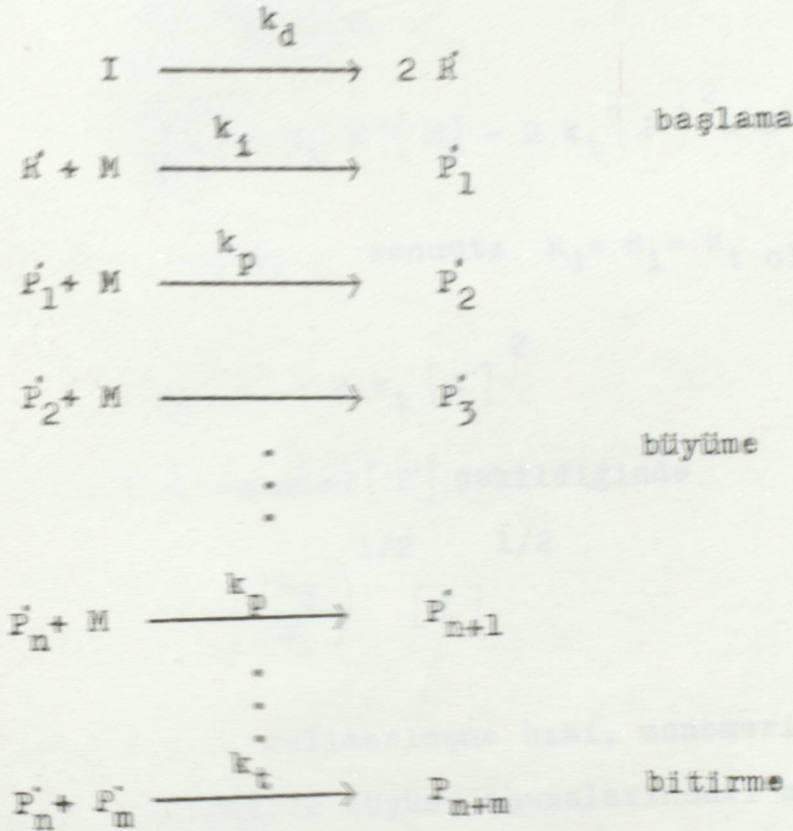
Denklemlerin çıkarılması şu kabullere dayanır.

- (a) Polimer radikallerinin aktivitesi zincir uzunluğuna bağlı değildir.
- (b) Aktif zincirlerin oluşma hızları bitiş hızlarına eşittir.
- (c) Zincir transferi ile oluşan yeni radikallerin aktiviteleri, sistemdeki diğer radikallerin aktivitelerine

eşittir.

(d) Polimer zincirleri çok uzun olduğu için, başlatma reaksiyonu ve zincir transferi anında harcanan monomer miktarı, büyüme reaksiyonu ile harcananın yanında ihmal edilecek kadar azdır.

(e) Radikal oluşum hızı yok olma hızına eşittir



Her aşama için hız denklemlerini yazarsak :

Radikal oluşum hızı $R_d = 2 k_d [I]$ ((1))

Başlama hızı $R_i = k_i [R^{\cdot}][M]$ ((2))

Büyüme hızı $R_p = k_p [P^{\cdot}][M]$ ((3))

Bitirme hızı $R_t = 2 k_t [P']^2$ (4)

Yapılan kabuller neticesinde

$$\frac{-d[R']}{dt} = 2 k_d [I] - k_i [R'] [M] = 0 \quad (5)$$

$$R_d = R_i \text{ dir.}$$

$$\frac{-d[P']}{dt} = k_i [R'] [M] - 2 k_t [P']^2 = 0 \quad (6)$$

buradan, $R_i = R_t$; sonuçta $R_d = R_i = R_t$ olduğundan

$$2 k_d [I] = 2 k_t [P']^2 \quad (7)$$

(7) denkleminde $[P']$ çekildiğinde

$$[P'] = \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (8)$$

elde edilir. Polimerleşme hızı, monomerin kayboluş hızı olup, başlama ve büyüme aşamalarındaki monomerin kayboluş hızları toplamına eşittir.

$$\text{Polimerleşme hızı} = \frac{-d[M]}{dt} = k_i [R'] [M] + k_p [P'] [M] \quad (9)$$

başlama aşamasında monomer kullanımı büyüme kademesi yanında çok az olduğu için ihmal edilebilir. Bu durumda

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [P] [M] \quad (10)$$

elde edilir. $[P]$ değeri denklem (10) da yerine konursa

$$R_p = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (11)$$

$$K_p = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \quad (12)$$

yazılırsa polimerleşme hızı

$$R_p = K_p [I]^{1/2} [M] \quad (13)$$

başlatıcı etkinliği f de hesaba katılırsa

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (14)$$

yukardaki ifadelerde :

k_d = başlatıcının bozunma hız sabiti

f = başlatıcının etkinlik sabiti

k_p = büyüme reaksiyon hız sabiti

k_t = bitirme reaksiyonları hız sabiti

denklem (14) e göre reaksiyon hızı monomere göre birin-

ci, başlatıcıya göre 0,5 inci mertebededir.

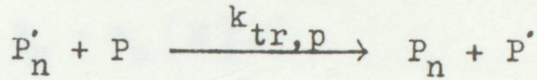
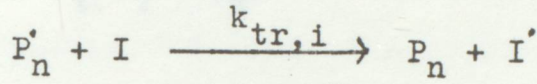
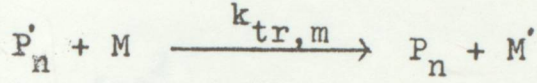
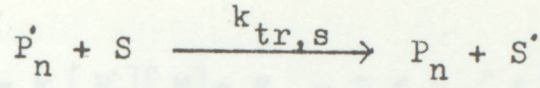
Polimerizasyon deneyleri başlangıçta saptanan her hangi bir başlatıcı konsantrasyonu ile yapılır. Yüksek dönüşme yüzdelere ilerletildiğinde başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonuna göre, pek az değişikliğe uğrayacağı için denklem (13) integre edilerek

$$\log \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = K_p [I]^{1/2} t / 2,303 \quad (15)$$

elde edilir. Ordinata $\log [M]$, apsise zaman verileri yerleştirilerek bir grafik çizildiğinde doğrunun ordinatı kestiği nokta $\log [M]_0$, eğimi ise $K_p [I]^{1/2} / 2,303$ olur.

2.4.4. Zincir transferi

Birçok polimerizasyon sistemlerinde, elde edilen polimer zincirlerinin uzunluklarının (polimerin molekül ağırlığı) teorik olarak hesaplanan değerlerden daha küçük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, büyümekte olan bir zincir radikalinin aktifliğinin sistemde bulunan bir başka moleküle aktarılmasıdır. Zincir transferi denilen bu tip reaksiyonlar Flory tarafından saptanmıştır. Radikalin aktarıldığı molekül, monomer, başlatıcı, çözücü, polimer veya sistemde bulunan başka maddelerin molekülleri olabilir. Zincir transferi ile ilgili denklemler aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Bu denklemlerde S, M, I ve P çözücü, monomer, başlatıcı ve **Polimer** moleküllerini göstermektedir.

2.4.5. Kinetik zincir uzunluğu

Kinetik zincir uzunluğu, bir aktif merkezin başlama-sından bitimine kadar reaksiyon verebildiği ortalama monomer molekülü sayısıdır. Buna göre

$$\gamma = \frac{\text{Büyüme hızı}}{\text{Başlama hızı}} = \frac{\text{Büyüme hızı}}{\text{Bitirme hızı}}$$

kararlı şartlarda $k_i = k_t$ dir. Bu durumda

$$\frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \quad (16)$$

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 2 f k_d[I] - k_i[R^*][M] \quad (17)$$

$$\frac{-d[P_I']}{dt} = k_i[R'] [M] = R_i = 2 f k_d [I] \quad (18)$$

$$\frac{-d[P']}{dt} = 2 k_t [P']^2 = R_t \quad (19)$$

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p = k_p [M][P'] \quad (20)$$

$$\gamma = \frac{k_p [M][P']}{2 k_t [P']^2} = \frac{k_p}{2 k_t} \frac{[M]}{[P']} \quad (21)$$

$$\gamma = \frac{k_p^2}{2 k_t} \frac{[M]^2}{R_p} \quad (22)$$

Kinetik zincir uzunluklarından ortalama polimerizasyon derecesine geçmek kolay olup, yalnız bitirme reaksiyonunu iyi bilmek gerekir. Bitirme birleşme ile oluyorsa yani iki tane kinetik zincirden bir tek polimer molekülü meydana gelecektir. Bu durumda

$$\bar{P}_n = 2\gamma \quad \text{olur.} \quad (23)$$

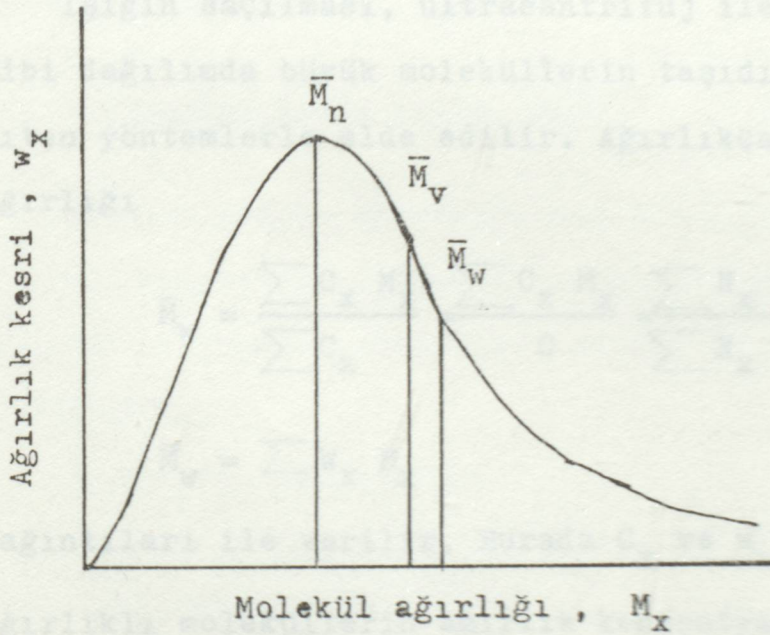
Şayet bitirme disproporsiyonlaşma ile olursa iki adet kinetik zincirden iki adet polimer molekülü meydana gelecektir. Bu durumda

$$\bar{P}_n = \gamma \quad \text{olur.} \quad (24)$$

$\bar{P}_n$ = ortalama polimerizasyon derecesi

2.4.6. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı

Herhangi bir bileşik ile polimerler arasındaki en önemli fark, polimerlerin molekül ağırlıklarının tam bulunmasıdır. Polimerleşme sırasında, oluşan polimer zincirinin uzunlukları rastgele bir olaydır. Yani daima bir zincir uzunluğu dağılımı vardır. Polimerler en iyi olarak molekül ağırlığı dağılımı ve buna bağlı olarak molekül ağırlığı ortalamaları ile tanımlanırlar. Tipik bir dağılım şekli 2.1 de gösterilmiştir.



Şekil I. Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı

Polimerler için kullanılan molekül ağırlık ortalamaları şunlardır.

(a) Sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_n$)

Donma noktası alçalması (kriyoskopi) kaynama noktası

yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi koligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı sayı ortalaması

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N_x} = \frac{N_x M_x}{N_x} \quad (25)$$

bağıntısı ile verilir.

W = moleküllerin toplam ağırlığı

N_x = ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısını gösterir.

(b) Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_w$)

Işığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı

$$\bar{M}_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \frac{\sum C_x M_x}{C} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad (26)$$

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x \quad (27)$$

bağıntıları ile verilir. Burada C_x ve w_x sırasıile M_x ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonunu ve ağırlık kesrini, C ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonunu (birim hacimde gram olarak) gösterir.

(c) Z- Ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_z$)

Sedimentasyon dengesi ölçümleri ile tayin edilir ve aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_x M_x^3}{\sum N_x M_x^2} \quad (28)$$

(d) Molekül ağırlığı viskozite ortalaması ($\bar{M}_v$)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\bar{M}_v = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a} \quad (29)$$

a genellikle 0,5-0,9 arasında değerler alan bir sabit olduğundan $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ dir.

2.5. POLİMERİZASYON PROSESLERİ

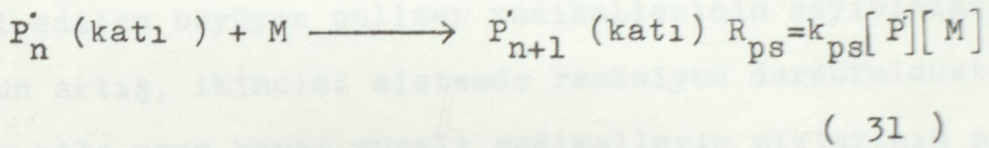
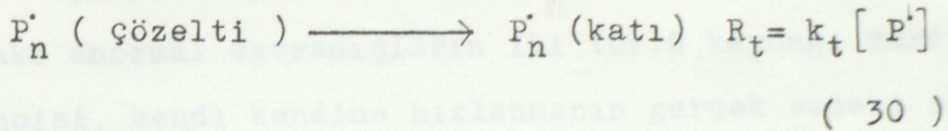
Reaksiyon ortamı bir polimerin özelliklerine çok değişik etkiler yaptığı için polimerizasyon reaksiyonları, varılmak istenilen amaca bağlı olarak 5 türlü prosese göre yürütülür.

- 1) Kütle polimerizasyonu
- 2) Süspansiyon polimerizasyonu
- 3) Çökelme polimerizasyonu
- 4) Emülsiyon polimerizasyonu
- 5) Çözelti polimerizasyonu

2.5.1. Çökelme polimerizasyonu (5,6)

İdeal kinetik şemadan sapmalar, oluşan polimerin reaksiyon ortamında çözünür olmaması nedeniyle çökmesi ha-

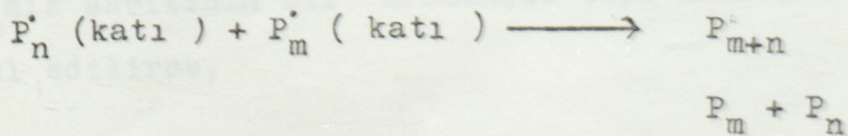
linde kendini gösterir. Bu tür polimerizasyonlarda, büyüyen polimer radikalleri belli bir büyüklüğe vardıktan sonra çökerek ayrılırlar ve daha önce çöken ölü polimer molekülleri ile ikinci fazı oluştururlar. Çöken polimer ve polimer radikallerinin fiziki yapısı, normal olmayan kinetiğin tipini ve derecesini tayin eder. Bir çok değişik reaksiyon ihtimaline karşılık aşağıdaki iki reaksiyon tipiktir.



R_{ps} = katı fazdaki radikalın büyüme reaksiyonu hızı

k_{ps} = bu büyüme reaksiyonunun hız sabiti

Polimerin, reaksiyon ortamı tarafından yüksek oranda şişirildiği (swollen) sıvı ve transparent bir kütle oluşturduğu hallerde, büyüyen polimer radikalleri, bir biri ile kolayca kütleleşebilen ufak taneler halinde çöker, bu durum iki moleküllü bitirme reaksiyonunu kolaylaştırır.



Bu şartlar, toplam reaksiyon hızı düşürür ve düşük mole-

kül ağırlıklı ürünler verir.

Polimer, reaksiyon ortamı tarafından çok az etkilen-
diği başka bir sınır halinde ise çöken polimer radikalle-
ri bir birleri ile kütleleşmeden ince toz halinde çöker-
ler. Bu gibi hallerde büyüyen iki radikalın reaksiyonunu
gerektiren bitirme basamağı çok yavaş hale gelebilir ve
" jel etkisi " ndekine benzer davranışlar gösterir. Re-
aksiyonun başlatıcı konsantrasyonuna göre derecesi genel-
likle 0,5 den büyüktür. Genel olarak bu sınıf reaksiyon-
lardaki anormal davranışların iki türlü kaynağı vardır.
Birincisi, kendi kendine hızlanmanın gerçek sebebi olduğu
kabul edilen büyüyen polimer radikallerinin sayısındaki
düzgün artış, ikincisi sistemde reaksiyon durdurulduktan
sonra bile uzun hayat süreli radikallerin miktarının art-
masıdır.

2.6. Sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi

Sıcaklığın, polimerizasyon reaksiyon hızı ve molekül
ağırlığı üzerindeki etkisi polimer üretiminde en önemli
konulardan biridir.(7) R_p nin, üç hız sabitinin $k_d, k_p,$
 k_t kombinasyonuna bağlı olması nedeniyle kuantitatif ola-
rak sıcaklığın etkisini ifade etmek karmaşıktır. Eğer her
bir hız sabitinin bir Arrhenius tipi ifadeyle verildiği
kabul edilirse,

$$k = A e^{-E/RT}$$

(32)

E = aktivasyon enerjisi

A = titreşim faktörü

denklem (14) deki $k_p (k_d/k_p)^{1/2}$ oranının sıcaklığa bağlılığı, üç ayrı Arrhenius ifadesinin birleştirilmesiyle elde edilebilir.

$$k_p (k_d / k_t)^{1/2} = A_p (A_d / A_t)^{1/2} \exp - \frac{(E_p + E_d/2 - E_t/2)}{R T} \quad (33)$$

Toplam polimerizasyon reaksiyonu aktivasyon enerjisi aşağıdaki ifadeyle

$$E_a = E_p + E_d / 2 - E_t \quad (34)$$

verilebilir. Literatürde bu değerler değişik sistemler için bulunmuştur. $E_d = 30-40$ K.Cal/mol, $E_p = 5-10$ K.Cal/mol $E_t = 2-5$ K.Cal /mol değerleri yaygın olan değerlerdir.

Sekil 2. Vakum destilasyon sistemi

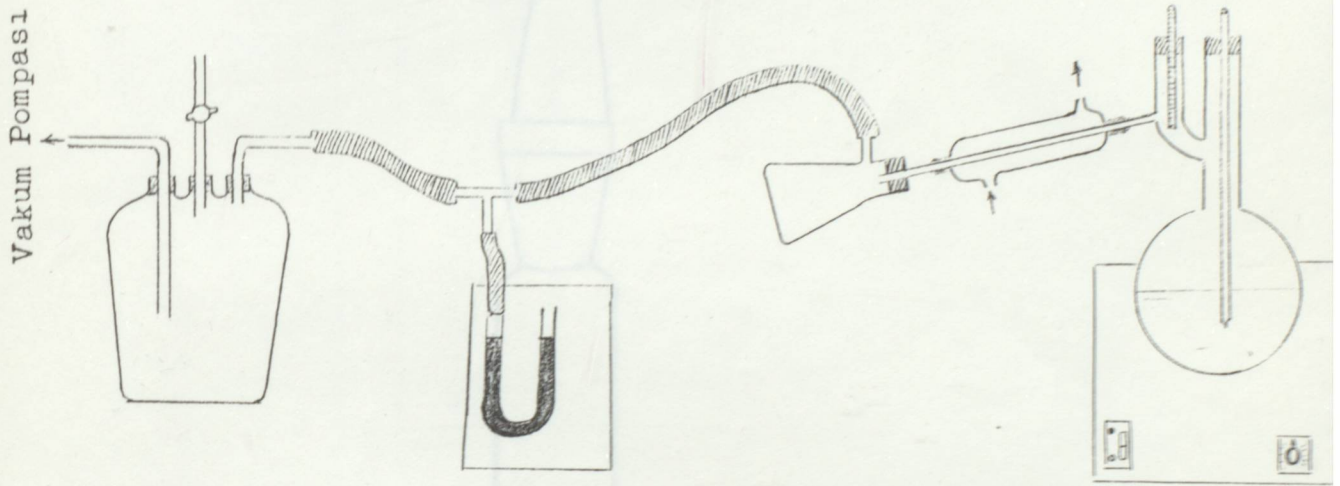
Vakum destilasyon sisteminin kısımları :

1. Claisen balonu
2. Soğutucu
3. Toplama kabı
4. Üç ağırlı dengeleyici
5. Balon ısıtıcı
6. Manometre
7. Vakum pompası

3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

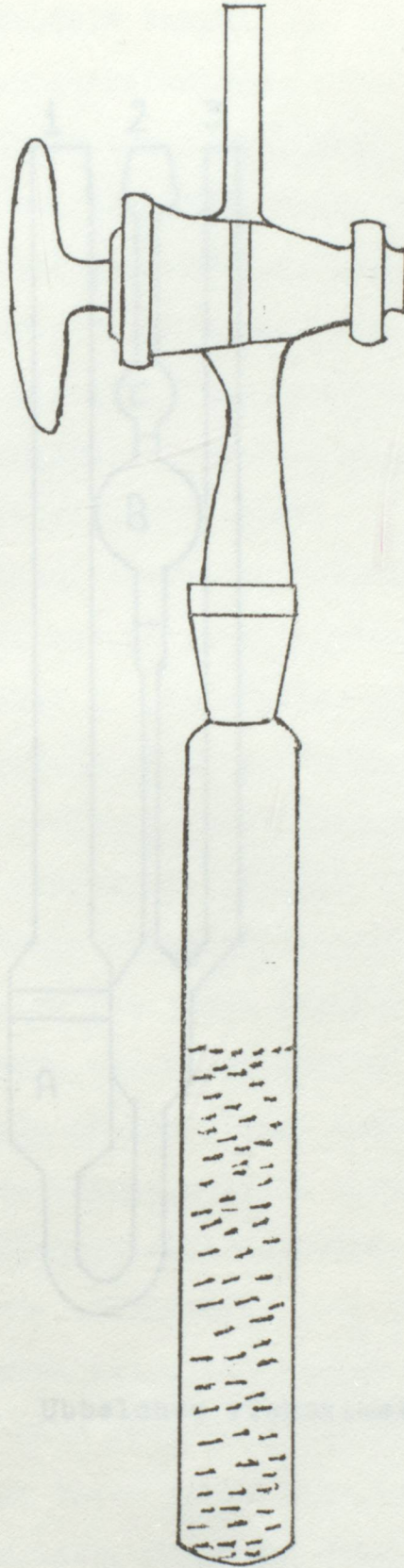
1. Vakum destilasyon cihazı
2. Polimerizasyon reaksiyon tübü
3. Ubbelohde viskozimetresi
4. Sabit sıcaklığa ayarlanabilen termostat



Şekil 2. Vakum destilasyon sistemi

Vakum destilasyon sisteminin kısımları :

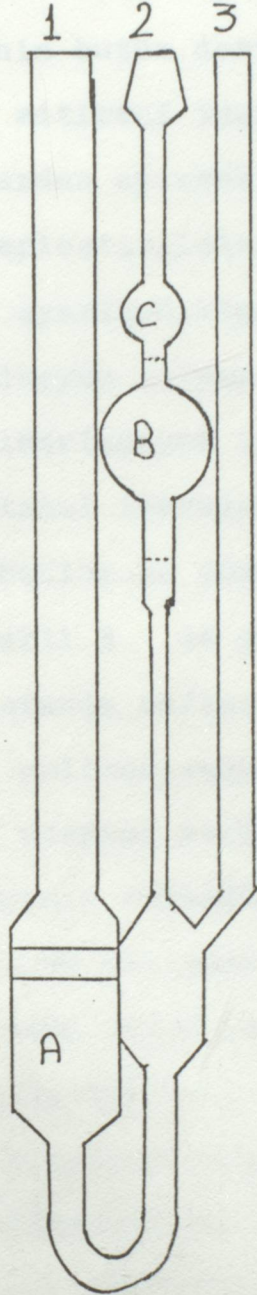
1. Claisen balonu
2. Soğutucu
3. Toplama kabı
4. Üç ağızlı önleyici
5. Balon ısıtıcı
6. Manometre
7. Vakum pompası



Şekil 3. Polimerizasyon reaksiyon tübü

3.2. DENEYLERİN TANIMI

3.2.1. Vakum distilasyonu



Şekil 4. Ubbelohde viskozimetresi

3.2. DENEYLERİN TANIMI

3.2.1. Vakum destilasyonu

Sitirenin butür destilasyon işlemine tabi tutulmasındaki amaç sitireni içerisinde bulunan inhibitör ve diğer safsızlıklardan ayırmaktır. Claisen balonu bir ısıtıcı içersine yerleştirildikten sonra vakum uygulanır. İstenilen vakum ayarlandıktan sonra ısıtıcı ısıtılmaya başlanarak destilasyon işlemi yapılır.

3.2.2. Polimerizasyon işlemi

Saf metanol içersinde belirli miktarlarda lauroil peroksit çözülür. Bu çözeltilerden belirli miktarlarda alınarak şekil 3 de görülen polimerizasyon tüblerinde istenilen oranda saflaştırılmış sitiren ile karıştırılır. Oksijenin polimerizasyon üzerine olumsuz etkisini önlemek için vakum pompası yardımıyla tüblerin havası alınır. Hava kabarcıklarının tükendiği anlaşıldığı anda vakum işlemine son verilir. Bu çalışmada laboratuvar koşulları içersinde ancak 680 mmHg vakum yapılabilmıştır. Havası alınmış tübler sıcaklığı mümkün olduğu kadar sabit tutan bir ısıtıcı termostat içersinde belirli sürelerle polimerizasyona tabi tutulur. Polimerizasyon süresince oluşan polisitiren metanol içersinde çözünmediği için çok ince toz halinde çöker. Polimerizasyon bitiminde tübler soğutularak açılır ve yine bir miktar daha metanol ilavesiyle polisitirenin toz halinde çökmesi tamamlanmış olur. Daha sonra çöken polimer ve çözelti fazındaki kısımlar mavi band süzgeç kağıdından süzülerek polisitiren tozları tutulur. Elde edilen polisitiren kurutularak tartılıp dönüşüm yüzdesi hesaplanır.

3.2.3. İntrinsik viskozite ölçümleri (8)

Bu çalışmada, şekil 4 de görülen Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. Sabit sıcaklık temini için her hangi bir termostat kullanılabilir. Ancak termostat kabının tamamen şeffaf olması, viskozimetreyi alacak derinlikte olması ve istenilen sıcaklığı hassas ayarlaması gerekir.

Benzen, aseton gibi uygun bir çözücü ile temizlenip hava akımında kurutulmuş olan viskozimetre (C) küresi banyo sıvısına batacak şekilde tam bir diklikle tutturulur. Banyo sıcaklığı ölçümün yapılacağı sıcaklığa ayarlanır. (3) borusu parmakla kapatılıp (2) borusundan polimer çözeltilisi emilerek (C) küresinin yarısına kadar doldurulur. (2) ve (3) açılarak, sıvı (B) küresinin üstündeki işareti geçerken kronometre çalıştırılır. Alt işareti geçerken durdurularak iki işaret arasındaki akış süresi tespit edilir. Bu işlem çözücü (toluen) ve polimer çözeltileri için yapılarak spesifik viskoziteye geçilir.

Bir maddenin spesifik viskozitesi

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (35)$$

bağıntısı ile verilir.

η_{sp} = spesifik viskozite

η = çözeltinin viskozitesi

η_0 = saf çözücünün viskozitesi

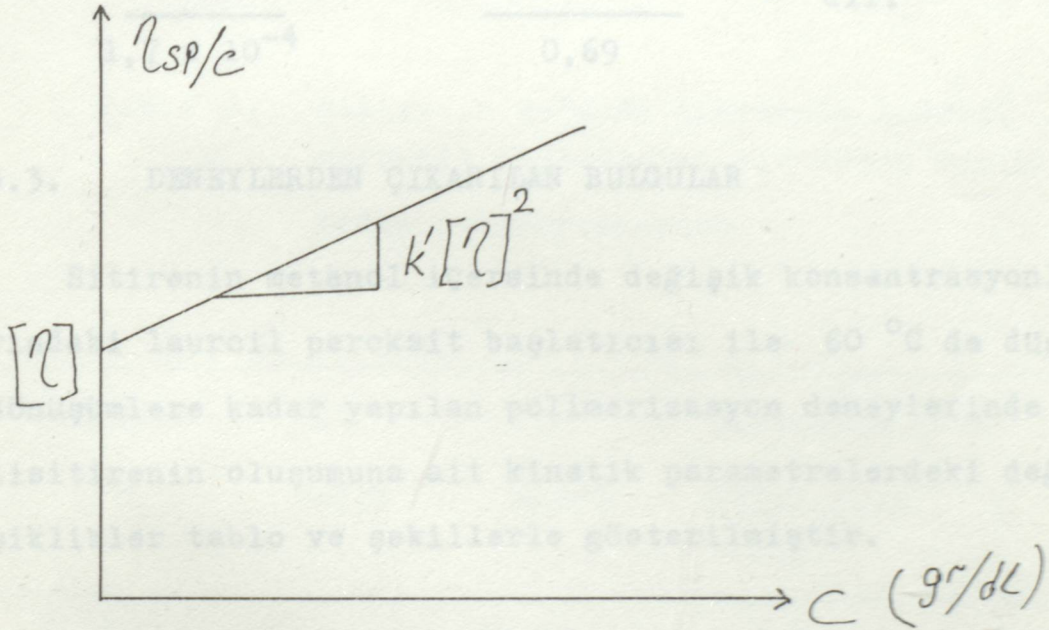
t = çözeltinin akış süresi

t_0 = saf çözücünün akış süresi

intrinsik viskozite η_{sp}/C ve C değerlerinin aşağıda verilen Huggins denklemine göre değerlendirilmesi ile elde edilir.

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k' [\eta]^2 C \quad (36)$$

η_{sp}/C ile C arasında bir grafik çizilirse doğrunun ordi-natı kestiği nokta intrinsik viskoziteyi verir.



Şekil 5. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

Bulunan $[\eta]$ değeri polimerlerin çözelti içindeki özelliklerinin en önemli parametrelerinden biridir, çünkü bu değer polimer molekülünün çözelti içersindeki büyüklüğünün ve molekül ağırlığının bir ölçüsüdür. Budeğeri aşağıda

verilen Mark-Houwink denklemi ile doğrudan ağırlıklı ortalama molekül ağırlığına bağlamak mümkündür.

$$[\eta] = K \bar{M}_w^a \quad (37)$$

Yukarıdaki denklemde K ve a polimer ve çözücünün özelliklerine ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

25 °C de toluen - polisitiren sistemi için ışık saçılması yöntemiyle bulunan değerler (9)

$$\frac{K}{1,7 \times 10^{-4}} \quad \frac{a}{0,69} \quad \text{dır.}$$

3.3. DENEYLERDEN ÇIKARILAN BULGULAR

Sitirenin metanol içersinde değişik konsantrasyonlardaki lauroil peroksit başlatıcısı ile 60 °C de düşük dönüşümlere kadar yapılan polimerizasyon deneylerinde polisitirenin oluşumuna ait kinetik parametrelerdeki değişiklikler tablo ve şekillerle gösterilmiştir.

3.3.1. Monomer konsantrasyonuna ve başlatıcı konsantrasyonuna göre reaksiyon mertebesi ve hız sabitlerinin hesaplanması

Kinetik hız sabitlerinin ve reaksiyon mertebesinin

bulunması için önce reaksiyon hızları bulunur.

$$-R_p = \frac{dM}{dt} = M_0 \frac{dx}{dt} \left(\frac{\text{Mol}}{\text{litre} \times \text{saat}} \right) \quad (38)$$

M_0 = sitirenin başlangıç konsantrasyonu

x = sitirenin dönüşüm yüzdesi

t = polimerizasyon süresi (çalışmada bu süre 2 saat tutulmuştur.)

R_p = polimerizasyon reaksiyon hızı

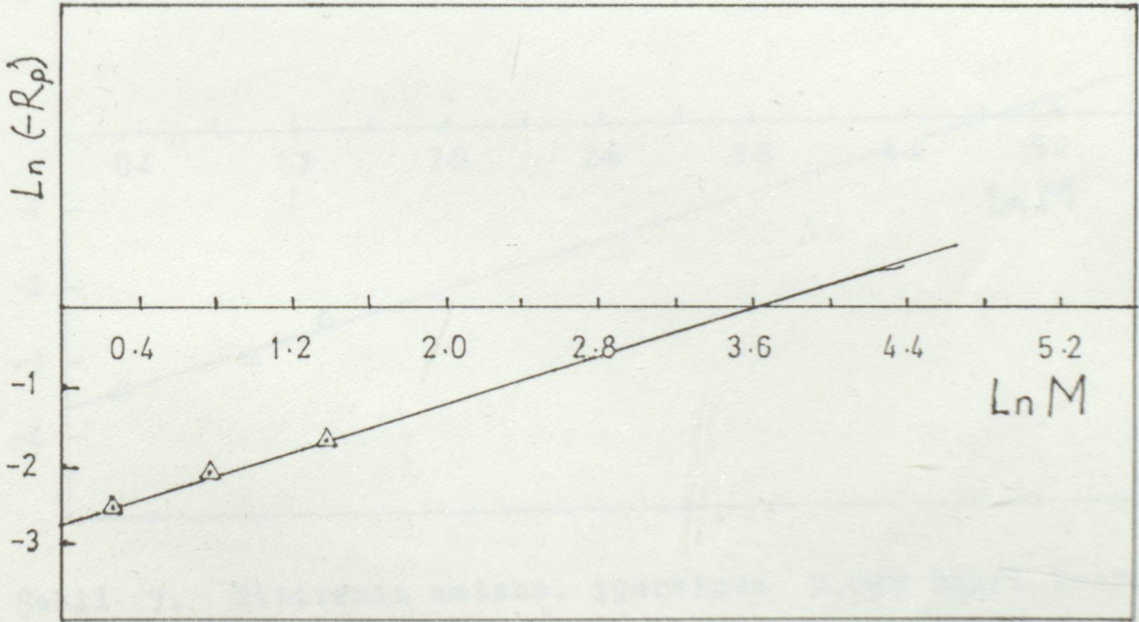
Tablo 1. Sitirenin metanol içersinde lauroil peroksit başlatıcısı ile düşük verimlere kadar polimerizasyonu

Sıcaklık	[M]	[I]	Reaksiyon hızı
°C	Mol/l	Mol/l	Mol/l.saat $\times 10^2$
60	1,3	0,05	7,3
60	2,6	0,05	12,06
60	3,9	0,05	16,77
60	1,3	0,025	3,64
60	2,6	0,025	5,20
60	3,9	0,025	8,15
60	1,3	0,01	1,45
60	2,6	0,01	2,47
60	3,9	0,01	4,01

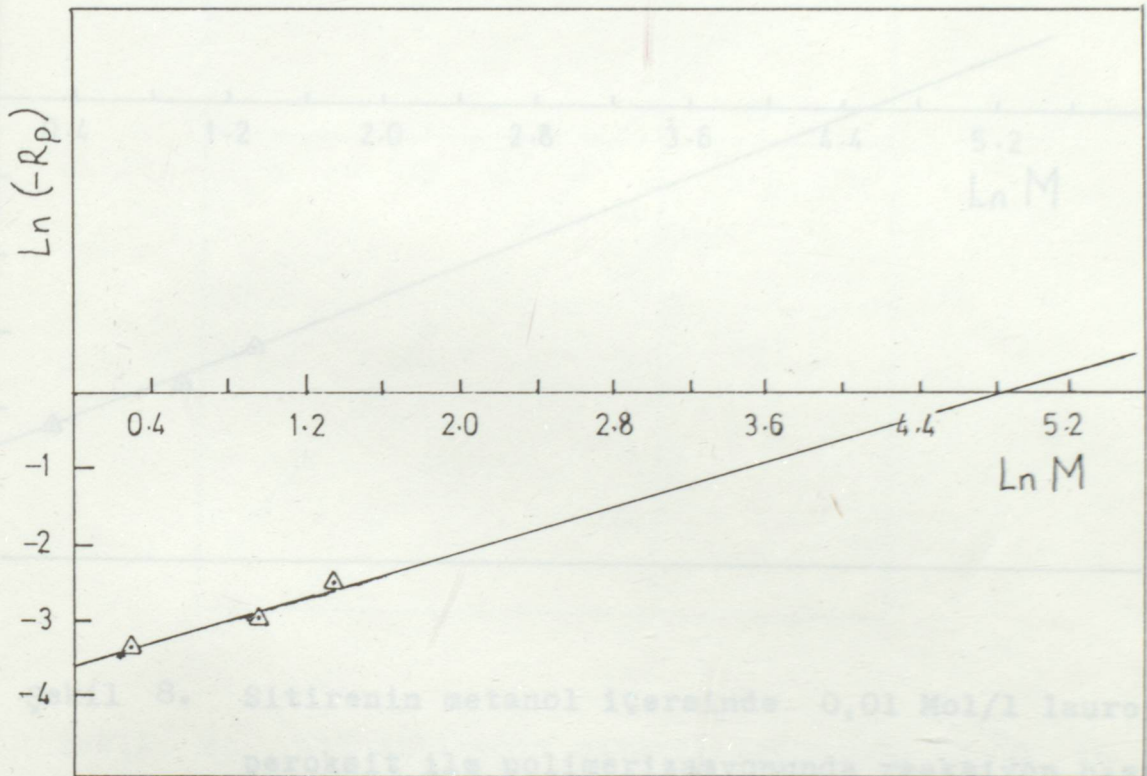
Reaksiyon hızlarının bulunması işleminden sonra önce sabit başlatıcı konsantrasyonunda

$$-R_p = k'_p [M]^\beta \quad (k'_p = k_p [I]^\delta) \quad (39)$$

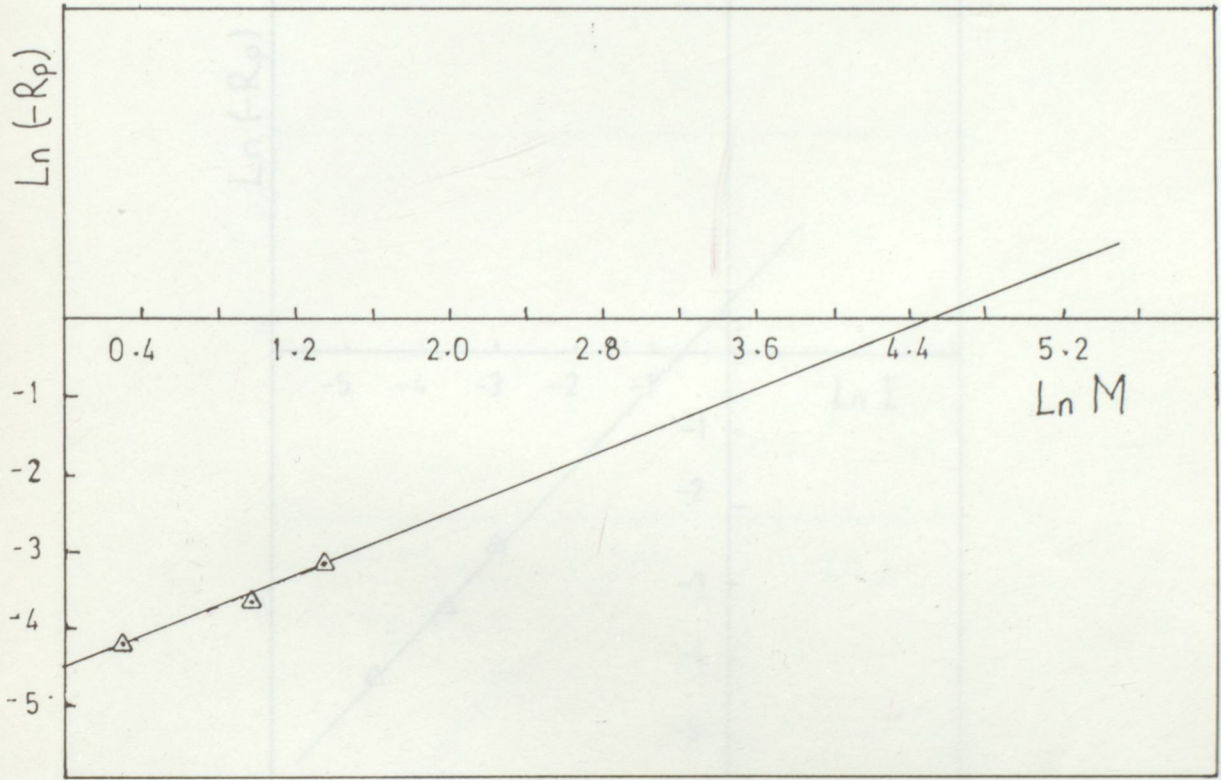
$\ln (-R_p) = \ln k'_p + \beta \ln [M]$ bağıntısına bağlı olarak reaksiyon hızının tabii logaritması ile monomer konsantrasyonunun tabii logaritması arasında grafik çizerek monomer konsantrasyonuna göre reaksiyon mertebesi ve hız sabitleri bulunmuştur.



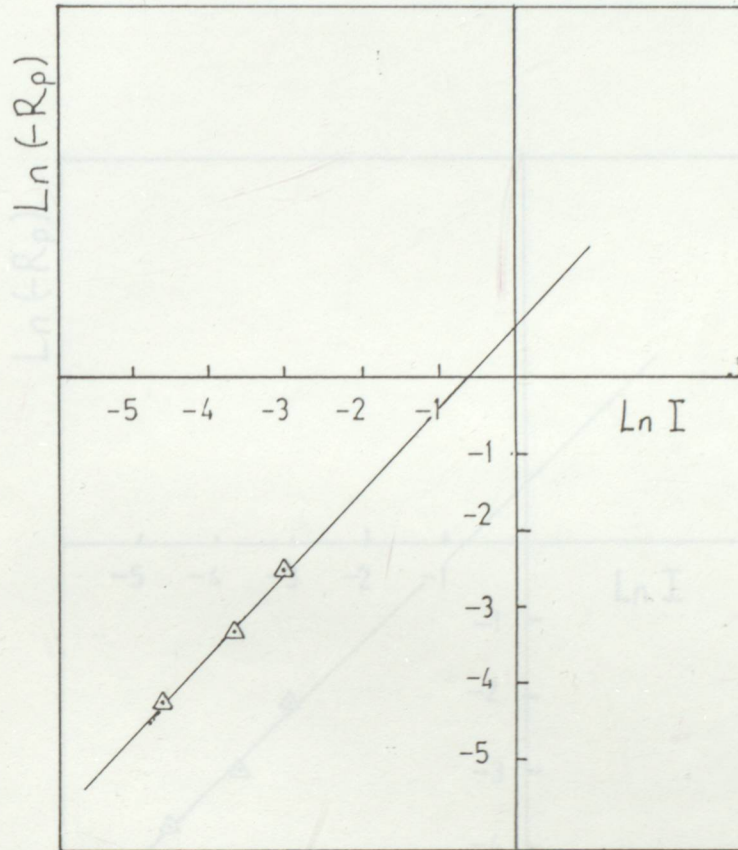
Şekil 6. Sitirenin metanol içersinde 0,05 Mol/l lauroil peroksit ile polimerizasyonunda reaksiyon hızının monomer konsantrasyonuna göre değişimi



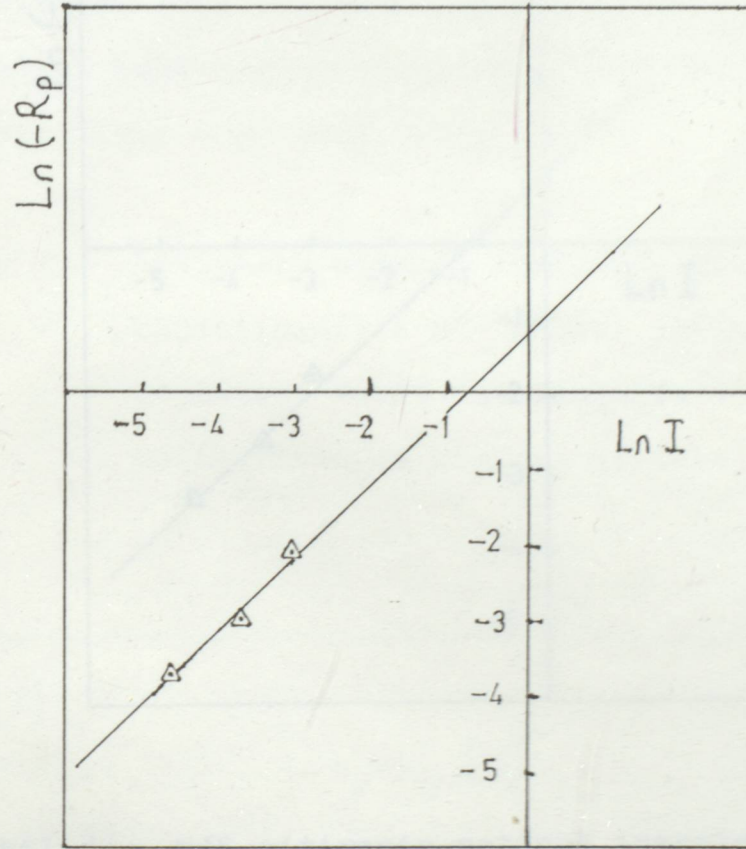
Şekil 7. Sitirenin metanol içersinde 0,025 Mol/l lauroil peroksit ile polimerizasyonunda reaksiyon hızının monomer konsantrasyonuna göre değişimi



Şekil 8. Sitirenin metanol içersinde 0,01 Mol/l lauroil peroksit ile polimerizasyonunda reaksiyon hızının monomer konsantrasyonuna göre değişimi



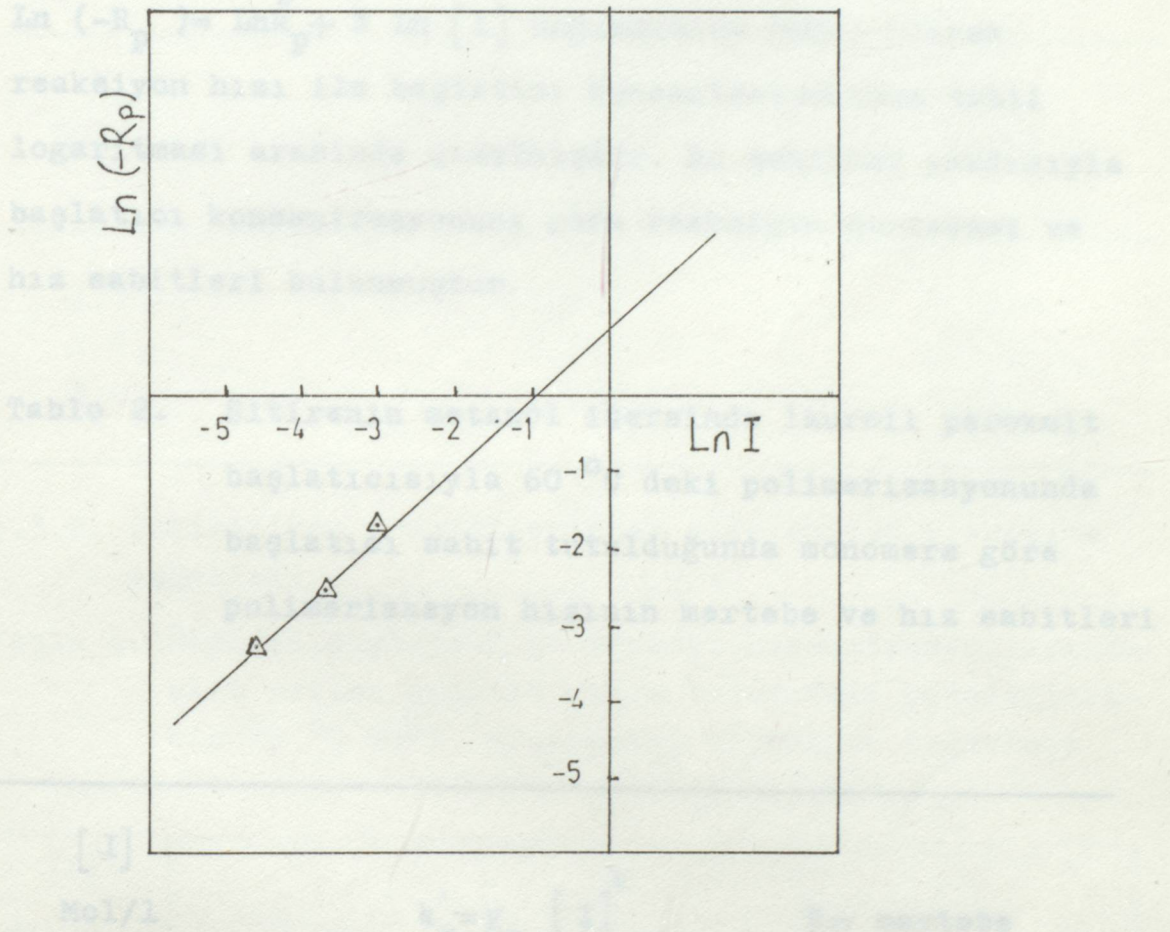
Şekil 9. %15 sitirenin metanol içersinde 60 °C de lauroil peroksit ile polimerizasyonunda reaksiyon hızının başlatıcıya göre değişimi



Şekil 10. %30 sitirenin metanol içersinde 60 °C de lauroil peroksit başlatıcısı ile polimerizasyonunda reaksiyon hızının başlatıcıya göre değişimi

Şekil 9, 10, 11 sabit uyumlu denklemlerinde

$$-R_p = k_p [I]^{1/2} \quad (k_p = k_p)$$



Şekil 11. %45 sitirenin metanol içersinde 60 °C de lauroil peroksit ile polimerizasyonunda reaksiyon hızının başlatıcıya göre değişimi

Şekil 9, 10, 11 sabit monomer konsantrasyonunda

$$-R_p = k'_p [I]^{\delta} \quad (k'_p = k_p [M]^{\beta}) \quad (40)$$

$\ln (-R_p) = \ln k'_p + \delta \ln [I]$ bağıntısına bağlı olarak reaksiyon hızı ile başlatıcı konsantrasyonunun tabii logaritması arasında çizilmiştir. Bu şekiller yardımıyla başlatıcı konsantrasyonuna göre reaksiyon mertebesi ve hız sabitleri bulunmuştur.

Tablo 2. Sitirenin metanol içersinde lauroil peroksit başlatıcısıyla 60 °C deki polimerizasyonunda başlatıcı sabit tutulduğunda monomere göre polimerizasyon hızının mertebe ve hız sabitleri

[I] Mol/l	$k'_p = k_p [I]^{\delta}$	$\beta = \text{mertebe}$
0,05	$6,561 \times 10^{-2}$	0,673
0,025	$2,913 \times 10^{-2}$	0,710
0,01	$1,090 \times 10^{-2}$	0,923

Tablo 3. Sitirenin metanol içersinde lauroil peroksit başlatıcısıyla 60 °C deki polimerizasyonunda monomer konsantrasyonu sabit tutulduğunda başlatıcıya göre polimerizasyon hızının mertebe ve hız sabitleri

M_o Mol/l	$k_p'' = K_p [M]^\beta$	$\gamma = \text{mertebe}$
1,3	1,880	1,060
2,6	2,119	0,976
3,9	2,262	0,881

3.3.2. Polisitiren çözeltilerinden elde edilen viskozite değerleri

Tablo 4. Değişik başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarında elde edilen polisitirenin toluendeki çözeltilerinin 25 °C deki indirgenmiş viskozite değerleri

[I] Mol/l	0,05		0,025		0,01	
Monomer yüzdesi	C gr/dl	η_{sp}/C dl/gr	C gr/dl	η_{sp}/C dl/gr	C gr/dl	η_{sp}/C dl/gr
% 15	1,5437	0,0524	0,7031	0,0657	0,2651	0,0893
% 30	1,8812	0,0975	0,8747	0,1255	0,4936	0,1815
% 45	3,3125	0,1548	1,5843	0,2158	0,7530	0,2283

Tablo 5. Değişik başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarında elde edilen polisitirenin toluendeki çözeltilerinin 25 °C'deki intrinsik viskozite değerleri

[I] → Mol/l	0,05	0,025	0,01
Monomer yüzdesi ↓	[η] = intrinsik viskozite		
% 15	0,0489	0,0599	0,0654
% 30	0,0937	0,0958	0,1181
% 45	0,1344	0,1912	0,2181

Tablo 5'deki [η] değerlerinden daha önce verilen Mark-Houwink bağıntısı yardımıyla polisitirenin ağırlıklı ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.

Tablo 6. Değişik başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarında elde edilen polisitirenin ağırlıklı ortalama molekül ağırlıkları

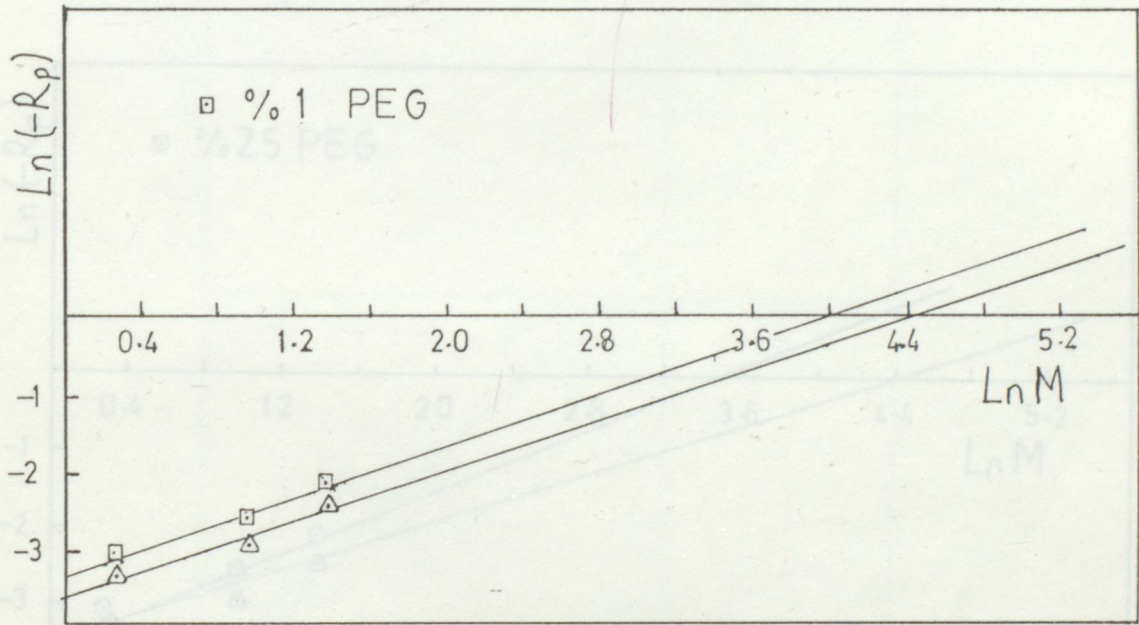
[I] → Mol/l	0,05	0,025	0,01
Monomer yüzdesi ↓	$\bar{M}_w$ Molekül ağırlığı		
% 15	3660	4912	5579
% 30	9394	9701	13138
% 45	15846	26411	31962

3.3.3. Sitirenin metanol içersinde polietilenglikol beraberinde düşük verimlere kadar polimerizasyonu

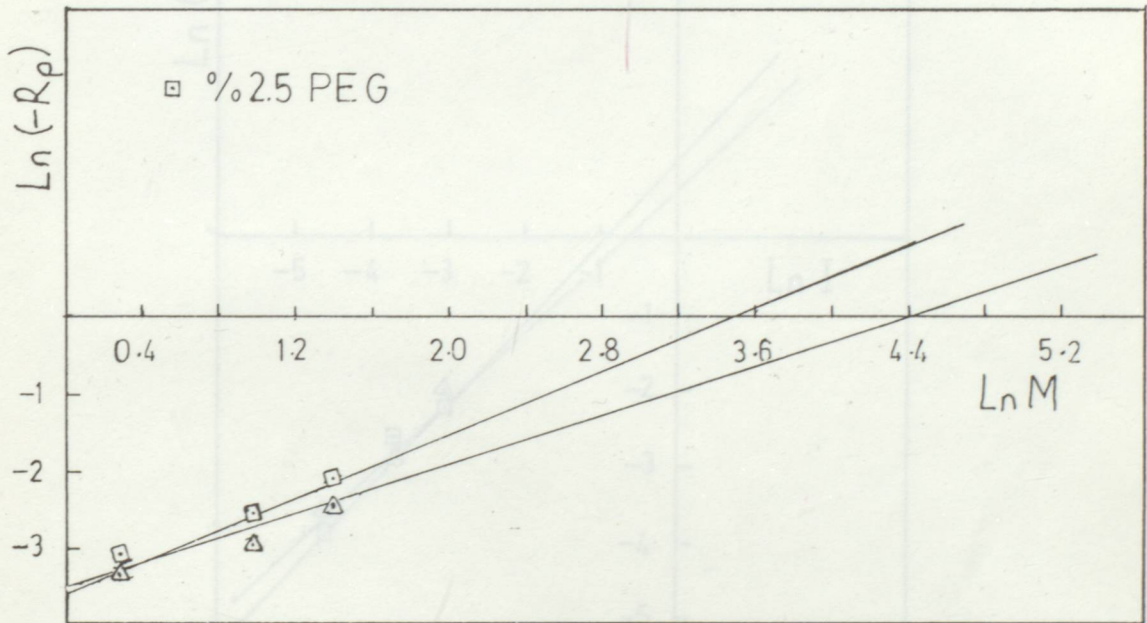
Sitirenin metanol içersinde lauroil peroksit başlatıcısı ile 60 °C deki polimerizasyonuna ait kinetik değerlerin ve molekül ağırlıklarının bulunmasından sonra polimerizasyon ortamına molekül ağırlığı 8000 olan polietilenglikol ilave ederek (sıcaklık, süre ve konsantrasyonlar aynı kalmaktadır) yapılan polimerizasyon denemelerinde elde edilen kinetik değerler ve mol ağırlıkları aşağıdaki tablo ve şekillerde gösterilmiştir.

Tablo 7. Sitirenin metanol içersinde lauroil peroksit başlatıcısı ve polietilenglikol beraberinde düşük verimlere kadar polimerizasyonu

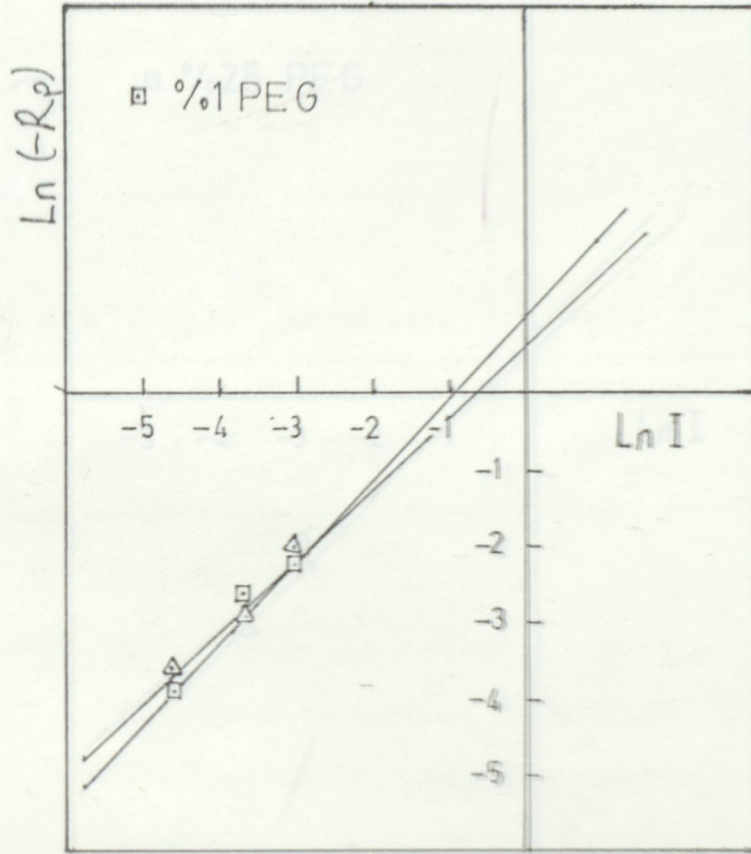
Sıcaklık °C	[M] Mol/l	[I] Mol/l	[PEG] %	Reaksiyon hızı Mol/l . saat x 10 ²
60	1,3	0,025	2,5	3,51
60	2,6	0,025	2,5	5,85
60	3,9	0,025	2,5	10,92
60	1,3	0,025	1	3,90
60	2,6	0,025	1	7,28
60	3,9	0,025	1	10,39
60	2,6	0,05	2,5	12,51
60	2,6	0,01	2,5	2,75
60	2,6	0,05	1	11,01
60	2,6	0,01	1	2,15



Şekil 12. Sitirenin metanol içersinde 0,025 Mol/l lauroil peroksit ve polietilenglikol beraberinde 60 °C deki polimerizasyonunda reaksiyon hızının monomer konsantrasyonuna göre değişimi

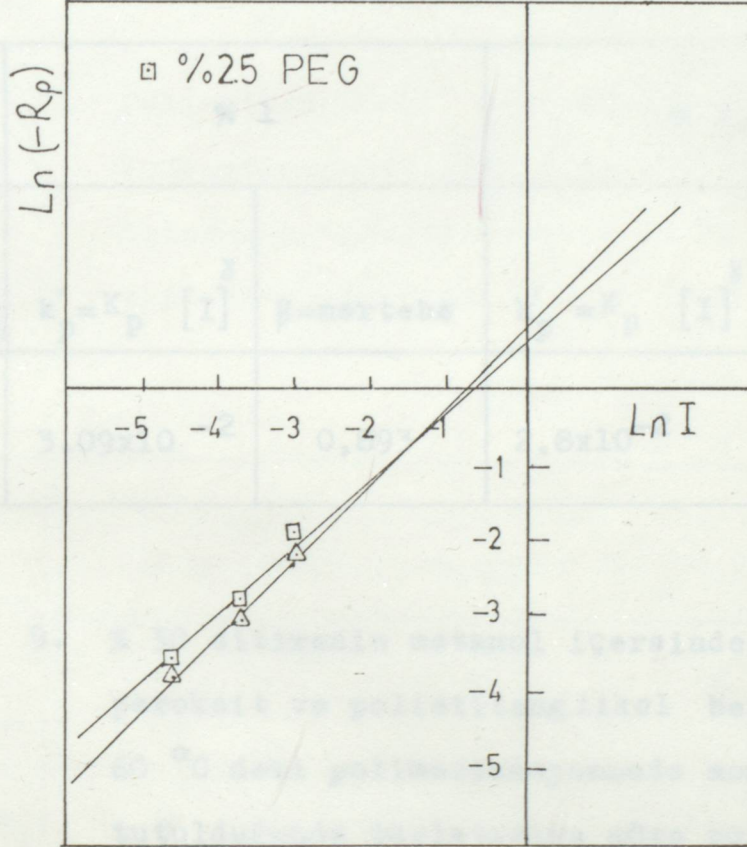


Şekil 13. Sitirenin metanol içersinde 0,025 Mol/l lauroil peroksit ve %2,5 polietilenglikol beraberinde 60 °C deki polimerizasyonunda reaksiyon hızının monomer konsantrasyonuna göre değişimi



Şekil 14. % 30 sitirenin metanol içerisinde lauroil peroksit ve %1 polietilenglikol beraberinde 60°C deki polimerizasyonunda reaksiyon hızının başlatıcıya göre değişimi

Tablo 8. Sitirenin metanol içerisinde lauroil peroksit ve polietilenglikol beraberinde 60 °C'deki polimerizasyonunda başlatıcıların başlatıcılara göre değişiminde monomere göre polimerizasyon hızı ve hız sabitleri



Şekil 15. %30 sitirenin metanol içerisinde lauroil peroksit ve %2,5 polietilenglikol beraberinde 60 °C'deki polimerizasyonunda reaksiyon hızının başlatıcıya göre değişimi

Tablo 8. Sitirenin metanol içersinde lauroil peroksit ve polietilenglikol beraberinde 60 °C deki polimerizasyonunda başlatıcı sabit tutulduğunda monomere göre polimerizasyon hızının mertebe ve hız sabitleri

P E G →	% 1		% 2,5	
[I] Mol/l ↓	$k'_p = K_p [I]^{\gamma}$	$\gamma = \text{mertebe}$	$k'_p = K_p [I]^{\gamma}$	$\gamma = \text{mertebe}$
0,025	3.09×10^{-2}	0,893	2.8×10^{-2}	1,018

Tablo 9. % 30 sitirenin metanol içersinde lauroil peroksit ve polietilenglikol beraberinde 60 °C deki polimerizasyonunda monomer sabit tutulduğunda başlatıcıya göre polimerizasyon hızının mertebe ve hız sabitleri

P E G →	% 1		% 2,5	
[M] Mol/l ↓	$k'_p = K_p [M]^{\beta}$	$\beta = \text{mertebe}$	$k'_p = K_p [M]^{\beta}$	$\beta = \text{mertebe}$
2,6	2,678	1,029	1,972	0,934

Tablo 11. Polietilenglikol beraberinde değişik monomer konsantrasyonlarında elde edilen polisitirenin toluendeki çözeltilerinin 25 °C'deki intrinsik viskozite değerleri

PEG →	% 1	% 2,5
[I] Mol/l →	0,025	
Monomer yüzdesi ↓		
% 15	0,1355	0,1355
% 30	0,1355	0,1355
% 45	0,1355	0,1355

Tablo 10. Polietilenglikol beraberinde değişik monomer konsantrasyonlarında elde edilen polisitirenin toluendeki çözeltilerinin 25 °C'deki indirgenmiş viskozite değerleri

[I] Mol/l →		0,025		
PEG →		% 1		% 2,5
Monomer yüzdesi ↓	C gr/dl	η_{sp}/C dl/gr	C gr/dl	η_{sp}/C dl/gr
% 15	0,7660	0,0830	0,6812	0,0551
% 30	1,4372	0,1689	1,1320	0,1449
% 45	2,0156	0,2272	2,2230	0,1742

Tablo 11. Polietilenglikol beraberinde değişik monomer konsantrasyonlarında elde edilen polisitirenin toluendeki çözeltilerinin 25 °C deki intrinsik viskozite değerleri

P E G →	% 1	% 2,5
[I] Mol/l →	0,025	
Monomer yüzdesi ↓	[η] = intrinsik viskozite	
% 15	0,0679	0,0419
% 30	0,1549	0,1355
% 45	0,1953	0,1435

Tablo 12. Polietilenglikol beraberinde değişik başlatıcı konsantrasyonlarında elde edilen polisitirenin toluendeki çözeltilerinin 25 °C deki intrinsik viskozite değerleri

Monomer yüzdesi →	% 30		
[I] Mol/l →	0,05	0,025	0,01
P E G ↓	[η] = intrinsik viskozite		
% 1	0,1043	0,1549	0,1310
% 2,5	0,0802	0,1355	0,1446

Tablo 13. Polietilenglikol beraberinde 0,025 Mol/l sabit başlatıcı ve değişik monomer konsantrasyonlarında elde edilen polisitirenin ağırlıklı ortalama molekül ağırlıkları

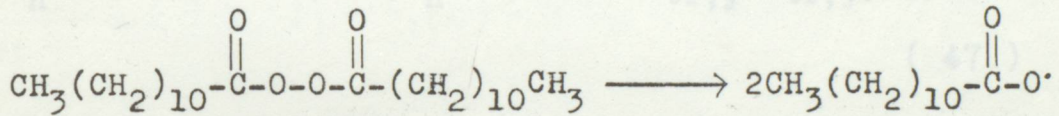
P E G →	% 1	% 2,5
[I] Mol/l →	0,025	
Monomer yüzdesi ↓	$\bar{M}_w$ Molekül ağırlığı	
% 15	5899	2932
% 30	19466	16034
% 45	27236	17424

Tablo 14. Polietilenglikol beraberinde % 30 monomer konsantrasyonunda ve değişik başlatıcı konsantrasyonlarında elde edilen polisitirenin ağırlıklı ortalama molekül ağırlıkları

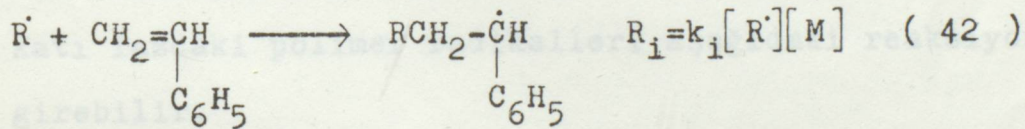
Monomer yüzdesi →	% 30		
[I] Mol/l →	0,05	0,025	0,01
P E G ↓	$\bar{M}_w$ Molekül ağırlığı		
% 1	10973	19466	15268
% 2,5	7498	16034	17618

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Polimerizasyon ortamında oluşan polisitiren metanol içersinde çözünmediği için çöküp ikinci fazı oluşturmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi böyle sistemlerde, reaksiyon kinetiği, ideal şemadakinden çok farklıdır. Bunun en önemli nedeni polimer fazdaki aktif radikallerin, büyüme, bitirme ve transfer reaksiyonlarına katılmaya devam etmeleridir. Vinil radikal polimerizasyon kinetiği reaksiyonları bu çalışmaya uygulandığında tekabül eden hız denklemini aşağıdaki şekilde göstermek mümkündür.



$$R_d = k_d [I] \quad (41)$$



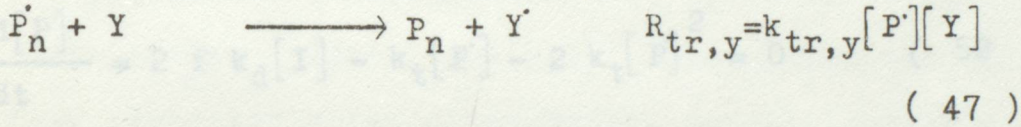
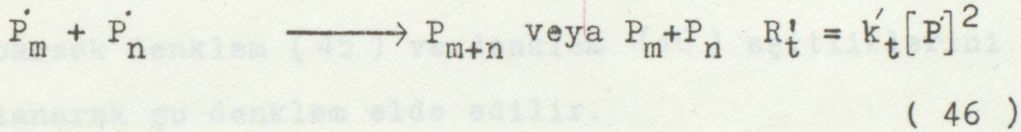
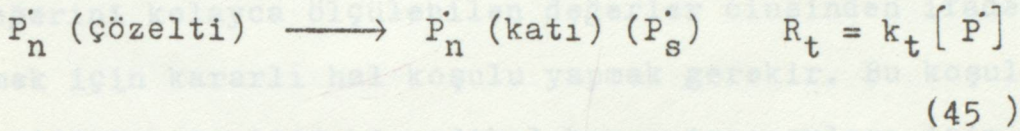
$$[M] \longrightarrow [P_i]$$

Başlatma basamağı olarak bilinen bu reaksiyon genellikle çok hızlı ve ilk dekompozisyon basamağındaki radikallerin f fraksiyonu ile oluştuğu kabul edilirse R_i yi şöyle ifade edebiliriz.

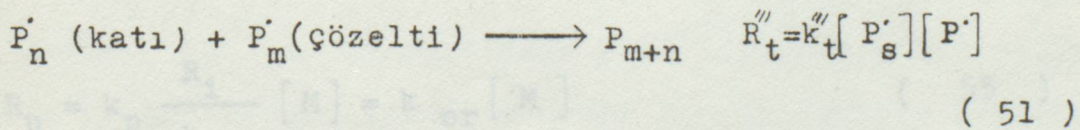
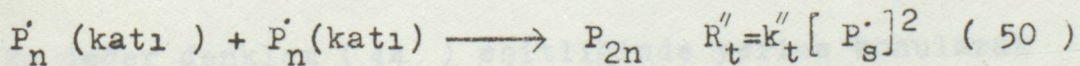
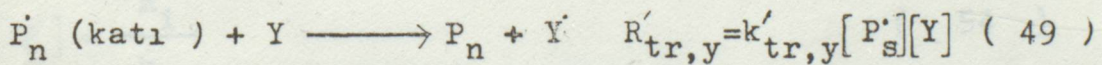
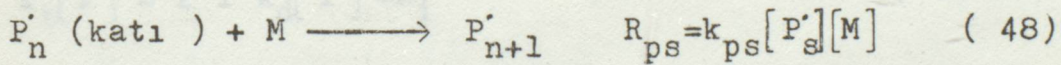
$$R_i = 2 f k_d [I] \quad (43)$$



Büyüyen radikallerin tümünü $[P^{\cdot}]$ ile gösterirsek aşağıdaki reaksiyonlar söz konusudur.



Bu reaksiyonlardan görülüyorki bitirme ve transfer reaksiyonlarıyla oluşan katı polimer faz hem nötr polimer moleküllerini hemde polimer radikallerini ihtiva edebilir. Katı fazdaki polimer radikalleri aşağıdaki reaksiyonlara girebilir.



Y = zincir transfer vasıtası

Bu reaksiyonların hızlarının toplam reaksiyon hızına katkıları reaktanların aktivitesine ve sistemin fiziksel özelliklerine bağlıdır.

$R_p = k_p [P'] [M]$ ile gösterilen polimerizasyon hızındaki $[P']$ değerini kolayca ölçülebilen değerler cinsinden ifade etmek için kararlı hal koşulu yapmak gerekir. Bu koşulu özellikle çözeltideki radikal konsantrasyonları için yaparsak denklem (45) ve denklem (46) eşitliklerini kullanarak şu denklem elde edilir.

$$\frac{d[P']}{dt} = 2 f k_d [I] - k_t [P'] - 2 k_t [P']^2 = 0 \quad (52)$$

yani, radikal oluşum hızı yok olma hızına eşit olmalıdır. Çözelti fazdaki radikallerin yok olma hızlarının sadece denklem (45) e göre yürüdüğü kabul edilerek denklem (52) eşitliğinden şu bağıntı bulunabilir.

$$k_t [P'] = 2 f k_d [I] = R_i \quad (53)$$

$$[P'] = \frac{R_i}{k_t} \quad (54)$$

Bu değer denklem (44) eşitliğinde yerine konularak

$$R_p = k_p \frac{R_i}{k_t} [M] = k_{or} [M] \quad (55)$$

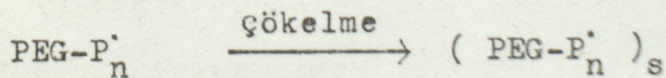
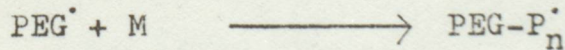
elde edilir. Bu denklem reaksiyon hızının lauroil peroksit

ve monomer konsantrasyonuna bağılı olduğunu gösterir. Tablo

2 den görüldüğü gibi uçayrı sabit başlatıcı konsantrasyonunda polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonuna göre mertebesi 0,671 ile 0,923 arasında değişmektedir.

Tablo 3 de ise reaksiyon hızının üç sabit monomer konsantrasyonunda da başlatıcıya göre birinci mertebe civarında olduğu görülmektedir. Başlatıcıya göre mertebe ideal kinetikte 0,5 dir. Burada bu değerin 1 civarında olması bitirme reaksiyonunun polimer radikallerinin çökmesi şeklinde olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında polimerizasyon ortamına ilave edilen polietilenglikol muhtemelen zincir transferi reaksiyonlarına girmektedir. Polietilenglikol üzerinde oluşan bu radikallerden başlayan polimer radikallerinin büyümesinin polietilenglikol etkisi ile (hem metanolde çözünmesi, hem de polisitiren ile karışabilir olması nedeni ile) daha fazla olması beklenmektedir. Zincir transfer reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir,



Polimer çözeltilerine ait intrinsik viskozite değerleri tablo 5, 11 de görüldüğü gibi genelde sabit başlatıcı konsantrasyonlarında monomer konsantrasyonu arttıkça bir artış göstermektedir. Bu değerlerden hesaplanan ve

tablo 6 , 13 , 14 de verilen polisitirenin molekül ağırlıklarının monomer konsantrasyonu ile hızlı değiştiği buna karşılık başlatıcı konsantrasyonu değişimi ile daha az değiştiği görülmektedir. Bu da çökelme polimerizasyonu mekanizması ile uygunluk içersinde olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmaya ait kinetik parametreler ilgili tablolarda verilmiştir.

1. Bamford, C.H., *Radical Polymerization*, Academic Press, N.Y., 1961.
2. Bamford, C.H., *Radical Polymerization*, Academic Press, N.Y., 1961.
3. Bamford, C.H., *Radical Polymerization*, Academic Press, N.Y., 1961.
4. Bamford, C.H., *Radical Polymerization*, Academic Press, N.Y., 1961.
5. Bamford, C.H., *Radical Polymerization*, Academic Press, N.Y., 1961.
6. Bamford, C.H., *Radical Polymerization*, Academic Press, N.Y., 1961.
7. Bamford, C.H., *Radical Polymerization*, Academic Press, N.Y., 1961.
8. Bamford, C.H., *Radical Polymerization*, Academic Press, N.Y., 1961.
9. Bamford, C.H., *Radical Polymerization*, Academic Press, N.Y., 1961.

KAYNAKLAR

1. Baysal, B., Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1981.
2. Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Chapter III, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
3. Bevington, J.C., Radical Polymerization, Academic Press, N.Y., 1961.
4. Bamford, C.H., Barb, W.G., Jenkins, A.D., Onyon, P.F., The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms, Butterworths, London, 1958.
5. Bilingham, N.C., Jenkins, A.D., In Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 14A, Elsevier, N.Y., 1976.
6. Gürkaynak, M.A., Akrilik Asidin Toluen İçerisinde Benzoil Peroksit ile Polimerizasyonu ve Butil Merkap-tan ve Polietilen Oksidin Bu Reaksiyon Üzerindeki Et-kilerinin İncelenmesi, Doçentlik Tezi, İ.Ü. Kimya Fa-kültesi, İstanbul, 1982.
7. Provey, F., An Introduction to Macromolecules, Acade-mic Press, N.Y., 1979.
8. Collins, G., Bores, J., Bilmeyer, F.W.Jr., Experiment in Polymer Science, John Wiley and Sons, Interscience, N.Y., 1973.
9. Brandrup, J., Immergut, E.H., Polymer Handbook, Vol IV John Wiley and Sons, N.Y., 1975.

ÖZGEÇMİŞ

1959 yılında Artvin'in Yusufeli ilçesinde doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul'da tamamladım. 1977 yılında İ.D.M.M.A. Galatasaray Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdim. Dört yıllık öğrenim süresini 1981 yılında tamamladım. Askerlik görevimi yedek subay olarak yaptıktan sonra 1983 yılında Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya Mühendisliği dalında Yüksek lisans öğrenimime başladım. Yabancı dilim Fransızcadır.

