



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

P-metil stiren serb radikal
polimerizasyonu

Yüksek Lisans Tezi

Ahmet Yilmaztürk

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361
65

Kot :
Alındığı Yer : ..Fen. Bil. Enst.....
Tarih : ..11.12.1990.....
Fatura :
Fiati : ..3500 TL.....
Ayniyat No : ..1/28.....
Kayıt No : ..47388.....
UDC : ..54.....378.242.....
Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ

D.B. No 45047

TEŞEKKÜR

ÖZET

ABSTRACT

YASLANDIRILMIŞ

YASLANDIRILMIŞ

p-METİL STİRENİN SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

GİRİŞ

1.1. GİRİŞ

1.2. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.3. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.4. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

1.5. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.6. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.7. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.8. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.9. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.10. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.11. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.12. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.13. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.14. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.15. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.16. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.17. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.18. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.19. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

1.20. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TAYİNİ

Kim. Müh. Ahmet YILMAZTÜRK

İstanbul, 1988

İ Ç İ N D E K İ L E R

Sayfa

I.5.3. Peroksikarbamatların Bozunma Özelliği	15
I.5.3.1. Organik Peroksitlerin Bozunma Özelliği	15
I.5.3.2. Peroksikarbamatların Bozunma Özelliği	17
TEŞEKKÜR	
ÖZET	
ABSTRACT	
TABLO LİSTESİ	
ŞEKİL LİSTESİ	
BÖLÜM II	
MATERIAL VE YÖNTEM	
BÖLÜM I	
GİRİŞ	
I. GENEL BİLGİ	1
I.1. POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİN TANIMLARI	3
I.1.1. Polimerik Maddeler	3
I.2. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ	4
I.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	4
I.2.2. Katılma Polimerizasyonu	4
I.2.2.1. İyonik Polimerizasyon	5
I.2.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu.	6
I.3. POLİMERİK MADDELERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI İLE İLGİLİ TANIMLAR	9
I.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması	9
I.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması	9
I.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması	10
I.3.4. Molekül Ağırlığı Dağılımı	10
I.4. KOPOLİMERLER	10
I.4.1. Rastgele Kopolimer	10
I.4.2. Ardarda Kopolimer	11
I.4.3. Graft Kopolimer	11
I.4.4. Blok Kopolimer	11
I.5. PEROKSİKARBAMATLAR	12
I.5.1. Peroksikarbamatların Özellikleri	12
I.5.2. Peroksikarbamatların Hazırlanması	14

	<u>Sayfa</u>
I.5.3. Peroksikarbamatların Bozunma Özelliği	15
III.3. POLİMİK I.5.3.1. Organik Peroksitlerin Bozunma STİRENİN DÜŞÜK DÖNÜŞÜMLÜ POLİMERİZASYONU KİNETİK ÖZELLİĞİ	15
I.5.3.2. Peroksikarbamatların Bozunma Özelliği	17
BÖLÜM IV TARTIŞMA BÖLÜM II	
MATERYAL VE YÖNTEM	
II.1. KULLANILAN MADDELER	18
II.2. KULLANILAN ALETLER	19
KAYNAK II.2.1. Yüksek Vakum Sistemi	19
II.2.2. Vakum Kurutma Dolabı	20
II.2.3. Sabit Sıcaklık Banyoları	20
II.2.4. Viskozimetre	21
II.2.5. Infrared Spektrofotometresi (IR)	21
II.3. DENEYSEL YÖNTEM	21
II.3.1. Peroksikarbamatın Hazırlanışı	21
II.3.1.1. Peroksikarbamatın Isısal Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi	22
II.3.2. Polimerik Peroksikarbamat ile p-metil Stirenin Düşük Dönüşümlü Polimerizasyonu	23
II.3.3. Peroksikarbamatların Fizikokimyasal Karakterizasyonu	24
II.3.3.1. İzosiyanat Analizi	24
II.3.3.2. Peroksijen Analizi	24
II.3.3.3. Viskozimetrik Yöntemle Molekül Ağırlık Belirlenmesi .	25
II.3.3.4. Spektroskopik Analiz	25
BÖLÜM III DENEY SONUÇLARI	
III.1. PEROKSİKARBAMATLARIN HAZIRLANMASI	27
III.2. KİNETİK ÇALIŞMA SONUÇLARI	28
III.2.1. Peroksikarbamatın Bozunma Kinetiği ...	28

III.3. POLİMERİK PEROKSİKARBAMAT İLE p-METİL STİRENİN DÜŞÜK DÖNÜŞÜMLÜ POLİMERİZASYON KİNETİĞİ	28
---	----

BÖLÜM IV

TARTIŞMA VE SONUÇ	30
-------------------	----

TABLOLAR	32
----------------	----

ŞEKİLLER	36
----------------	----

KAYNAKLAR	42
-----------------	----

EK	45
----------	----

ÖZGEÇMİŞ	46
----------------	----

Ö Z E T

Luperox 2,5-2,5 (2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi heksan) ve IPDI (3-izosiyanatometil-1,5,5-trimetilcikloheksil-izosiyanat) eşdeğer miktarlarda dikloro metanda çözülür, uygun koşullar altında reaksiyon sonucu polimerik yapı içeren bir peroksikarbamat elde edildi. Elde edilen polimerik peroksikarbamat saflaştırıldı ve fizikokimyasal yöntemlerle incelendi.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarımı başlatan bölüm başkanımız, Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e, tez konusunu öneren ve çalışmalarımı yönlendiren tez hocam, Sayın Doç. Dr. Selahattin GÖKMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde büyük emeği geçen, çalışma sürecinin her aşamasında göstermiş olduğu yakın ilgi ve rehberliğinden dolayı Sayın Yard. Doç. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a teşekkür etmeyi burada bir görev sayarım.

reaksiyon kinetiğini belirlediğinden dolayı, deney sonuçları bu amaçla analiz edildi ve ln(C₀/C) zaman grafiğinin çizilmesiyle doğru doğrular elde edildi. Bu doğruların eğiminden 80, 90 ve 100 °C sıcaklıklar için hız sabitleri hesaplandı. Polimerik peroksikarbamatın aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü Arrhenius bağıntısından yararlanarak saptandı. Peroksikarbamatın aktivasyon enerjisi (E_a) 125 KJ.mol⁻¹, frekans faktörü (A) 10¹³ s⁻¹ olduğu bulundu.

Karakterizasyonu ve kinetik incelemesi yapılan bu polimerik peroksikarbamat 80 °C'da p-metil stirenin kütle polimerizasyonu için serbest radikal başlatıcı olarak kullanıldı. Polimerizasyon kinetiğini inceleyebilmek için 10'dan düşük molar oranlarda çalışıldı.

Ö Z E T

Luperox 2,5-2,5 (2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi heksan) ve IPDI (3-izosiyanatometil-3,5,5-trimetilsikloheksil-izosiyanat) eşdeğer miktarlarda dikloro metanda çözüldü, uygun koşullar altında reaksiyon sokularak polimerik yapı içeren bir peroksikarbamat sentez edildi. Elde edilen polimerik peroksikarbamat saflaştırıldı ve fizikokimyasal yöntemlerle karakterize edildi.

Peroksikarbamat örneğinin ısıl bozunma reaksiyonunun kinetiği uygun çözücüde çözünerek çözelti içinde 80, 90, 100 °C sıcaklıklarda incelendi. Reaksiyona girmemiş peroksit gruplarının miktarı iyodometrik yöntemle saptanarak izlendi.

Kovalent niteliği fazla olan peroksijen gruplarının bu tiplerinin homolitik parçalanmasının birinci mertebe reaksiyon kinetiğini izlediği bilindiğinden dolayı, deney sonuçları buna göre analiz edildi ve $\ln(C_0/C)$ -zaman grafiğinin çiziminden düzgün doğrular elde edildi. Bu doğruların eğiminden 80, 90 ve 100 °C sıcaklıklar için bozunma hız sabitleri hesaplandı. Polimerik peroksikarbamatın aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü Arrhenius bağıntısından yararlanarak saptandı. Peroksikarbamatın aktivasyon enerjisi (E_a) 125 KJ.mol^{-1} , frekans faktörü (A) 10^{13} S^{-1} olduğu bulundu.

Karakterizasyonu ve kinetik incelemesi yapılan bu polimerik peroksikarbamat 80 °C'da p-metil stirenin kütle polimerizasyonu için serbest radikal başlatıcısı olarak kullanıldı. Polimerizasyon kinetiğini inceleyebilmek için % 10'dan düşük dönüşümlerde çalışıldı.

Başlatıcı konsantrasyonu geniş bir aralıkta değiştirilerek belirli süreler sonunda elde edilen polimerlerin % dönüşümleri ve buna bağlı olarak polimerizasyon hızları hesaplandı. p-metil stirenin polimerizasyon kinetiği üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda polimerik peroksikarbamatın etkin bir başlatıcı olduğu ve bu başlatıcıya zincir transferi olmadığı gözlenmiştir. The product was purified by several coagulations and was characterized by physicochemical methods.

Thermal decomposition kinetics of polymeric peroxy-carbamate was studied in dioxane solution at temperatures 80, 90 and 100 °C. The reactions were followed by determining the amount of unreacted peroxygen groups as a function of time. Since those types of homolytic cleavage of peroxygen bonds are known to follow first-order reaction kinetics, the experimental results were analyzed accordingly. The decomposition rate constants at temperatures 80, 90 and 100 °C were calculated from first-order plots by $\ln(C_0/C)$ versus time. Activation energies and frequency factor values for each system were determined from corresponding Arrhenius plot. The value of activation energy for this polymeric peroxy-carbamate was around 125 KJ.mol^{-1} and frequency factor was of order 10^{13} sec^{-1} .

This polymeric peroxy-carbamate was used as a free radical initiator for the polymerization of p-methyl styrene at 80 °C, in bulk. Conversions were kept below 10 % for reliable analysis of the kinetics results.

Rates of the polymerization, R_p , and the values of average degree of polymerization, \bar{P}_n , were calculated from the conversion-time data and dilute solution viscosity measurements, respectively. The kinetic constants were calculated from plot $1/\bar{P}_n$ versus $R_p / [M]^2$.

A B S T R A C T

The experimental results have showed that this polymeric peroxy-carbamate is an effective initiator and there wasn't chain transfer to initiator.

An equimolar mixture of Luperox 2,5-2,5(2,5-dimethyl-2,5 dihydroperoxyhexane) and IPDI (3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl cyclohexyl-isocyanate) were reacted in methylene chlor under the suitable conditions. The product was purified by several coagulations and was characterized by physicochemical methods.

Thermal decomposition kinetics of polymeric peroxy-carbamate was studied in dioxane solution at temperatures 80, 90 and 100 °C. The reactions were followed by determining the amount of unreacted peroxygen groups as a function of time. Since those types of homolytic cleavage of peroxygen bonds are known to follow first-order reaction kinetics, the experimental results were analyzed accordingly. The decomposition rate constants at temperatures 80, 90 and 100 °C were calculated from first-order plots by $\ln(C_0/C)$ versus time. Activation energie and frequency factor values for each system were determined from corresponding Arrhenius plot. The value of activation energie for this polymeric peroxy-carbamate was around 125 KJ.mol^{-1} and frequency factor was of order 10^{13} sec^{-1} .

This polymeric peroxy-carbamate was used as a free radical initiator for the polymerization of p-methyl styrene at 80 °C, in bulk. Conversions were kept below 10 % for reliable analysis of the kinetics results.

Rates of the polymerization, R_p , and the values of average degree of polymerization, \bar{P}_n , were calculated from the conversion-time data and dilute solution viscosity measurements, respectively. The kinetic constants were calculated from plot $1/\bar{P}_n$ versus $R_p / [M]^2$.

The experimental results have showed that this polymeric peroxy carbamate was an effective initiator and there wasn't chain transfer to initiator.

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo I Peroksikarbamatın 30 °C'da dioksanda ısısal bozunması.	32
Tablo II Peroksikarbamatın 90 °C'da dioksanda ısısal bozunması.	33
Tablo III Peroksikarbamatın 100 °C'da dioksanda ısısal bozunması.	34
Tablo IV 30 °C'da polimerik peroksikarbamat ile p-metil stirenin polimerizasyon sonuçları	35

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1- Yüksek vakum sistemi	36
Tablo I Peroksikarbamatın 80 °C'da dioksanda ısısal bozunması.	32
Şekil 2- Polimerik peroksikarbamatın IR-Spektrumu	37
Tablo II Peroksikarbamatın 90 °C'da dioksanda ısısal bozunması.	33
Şekil 3- Polimerik peroksikarbamatın dioksanda ısısal bozunması	38
Tablo III Peroksikarbamatın 100 °C'da dioksanda ısısal bozunması	34
Şekil 4- Polimerik peroksikarbamatın bozunma hız sabitlerinin	39
Tablo IV 80 °C'da polimerik peroksikarbamat ile p-metil stirenin polimerizasyon sonuçları	35
Şekil 5- Polimerik peroksikarbamat ile polimerize edilmiş p-metil stiren polimerizasyonunun η_{sp}/C - $[M]$ grafiği	40
Şekil 6- Polimerik peroksikarbamat ile polimerize edilmiş p-metil stiren polimerizasyonu için $1/\bar{M}_n$ - $1/C_0$ grafiği	41

KÖLÖM I

GİRİŞ

I. GENEL BİLGİ

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 1- Yüksek vakum sistemi 36
- Şekil 2- Polimerik peroksikarbamatın IR-Spektrumu 37
- Şekil 3- Polimerik peroksikarbamatın dioksanda ısısız bozunması 38
- Şekil 4- Polimerik peroksikarbamatın bozunma hız sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığı 39
- Şekil 5- Polimerik peroksikarbamatla başlatılmış p-metil stiren polimerizasyonu için $R_p^2 - [M]^2 [I]$ grafiği 40
- Şekil 6- Polimerik peroksikarbamatla başlatılmış p-metil stiren polimerizasyonu için $1/\bar{p}_n - R_p$ grafiği 41

BÖLÜM I

GİRİŞ

I. GENEL BİLGİ

Endüstride önemli bir yer tutan polimerik maddeler, çok çeşitli amaçlar için kullanılabilme özelliklerine sahiptirler. Bir tek monomerden elde edilen homopolimerlerin, uygulama alanları sınırlı olduğu halde iki veya daha fazla monomerin kopolimerizasyonu ile elde edilen kopolimerler değişik özellikleri bir arada bulundurdukları için endüstride geniş ölçüde kullanılırlar. Örneğin, stirenin kopolimerleri (ve terpolimerleri) sadece plastik olarak değil aynı zamanda elastomer olarak da kullanılır.

Blok ve graft kopolimerler, homopolimerlere ya da rastgele kopolimerlere göre farklı fiziksel ve mekanik özellikler gösterirler. Çünkü bu tür kopolimerlerde her polimer türü kendi karakteristik yapısını korur ve blokların birbirlerine kimyasal bağla bağlanmış olmaları ayrılmalarını engeller.

Blok kopolimer sentezinde en basit yol, çeşitli son grupları bulunan polimerleri uygun koşullarda reaksiyona sokarak, son gurupların bağlanması işlemine dayanır. Basamaklı polimerizasyon yönteminde, çeşitli poliester türlerinin kondensasyon reaksiyonu ile bağlanmaları bu çeşit sentezlere bir örnek olarak verilebilir.

Szwarc ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve sonlanmamış "yaşayan" polimerlerin anyonik polimerizasyonu, blok kopolimer sentezinde en önemli bir yöntem olarak bilinmektedir (1). Bu yöntemde blok kopolimerler yanında

homopolimerlerin oluşmaması ve bloklardaki parçaların uzunluklarının kesinlikle denetlenebilmesi yöntemin başarısını gösterir. Ancak, reaksiyon sisteminin her türlü yabancı maddelere ve oksijene karşı duyarlılığı nedeni ile endüstriyel uygulamalarda güçlükler belirir. *Yeni prepolimerde ve kopolimerde reaksiyona girmemiş peroksid grupları*

Blok kopolimer sentezinde yeni bir yöntem Tobolsky ve Rembaum tarafından önerilmiştir (2). Bu yöntem, poli (propilen oksit) gibi düşük molekül ağırlıklı yumuşak, kauçuksu özellikler gösteren prepolimerlerin, camsı özellikler gösteren vinil tipindeki polimerlerle (polistiren, poli (metil metakrilat) vb.) kimyasal olarak bağlanmalarına dayanır. Elde edilecek blok kopolimerden, her iki bileşenin de karakteristik davranışlarını göstermesi beklenir. Bu yöntemde bağlantıyı aromatik diizosiyanatlar ile hidroperoksitler sağlamaktadır. Ancak, aromatik diizosiyanatlarla elde edilen peroksikarbamatların saf halde ayırmaları güç ve elde edilen blok kopolimerlerin renkli olmaları istenmeyen bir sonuçtur (3).

1.1. Polimerizasyon Sistemlerinin Tanımları

Son yıllarda, Baysal ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemde alifatik diizosiyanatlarla polimerik peroksikarbamatların yüksek verimlerle elde edildiği bulunmuş ve bu ara maddelerden elde edilen kopolimerlerin renksiz olduğu görülmüştür. Bu yöntemle çeşitli polimerik peroksikarbamatlar sentez edilmiş ve özellikleri tanımlanmıştır (3,4,5). *Her iki bileşenin de karakteristik davranışlarını göstermesi beklenir.*

Polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılan peroksikarbamatların benzoil peroksit kadar etkin olduğu ancak başlatıcıya zincir transferi yaptığı görülmüştür (6,7). *Her iki bileşenin de karakteristik davranışlarını göstermesi beklenir.*

Serbest radikal mekanizmasıyla kopolimerizasyon ilerlerken, camsı parçacıkların molekül ağırlığının denet-

lenebilmesi için, polimerizasyon sürecinde uygun bir sıcaklık programlanması gereklidir. Bunun için polimerizasyon nispeten düşük sıcaklıklarda başlatılıp yüksek sıcaklıklarda sonlandırılırsa, vinil blokları için geniş bir zincir uzunluğu dağılımı elde edilir. Ayrıca prepolymerde ve kopolimerde reaksiyona girmemiş peroksit gruplarının kalması önlenmiş olur (4).

Bu çalışmada, alifatik bir diizosiyanat olan 3-izosiyanatometil-3,5,5 trimetil siklohekzil - izosiyanat (IPDI) ile alifatik bir dihidroperoksit olan 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi hekzan (Luperox 2,5-2,5) eşdeğer miktarlarda reaksiyona sokularak bir polimerik peroksikarbamat sentez edildi. Elde edilen polimerik peroksikarbamat saflaştırıldı ve fizikokimyasal yöntemlerle karakterize edildi. Serbest radikal polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılan polimerik peroksikarbamat ile p-metil stirenin düşük dönüşümlü kütle polimerizasyon kinetiği incelendi.

I.1. Polimerizasyon Sistemlerinin Tanımları

I.1.1. Polimerik Maddeler

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer molekülleri, birbirine kimyasal bağlarla bağlanan monomer moleküllerinden oluşurlar. Polimer zincirinin yinelenen birimleri monomere hemen hemen eşittir.

Polimerik maddeler doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak sınıflandırılırlar. Makromolekül içinde tekrarlanan küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimer, ana zincir üzerinde dallanma olursa dallanmış polimer meydana gelir. Eğer polimer üç boyutlu bir ağ yapısı gösteriyorsa bu tür polimerlere çapraz bağlı polimerler denir.

Monomerlerden polimer elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Bir tek cins monomerdan meydana gelen polimerler homopolimer, iki veya daha çok monomer birimlerinin meydana getirdiği polimerler ise kopolimer olarak adlandırılır. Bir polimerin özellikleri, polimerizasyon derecesine, diğer bir ifade ile zincir uzunluğuna, zincirin yapısına, zincirdeki yan gruplara ve bu yan grupların yapısına, zincirlerin birbirleri ile bağlantı şekline göre değişmektedir.

I.2. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerler genel olarak kondensasyon ve katılma polimerleri olarak sınıflandırılır. Bu sınıflandırma, polimerin elde edilmesinde kullanılan polimerizasyon yöntemlerine göre yapılmıştır.

I.2.1. Kondensasyon Polimerizasyonu

İki veya daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküllerden, su, amonyak gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla meydana gelen polimerizasyon türüne kondensasyon polimerizasyonu denir.

Reaksiyon, reaksiyona giren maddelerden biri tükeninceye kadar devam eder. Bu tip polimerizasyonda, reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı zamanla artar. Büyük molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gerekir.

I.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Polimerler, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine katılmaları ile oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon)

olabildiği gibi çiftleşmemiş elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Reaksiyon zincir taşıyıcının türüne göre anyonik, katyonik veya serbest radikal katılma polimerizasyonu olarak adlandırılır.

Katılma polimerizasyonunda monomerler sadece çoğalma reaksiyonunda büyüyen zincire katılırlar. Molekül ağırlığı reaksiyon süresince çok az değişir. Reaksiyon süresi uzadıkça monomer konsantrasyonu gittikçe azalırken oluşan polimer miktarı artar.

I.2.2.1. İyonik Polimerizasyon

İyonik katalizörlerle yürütülen polimerizasyon yöntemidir. Reaksiyon hızının çok yüksek oluşu nedeniyle tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek çok zordur. Aynı zamanda kullanılan katalizörler çok az miktarda safsızlık ve diğer maddelerden etkilendiği için iyonik polimerizasyon radikal polimerizasyonuna göre daha zor koşullarda cereyan eder. İyonik polimerizasyon katyonik, anyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olmak üzere üç kısımda incelenir.

a) Katyonik polimerizasyon

$AlCl_3$, BF_3 gibi friedel krafts katalizörleri ile yapılır.

b) Anyonik polimerizasyon

Metal amidler, metal alkiller katalizör olarak kullanılırlar. Polimerizasyon, tetrahidrofuran, dioksan gibi zincir transferi göstermeyen çözücüler içinde yapılırsa sonlanmasız yaşayan polimerler elde edilir.

c) Koordinasyon polimerizasyonu

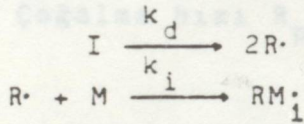
olefinler, dietil alüminyum + $TiCl_2$ gibi katalizörlerle yapılan polimerizasyon türüdür.

I.2.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

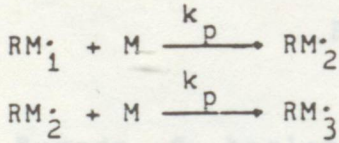
Serbest radikal polimerizasyonu ısı ile, ışınlandırma ile ve serbest radikal veren başlatıcılarla gerçekleşir. Isı ile polimerleştirmede monomer yüksek sıcaklığa ısıtılarak; ışınlandırma ile polimerizasyonda UV, γ ışınları ile ışınlandırılarak polimerleştirilir. Radikal veren başlatıcılarla yapılan polimerizasyon da monomerler organik peroksit veya azc bileşikleri ile polimerleştirilirler.

Serbest radikal polimerizasyonu için önerilen mekanizmaya göre polimerizasyon başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonlarından geçerek son bulur. Buna göre reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir.

Başlama:

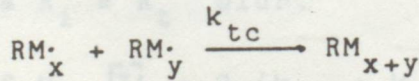


Çoğalma:

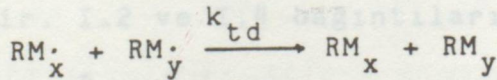


Sonlanma: İki şekilde olabilir.

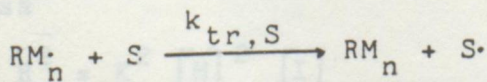
1. Birleşme ile sonlanma:

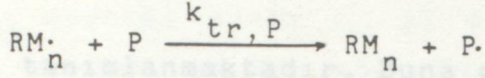
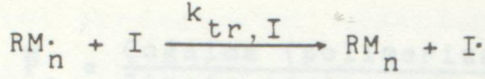
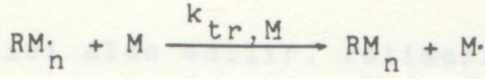


2. Orantısız sonlanma:



Transfer reaksiyonları:





Burada I başlatıcıyı, R_· oluşan serbest radikali, RM_n· büyüyen zincir radikalini, M monomeri, S çözücüyü, P polimeri ve k_d, k_p, k_{tc}, k_{td}, k_{tr,S}, k_{tr,M}, k_{tr,I}, k_{tr,P} de ilgili reaksiyonların hız sabitlerini göstermektedir.

Reaksiyon hızları da aşağıdaki bağıntılarla verilir (8).

Başlama hızı R_i,

$$R_i = 2 f k_d [I] \quad I.1$$

Çoğalma hızı R_p,

$$R_p = k_p [C^*] [M] \quad I.2$$

Sonlanma hızı R_t,

$$R_t = 2 (k_{tc} + k_{td}) [C^*]^2 \quad I.3$$

Burada f başlatıcının etkinliğini (0-1 arasında değer alır) [C*] büyüyen radikallerin (RM_n·) toplam konsantrasyonunu gösterir. Kararlı hal koşuluna göre kısa süre sonra R_i = R_t olur.

$$2 f k_d [I] = 2 (k_{tc} + k_{td}) [C^*]^2 \quad I.4$$

yazılabilir. I.2 ve I.4 bağıntıları birleştirilir ve

$$K^2 = k_p^2 f k_d / (k_{tc} + k_{td}) \quad I.5$$

alınırsa

$$R_p^2 = K^2 [M]^2 [I] \quad I.6$$

bağıntısı elde edilir. Polimerizasyon derecesi (\bar{P}_n)

$$\bar{P}_n = \frac{\text{Çoğalma (polimerizasyon) hızı}}{\text{Zincir sonlarının oluşma hızı}} \quad \text{I.7}$$

olarak tanımlanmaktadır. Buna göre I.8 denklemi

$$\bar{P}_n = \frac{k_p [C^*][M]}{k_{tc}[C^*]^2 + 2k_{td}[C^*]^2 + k_{tr,M}[C^*][M] + k_{tr,I}[I][C^*] + k_{tr,S}[C^*][S]}$$

C_M monomere, C_I başlatıcıya, C_S çözücüyeye transfer sabitle-ri

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}, \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p}, \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad \text{I.9}$$

olarak belirlenip I.6 ve I.8 bağıntıları birleştirilip yeniden düzenlenirse, genel polimerizasyon bağıntısı elde edilir.

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + A \frac{R_p}{[M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{K^2 [M]^3} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad \text{I.10}$$

Burada

$$A = \frac{k_{tc} + 2k_{td}}{k_p^2} \quad \text{I.11}$$

alınmıştır. Kütle polimerizasyonunda çözücü ile ilgili terim bulunmayacağından (8),

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + A \frac{R_p}{[M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{K^2 [M]^3} \quad \text{I.12}$$

Başlatıcıya zincir transferi olmuyorsa

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + \frac{AR_p}{[M]^2}$$

bağıntısı kullanılır. I.11 ve I.12 bağıntılarından C_M , C_I , A gibi parametreler hesaplanabilir. $1/\bar{P}_n - R_p$ grafiği çizilirse parabolik bir eğri elde edilir. Bu eğrinin ordinatı kestiği nokta C_M yi verir. $(1/\bar{P}_n - AR_p / [M]^2) - [I] / [M]$ grafiği de bir doğrudur. Bu doğrunun eğiminden C_I bulunur.

I.3.) POLİMERİK MADDELERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI İLE İLGİLİ TANIMLAR

Kondensasyon ve katılma polimerizasyonları ile elde edilen polimerik ürünler çok çeşitli zincir uzunluklarındaki moleküllerden meydana gelebilir. Bu nedenle, bir polimerin ancak, ortalama molekül ağırlığı tanımlanabilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin dayandığı ilkelere göre molekül ağırlığının tanımı değişmektedir. Bu tanımların üç tanesi en önemlidir.

I.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (\bar{M}_n)

Polimer çözeltilerinde donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, buhar basıncı düşmesi gibi özelliklerin ölçülmesine dayanır. \bar{M}_n , bir polimer örneğindeki bütün moleküllerin toplam ağırlığının, toplam mol sayısına oranıdır. Polimerin ağırlığı W, moleküllerin sayısı N_x ise $\bar{M}_n = W / N_x$ dir.

I.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (\bar{M}_w)

Işığın saçılması, ultrasantrifüj gibi fiziksel yöntemlerle elde edilir. W_x , molekül ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık kesri ise

$$\bar{M}_w = \sum [W_x \cdot M_x] \text{ yazılabilir.}$$

I.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (\bar{M}_v)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir.

$$\bar{M}_v = \frac{\sum [w_x M_x^a]}{\sum w_x M_x^{a-1}}$$

I.3.4. Molekül Ağırlığı Dağılımı

Molekül ağırlığı sayı-viskozite-ağırlık ortalaması için yukarıda verilen bağıntılar dikkatle incelendiğinde, yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin bu sıraya göre giderek önem kazandığı görülür. Heterojen bir polimer için,

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

olur.

\bar{M}_w/\bar{M}_n oranı molekül ağırlığı dağılımının bir ölçüsü olup heterojenlik indisi olarak adlandırılır. Poli-merlerde heterojenlik indisi (HI) 1.2-50 arasında değerler alabilir.

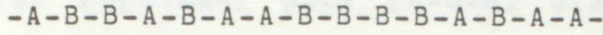
I.4. Kopolimerler

Daha önce de kısaca değinildiği gibi iki veya daha fazla monomerden meydana gelen, yani tekrar eden birimi birden fazla olan polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler, iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp, her kopolimer molekülünde farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Kopolimerler, birimlerin tekrarlanma sırasına bağlı olarak değişik adlarla sınıflandırılır. Buna bağlı olarak dört tip kopolimer yapısı tanımlanabilir.

I.4.1. Rastgele Kopolimer

İki monomerin polimer zincir boyunca rastgele yerleşmesiyle meydana gelen kopolimer tipidir. A ve B monome-

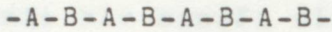
rinden meydana gelen bir rastgele kopolimerin şematik gösterilişi şöyledir:



Bu kopolimer poli (A-ko-B) olarak adlandırılır.

I.4.2. Ardarda Kopolimer

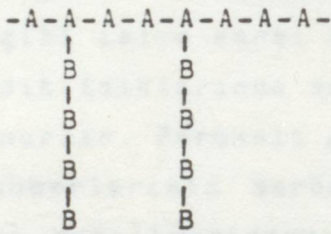
Eşit mol oranlarındaki A ve B monomerlerinin polimer zinciri boyunca alternatif olarak sıralanmasından meydana gelirler.



olarak gösterilir ve bu yapı poli (A-alt-B) olarak adlandırılır.

I.4.3. Graft Kopolimer

Ana zinciri bir monomerden yan zincirleri ise başka bir monomerden meydana gelen bir kopolimer çeşididir. A ve B monomerleri için bu yapı aşağıdaki gibi gösterilir.



ve poli (A-graft-B) olarak adlandırılır.

I.4.4. Blok Kopolimer

Blok kopolimerler iki saf homopolimerin bloklar halinde alternatif olarak sıralanmasından meydana gelirler. Bunlar da blokların sıralanış biçimi ve sayılarına göre ikili, üçlü, yıldız gibi isimler alırlar.

İkili blok
(diblock)



üçlü blok
(triblock)



çoklu blok
(multiblock)



yıldız blok
(starblock)



A ve B iki monomerik birim olmak üzere oluşturdıkları blok kopolimer poli (A-b-B) olarak adlandırılır ve aşağıdaki şekilde gösterilir.



Uluslararası adlandırmada genellikle A camsı polimer blokunu, B yumuşak polimer blokunu gösterir. Bu iki polimer blokunun değişik özelliğe sahip olması polimerlerin önemli bir sınıfı olan termoplastik elastomerleri meydana getirirler. Bunlar da polimer kimyasında çok önemli bir yer kaplar.

I.5. Peroksikarbamatlar

Peroksikarbamatlar, yapılarında $-NH-\overset{O}{\parallel}C-OO-$ grubunu içeren organik bileşiklerdir. Bu bileşikler organik peroksitler gibi ısıya karşı dayanıksızdırlar ve 80-140 °C arasında ısıtıldıklarında daha çok karbondioksit vererek hızla bozunurlar. Peroksit gruplarını taşıyan bu maddeler vinil monomerlerinin serbest radikal zincir polimerizasyonunda ve kopolimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak geniş ölçüde kullanılmıştır (4-9,10).

I.5.1. Peroksikarbamatların Özellikleri

Genellikle termoplastik elastomerler, ilgi çekici özelliklere sahip ABA tipi blok kopolimerlerdir. Yeni bir yöntemle blok kopolimer sentezinde başlatıcı olarak peroksikarbamatlar geniş ölçüde kullanılmıştır (2-11). Bu blok kopolimerler, yapılarında camsı özelliklerle kauçuk özelliklerini bir arada bulundurdıkları için elde edilecek malzeme her parçanın karakteristik özelliklerine de sahip olacaktır. Örneğin, kauçuksu bileşen darbeye karşı direnci arttıracak, camsı bileşen ise geniş bir sıcaklık bölgesinde yüksek bir esneklik sağlayacaktır.

ABA tipi termoplastik elastomerlerin sentezinde an-yonik polimerizasyona dayanan, hemen hemen aynı ağırlıklı, iyi tanımlanan bloklarla ABA tipi blok kopolimerler elde edilmiştir. Blok kopolimer sentezinde yeni bir yöntem 1964 yılında Tobolsky ve arkadaşları tarafından ileri sürülmüştür (2). Bu yeni yöntemde endüstriyel ürünü olarak sağlanabilen düşük molekül ağırlıklı glikoller, önce diizosiyanat ile sonra hidroperoksitlerle reaksiyona sokulmaktadır.

1970 yılında Zaganianis ve Tobolsky, zincir uçlarında hidroksil grupları bulunan poliester ve polieterleri önce eşdeğer miktarlarda reaksiyona sokarak zincir uzaması sağlamış ve daha sonra kümin hidroperoksit ile zincir uçlarını kapatmıştır (12). Yüksek molekül ağırlıklı prepolimer içeren peroksikarbamatlar stiren, metil metakrilat gibi monomerlerin polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Baysal, Orhan, Yılgör 1972 yılındaki çalışmalarında, düşük molekül ağırlıklı prepolimerler kullanarak termoplastik elastomerler elde etmişlerdir (13). Stiren, metil metakrilat ve akrilonitril blok kopolimerlerini yapmak için 1500, 4000, 6000 molekül ağırlıklı poli (etilen oksit) glikol ve düşük molekül ağırlıklı olmak üzere poli (propilen oksit) glikol, hidroksil grupları ile sonlanmış polibutadien ve butadien-stiren kopolimerlerini kullanmışlardır.

Orhan, Yılgör, Baysal 1977'de poli(etilen-oksit)-polistiren blok kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır (5).

Baysal ve çalışma arkadaşları son yayınlarında, polimerik azokarbamatlar ve yeni tür peroksikarbamatlar

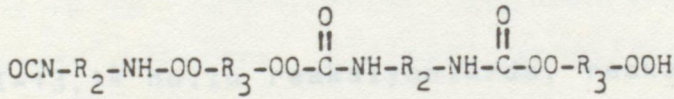
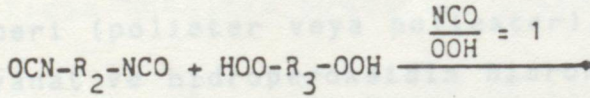
kullanılarak hazırlanan blok kopolimerlerin özellikleri ile bu polimerizasyonların kinetiği üzerinde durmuşlardır (15). Polimerik azokarbamatların stiren polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmasının kinetiği üzerinde çalışılmış ve bu yöntemle elde edilen blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları belirlenerek elastisite modülünün sıcaklıkla değişimi incelenmiştir (14).

I.5.2. Peroksikarbamatların Hazırlanması

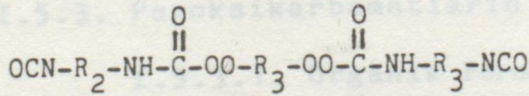
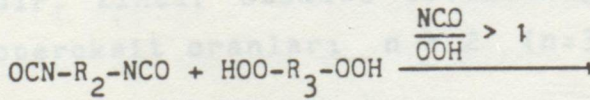
Peroksikarbamatların hazırlanmasında genel olarak iki yöntem kullanılır.

Yöntem I

Bu yöntemde, bir diizosiyanat ile bir dihidroperoksit eşdeğer miktarlarda veya farklı miktarlarda, uygun koşullar altında reaksiyona sokularak polimerik veya dimerik yapıllı peroksikarbamatlar elde edilir. Bu reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Polimerik Peroksikarbamat



Dimerik Peroksikarbamat

Yöntem II

Son yıllarda yapılan çalışmalarla geliştirilen bu yöntemde, polimerik peroksikarbamatlar eldesi için önce

yerine organik köklerin (alkil, aril) geçmesiyle meydana gelen bileşiklerdir. Yapılarına ve O-O bağına komşu olan gruplara göre sınıflandırılırlar.

Organik peroksitler, ısı, ışık veya başka maddelerle reaksiyona girerek bozulabilen kararsız bileşiklerdir. Bozulabilen bu kararsız bileşikler serbest radikaller üreterek birçok zincir reaksiyonlarını başlatabildiği için, polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılırlar.

Genel olarak, ROOR' yapıları bir organik peroksitte parçalanma yeri O-O bağıdır. Peroksijen bağları diğer organik bağlara kıyasla daha zayıftırlar ve hemen hemen enerjinin herhangi bir şeklinin absorpsiyonuyla kolayca bozunabilirler. Peroksijen bağına ayrıştırmak için gerekli enerji molekül yapısına göre değişmekte olup genel olarak 20-40 Kcal mol⁻¹ dolayındadır. Peroksijen molekülü, enerji absorplamasından sonra farklı yüklü iyonlara ayrılırsa bu olaya heterolitik ayırma, eğer molekül iki serbest radikalle ayrılırsa bu olaya homolitik ayırma denir (16).

Bir çözücü içinde peroksit bileşiklerinin bozunması ile iyon ya da radikallerden hangilerinin meydana geldiğini saptamak istersek, fiziksel deneylere başvurmak gerekir.

Öte yandan radikaller tarafından başlatılan reaksiyonun şekli ne olursa olsun, bütün radikaller tekrar birleşme veya orantısız sonlanma reaksiyonları ile kaybolurlar.

Hidroperoksitlerin ve özellikle tersiyer hidroperoksitlerin ısıl bozunma kinetikleri, pek çok araştırmacı tarafından yoğun bir şekilde incelenmiştir. Bunlara örnek olarak Dulog ve Sanner tarafından yapılan çalışma verilebilir. Bu çalışmada benzen çözeltisinde $3 \cdot 10^{-3}$ ile

6.10^{-3} M konsantrasyonlarında, 127 ile 164 °C sıcaklık aralığında incelenmiş olup, bozunma kinetiğinin birinci mertebeden olduğu gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisi için 29.12 Kcal mol⁻¹ değeri elde edilmiştir (17).

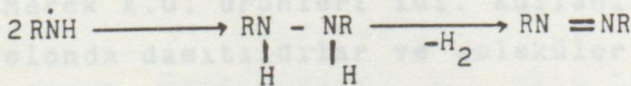
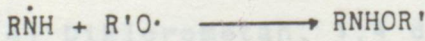
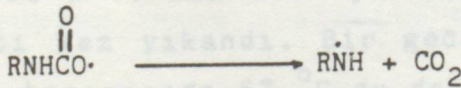
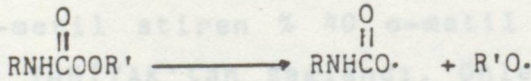
Yılgör tarafından 80-100 °C'lerde yapılan kinetik çalışmada, Luperox 2,5-2,5'in aktivasyon enerjisi için 8,65-16,66 Kcal mol⁻¹ değerleri bulunmuştur (6).

Benzoil peroksidin bozunması ile ilgili çalışmalar birçok araştırmacı tarafından yapılmış ve kendiliğinden bozunma hızının bütün çözücülerde hemen hemen aynı (birinci mertebeden) olduğu bulunmuştur (18).

I.5.3.2. Peroksikarbamatların Bozunma Özelliği

Genel olarak peroksikarbamatlar, organik peroksitler gibi ısıya karşı dayanıksızdırlar ve 80-140 °C arasında ısıtıldıklarında daha çok karbondioksit vererek hızla bozunurlar. Peroksikarbamatların bozunma hızları, genellikle birinci mertebededir.

Mesrabian ve arkadaşları tarafından peroksikarbamatların çözeltilerde bozunma kinetiğinin aşağıdaki şekilde olabileceği belirtilmiştir (19).



BÖLÜM II MATERYAL VE YÖNTEM

II.1. KULLANILAN MADDELER

a) 3-izosiyanatometil-3,5,5 trimetilsikloheksil izosiyanat (IPDI), Fluka A.G. ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı. Saflığı izosiyanat analizi ile % 95'den daha yüksek bulundu.

b) 2,5-Dimetil-2,5-dihidroperoksi hekzan (Luperox 2,5-2,5) Lucidol Division, Penwalt Crop. ürünü olup, karbon tetraklorürden üç kez kristallendirildi. Peroksijen miktarı, teorik miktarın % 98'den daha iyi olduğu peroksijen analizi yöntemiyle saptandı.

c) Dibütil kalay dilaurat (T-12)

Fluka A.G. ürünü idi. Katalizör olarak saflaştırılmaksızın kullanıldı.

d) p-metil stiren

p-metil stiren, o-metil stirenin bir izomeri olup % 60 p-metil stiren % 40 o-metil stiren içermekteydi. Bu monomer TÜBİTAK'tan sağlandı. Önleyicinin uzaklaştırılması için önce % 10'luk NaOH çözeltisi ile üç kez sonra saf su ile altı kez yıkandı. Bir gece CaCl_2 üzerinde kurutuldu. 15 mmHg basıncında 57 °C de damıtıldı.

e) Diklorometan, 1,4 dioksan

Merck A.G. ürünleri idi. Kullanılmadan önce fraksiyonlu kolonda damıtıldılar ve moleküler kurutucu üzerinden kurutuldular.

f) Benzen, toluen, petrol eteri Merck A.G., izopropil alkol, karbon tetraklorür, metanol Atabay A.Ş. ürünleri idi. Bu çözücüler, kullanılmadan önce fraksiyonlu kolonda damıtıldı. Çözücülerin sabit kaynama noktalarındaki fraksiyonları alındı.

g) Dibütilamin (DBA), buzlu asetik asit, potasyum iyodür, sodyum tiyosülfat, potasyum bikromat, hidroklorik asit, sülfirik asit, sodyum karbonat Merck A.G. ürünleri olup saflaştırılmadan kullanıldı.

h) Azot gazı

Habaş A.Ş. ürünü olan gaz kullanıldı.

II.2. KULLANILAN ALETLER

II.2.1. Yüksek Vakum Sistemi

Kinetik çalışmalarda reaksiyon karışımının havasını boşaltmak için, yüksek vakum sistemi kullanıldı. Bu sistemde vakum, 10^{-4} mmHg'ya kadar indirilmiştir. Yüksek vakum sisteminin tamamı pyrex camından yapılmıştır (Şekil 1). Bu sistemi oluşturan kısımlar aşağıda belirtilmiştir.

a) Vakum Pompası

Edwards High Vacuum Ltd. yapımı, EDM2 model $0,5 \times 10^{-3}$ mmHg kapasitede bir vakum pompası olup kauçuk vakum hortumu ile yüksek vakum sistemine bağlanmıştır.

b) Yağ Buharlı Diffüzyon Pompası

Edwards E01 model, 0.5 ile 5×10^{-6} mmHg arasında çalışan iki kademeli bir pompadır. Gövdesi, paslanmaz çelik, nikel plakalı, iç kısmı pirinçtendir. Sıvı kapasitesi 11 ml. olup kendi bünyesindeki 175 Watt'lık bir ısıtıcı ile ısınmakta, buharlar, giriş ve çıkışlı su sistemi ile soğutulabilmektedir.

c) Cam Borular Sistemi

Yaklaşık 5 cm çapında ve 100 cm uzunluğunda bir ana boru (manifold) üzerinde yüksek vakum muslukları takılıdır. Bu sistem yağ buharlı difüzyon pompası ve daha sonra vakum pompasına bağlı olarak çalışabilmektedir. Vakum muslukları HV Springham modeli olup Orme Scientific Co.dan alınmıştır. Vakum muslukları ile pompa arasında içleri sıvı azot dolu Devar kapları ile soğutulan tuzaklar bulunmaktadır. Böylece, reaksiyon tüpü içindeki havanın boşaltılması sırasında çok az miktarda da olsa, kaçabilecek olan buharların tuzaklarda dondurulup vakum pompasına gitmesi önlenmiştir. Ayrıca yüksek vakum muslukları, her deneyde Edwards High Vacuum Ltd. ürünü vakum silikon yağı ile yağlandı. Yüksek vakum sisteminde havası boşaltılan tüpler, oksijen LPC hamlacı ile kapatılarak alındı.

II.2.2. Vakum Kurutma Dolabı

Bu çalışmada elde edilen peroksikarbamatları, belirli sıcaklıklarda vakumda kurutmak amacıyla, Dedeoğlu yapımı bir vakum kurutma dolabı kullanılmıştır. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve bir manometre mevcuttur. Kurutma dolabının basıncını 1 mmHg'ya kadar düşürmek amacıyla bir vakum pompası kullanılmıştır.

II.2.3. Sabit Sıcaklık Banyoları

Peroksikarbamatın sentez edilmesi aşamaları, ısasal bozunma kinetiği incelemeleri, kopolimerizasyon deneyi ile viskozite ölçümlerinde gereken sabit sıcaklık ortamı, çeşitli banyolarda sağlandı. 80-100°C sabit sıcaklıklar için yağ banyosu, 30 °C sabit sıcaklık için su banyosu kullanıldı. Banyolardaki sıcaklığın denetlenmesi ısıtıcıya bağlı bir röle-kontakt termometre sistemi ile sağlandı.

II.2.4. Viskozimetre

Peroksikarbamatların ve diğer maddelerin molekül ağırlıklarını saptamak için viskozimetre yöntemi kullanıldı. Bu çalışmada 1 ml. kapasiteli bir Ubbelohde viskozimetresinden yararlanıldı. Belli bir hacimdeki benzenin akış süresi 30°C de ortalama 122.7 saniye olarak ölçüldü.

II.2.5. Infrared Spektrofotometresi (IR)

Bu çalışmada Pye Unicam yapımı SPI025 model grating IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Alet, 2.5 ile 16 mikron dalga boyları veya 4000 ile 625 cm^{-1} dalga sayıları arasında örneklerin spektrumunu verebilmektedir. Aletin ayarı, orijinal polistiren örneğinin spektrumunda benzen pikinin 1601.4 cm^{-1} deki dalga sayısına göre yapılmıştır. Çözeltilerin spektrumu, Perkin-Elmer firması tarafından sağlanan 0.1 mm'lik potasyum bromür hücrelerden yararlanılarak çekilmiştir.

II.3. DENEYSEL YÖNTEM

II.3.1. Peroksikarbamatın Hazırlanışı

8 mmol Luperox 2,5-2,5 ile 8 mmol IPDI (eşdeğer miktarda) diklor metanda çözüldü. Çözeltiye 3 damla T-12 katalizörü ilave edilerek, azot atmosferinde, karanlıkta, oda sıcaklığında 96 saat reaksiyona sokuldu. Molekülün her iki ucunu diizosiyanat ile örtmek için IPDI'nin fazlası katıldı ve yukarıdaki koşullarda reaksiyona 48 saat devam edildi. Bu aşamada ortalama 15 ml. susuz izopropil alkol katıldı ve reaksiyon 12 saat sürdürüldü.

Reaksiyon ürünü susuz petrol eterinde çöktürüldü, süzüldü ve vakum dolabında, oda sıcaklığında bir gece kurutulup tartıldı. Verim % 68.7 olarak bulundu.

II.3.2. Polimerik Peroksikarbamat ile p-metil Stirenin Düşük Dönüşümlü Polimerizasyonu

Polimerik peroksikarbamat, 80 °C de p-metil stirenin kütle polimerizasyonu için serbest radikal başlatıcısı olarak kullanıldı. Polimerizasyon kinetiğini inceleyebilmek için % 10'dan düşük dönüşümlerde çalışıldı.

Özel olarak pyreks camdan yapılmış polimerizasyon tüplerinde polimerik peroksikarbamat ve p-metil stiren tartıldı. Polimerizasyon tüpleri daha sonra yüksek vakum sistemine bağlandı ve tüplerin altına sıvı azot dolu devar kapları yerleştirilerek monomer çözeltileri donduruldu (Şekil 1). A₁ vakum musluğu açılarak tüpün havası boşaltıldı. Daha sonraki aşamada A₁ vakum musluğu kapatıldı, polimerizasyon tüpündeki donmuş monomer çözeltisi oda sıcaklığında erimeye bırakıldı. Erime tamamlandıktan sonra A₁ vakum musluğu açılarak tüpün havası tekrar boşaltıldı. Bu işlem üç defa diğer tüpler içinde tekrarlandıktan sonra tüpler hamaç alevi ile kesilerek yüksek vakum sisteminden ayrıldı. Ayrılan tüplerdeki örnekler, 80 °C de sabit sıcaklıktaki yağ banyosuna daldırılarak önceden belirlenmiş sürelerde polimerleştirildi. Daha sonra metanolde çöktürülüp süzülen polimer örnekleri 50 °C de vakumda kurutuldu. Elde edilen polimerler tartılıp yüzde dönüşüm değerleri aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde edilen polimerin ağırlığı (g)}}{\text{Monomerin ağırlığı}} \times 100$$

R_p polimerizasyon hızları aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$R_p = \frac{(\% \text{ Dönüşüm}) \times \rho}{M_o \times t \text{ (sn)}} \times 1000$$

M_o: p-metil stirenin molekül ağırlığı = 118,18'dir.

ρ: 80 °C de p-metil stirenin yoğunluğu

$$\rho = 0.934529 - 0.000918 \times t \quad (t \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (22, 23)$$

$$t = 80 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{ise}$$

$$\rho = 0.861089 \text{ g / cm}^3$$

Değişik başlatıcı konsantrasyonlarında elde edilen polimerlerin yukarıda belirtilen yöntemlerle hesaplanan R_p ve % Dönüşüm değerleri Tablo IV'de gösterildi.

II.3.3. Peroksikarbamatların Fizikokimyasal Karakterizasyonu

II.3.3.1. İzosiyanat Analizi

Belirli miktarda izosiyanat örnekleri tartıldı. Örneklere dibutilaminin toluende hazırlanmış ayarlı çözeltisinin fazlası katıldı. Ayarlı 0.1 N hidroklorik asit çözeltisi ile geri titre edilerek izosiyanat yüzdesi aşağıdaki formüle göre hesaplandı (23).

$$\% \text{ izosiyanat} = \frac{0.042 \text{ N (B - S)}}{W} 100$$

Burada;

S: Sarfedilen hidroklorik asitin miktarını (ml)

B: D.B.A. (dibutilamin) için sarfedilen HCl miktarını (ml)

N: Hidroklorik asidin normalitesini

W: İzosiyanatın ağırlığını (g), gösterir.

II.3.3.2. Peroksijen Analizi

Hassas tartılan yaklaşık 0.1 g .lık peroksijen örnekleri, 250 ml.lik şilifli bir erlenmayere konuldu. Üzerine 100 ml susuz izopropil alkol (IPA), 10 ml buzlu asetik asit ve 1 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisi (1 g /1 ml) katılarak geri soğutucu altında 10 dakika kayna-

tıldı. Daha sonra 15 ml izopropil alkol ve 20 ml saf su ile yıkanarak, geri soğutucu çeperlerinde kalmış olabilecek iyot damlacıkları erlenmayere alındı. Erlenin ağzı kapatılarak musluk suyu ile soğutulduktan sonra ayarlı 0,1 N sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) çözeltisi ile titre edilerek aşağıdaki formüle göre peroksijen yüzdesi hesaplandı (16).

$$\% \text{ Peroksijen} = \frac{\text{S.N.E.}}{1000.T} \cdot 100$$

Burada;

S: Sarfedilen tiyosülfat çözeltisinin hacmini (ml)

N: Tiyosülfat çözeltisinin normalitesini

E: Peroksijen grubunun eşdeğer ağırlığını (32/2)

T: Örneğin tartılan miktarını gösterir.

II.3.3.3. Viskozimetrik Yöntemle Molekül Ağırlık Belirlenmesi

Bu yöntemle örneklerin intrinsik viskoziteleri belirlendi. Belirlenen bu intrinsik değerler yardımıyla \bar{P}_n değerleri $[\eta] = 4.61 \times 10^3 P_n^{0.73}$ denkleminde yararlanılarak hesaplandı (24). Daha sonra $\bar{M}_n = M_o \bar{P}_n$ bağıntısı kullanılarak örneklerin molekül ağırlıkları bulundu.

II.3.3.4. Spektroskopik Analiz

Dihidroperoksit ile diizosiyanatın eşdeğer miktarlardaki karışımının başlangıçtaki IR-spektrumunda iki önemli pik vardır. Biri 2280 cm^{-1} de kuvvetli olarak görülen izosiyanat ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), diğeri ise 3520 cm^{-1} de orta kuvvetli hidroperoksit ($\text{O}-\text{OH}$) pikidir.

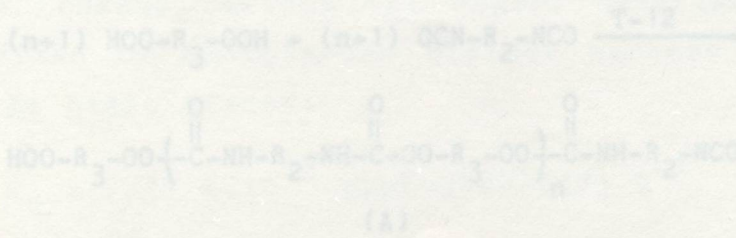
Eşdeğer miktarlarda başlatılan reaksiyonun sonunda, 1730 cm^{-1} de kuvvetli olarak görülen karbonil ($\text{C}=\text{O}$) piki

ile, 3440 cm^{-1} de orta kuvvetli (-NH-) pikinin oluşmasıyla reaksiyonun ilerleyişi izlendi. Bundan sonraki aşamada, ortama diizosiyanatın fazlasının katılmasıyla sürdürülen reaksiyonun sonunda 3520 cm^{-1} de hidroperoksit pikinin kaybolmasıyla reaksiyonun tamamlandığı saptandı (Şekil 2).

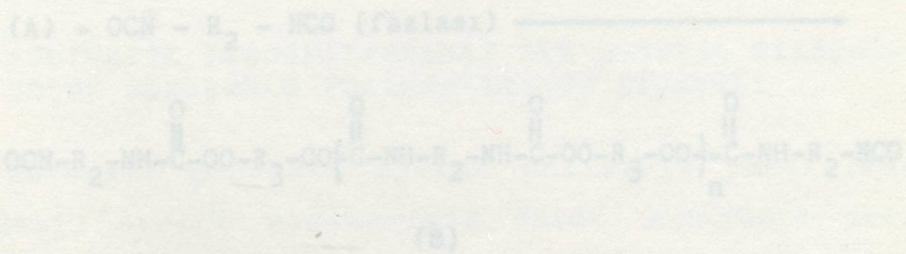
Bu çalışmada alifatik bir dihidroperoksit ile alifatik bir diizosiyanat eşdeğer miktarlarda, uygun koşullarda reaksiyona sokularak polimerik yapıda bir peroksikarbamat hazırlandı.

Örneğin reaksiyon aşamaları aşağıda gösterildiği gibidir:

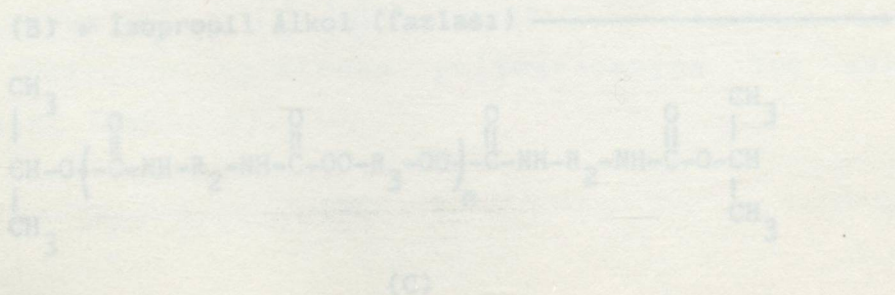
I. Aşama



II. Aşama



III. Aşama



III.2. KİNETİK ÇALIŞMA SONUÇLARI

BÖLÜM III

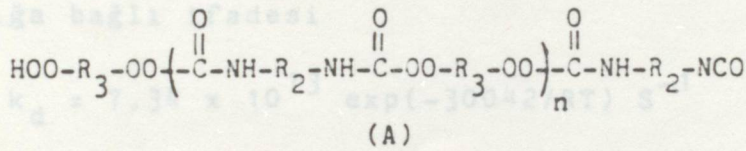
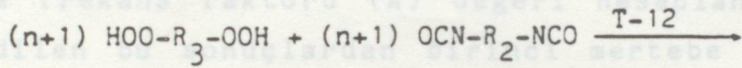
III.2.1. PEROKSİKARBAMATLARIN HAZIRLANMASI

III.1. PEROKSİKARBAMATLARIN HAZIRLANMASI

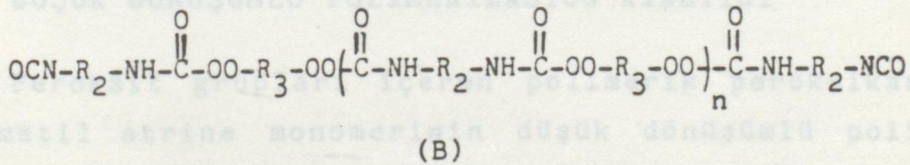
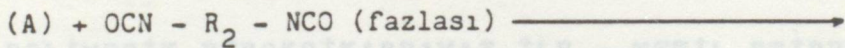
Bu çalışmada alifatik bir dihidroperoksit ile alifatik bir diizosiyanat eşdeğer miktarlarda, uygun koşullarda reaksiyona sokularak polimerik yapıları bir peroksikarbamat hazırlandı.

Örneğin reaksiyon aşamaları aşağıda gösterildiği gibidir:

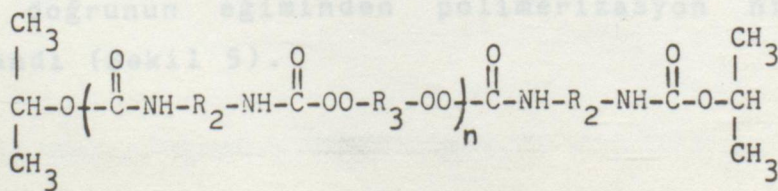
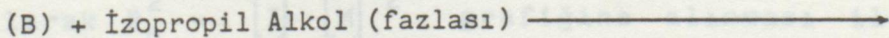
I. Aşama



II. Aşama



III. Aşama



(C)

III.2. KİNETİK ÇALIŞMA SONUÇLARI

III.2.1. Peroksikarbamatın Bozunma Kinetiği

Hazırlanan ve karakterizasyonu yapılan polimerik peroksikarbamatın ısısız bozunma kinetiği 1.0×10^{-2} (mol lt⁻¹) başlangıç konsantrasyonunda 80, 90, 100 °C sıcaklıklarda dioksan çözücüsünde incelendi. Bu deneylerle ilgili veriler Tablo I, II ve III'de verilmiştir. Tablolardaki verilerin $\ln(C_0/C)$ - zaman grafiğine alınması ile elde edilen doğruların eğimlerinden reaksiyon hız sabitleri hesaplandı (Şekil 3).

Bozunma hız sabitleri için bulunan değerlerin logaritmasının (1/T)ye karşı çiziminden aktivasyon enerjisi (E_a) ve frekans faktörü (A) değeri hesaplandı (Şekil 4). Elde edilen bu sonuçlardan birinci mertebe hız sabitinin sıcaklığa bağlı ifadesi

$$k_d = 7.34 \times 10^{13} \exp(-30042/RT) \text{ s}^{-1}$$

bulundu. Eğim ve kayım değerleri en küçük kareler yöntemiyle hesaplandı (Ek).

III.3. POLİMERİK PEROKSİKARBAMAT İLE p-METİL STİRENİN DÜŞÜK DÖNÜŞÜMLÜ POLİMERİZASYON KİNETİĞİ

Peroksit grupları içeren polimerik peroksikarbamat ile p-metil strine monomerinin düşük dönüşümlü polimerizasyonu ile ilgili sonuçlar Tablo IV'de gösterilmiştir.

Tablo IV'deki verilerin I.6 nolu denklemden yararlanılarak $R_p^2 - [I] [M]^2$ grafiğine alınması ile elde edilen doğrunun eğiminden polimerizasyon hız sabiti K hesaplandı (Şekil 5).

$$K = 2.042 \times 10^{-4} \text{ lt}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Polimerizasyon derecesi sayı ortalaması \bar{P}_n ve polimerizasyon hızı R_p arasındaki denklemlerden (I.10) yararlanılarak $1/\bar{P}_n - R_p / [M]^2$ değerleri arasında çizilen grafiğin bir doğru olduğu görüldü. Bu grafikten $R_p / [M]^2$ nin düşük değerlerinde başlatıcıya zincir transferi olmadığı ($C_I = 0$), ancak $R_p / [M]^2$ nin yüksek konsantrasyonlarında sapmanın başladığı saptandı (Şekil 6). Bu doğrunun ordinatı kestiği nokta monomere zincir transfer sabitini verir. Monomere zincir transfer sabiti değerinin $C_M = 1.25 \times 10^{-4}$ olduğu belirlendi.

polimer başlangıç konsantrasyonunda 50, 90, 100 °C sıcaklıklarda dioksan çözeltisinde incelendi. Kinetik reaksiyonlar zamanın bir fonksiyonu olarak reaksiyona girmemiş peroksit gruplarının miktarı iyodometrik yöntemle titre edilerek saptandı.

Kovalent niteliği fazla olan peroksijen gruplarının homolitik parçalanması birinci merteye reaksiyon kinetiğini izlediği bilindiğinden dolayı, deney sonuçları buna göre analiz edildi. Polimerik peroksikarbamatın birinci merteye hız yasasına uyduğu ve indirgenmiş bozunmada yer aldığını gösterdi.

$\ln(C_0/C)$ - zaman grafikleri çiziminden yararlanarak 50, 90 ve 100 °C sıcaklıklarda polimerik peroksikarbamatın bozunma hız sabitleri hesaplandı.

Arrhenius bağıntısından yararlanılarak, $\ln k - 1/T$ çiziminden aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri hesaplandı. Aktivasyon enerjisinin 30 Kcal/mol, frekans faktöründe ise $7.34 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ mertesinde olduğu belirlendi. Elde edilen bu sonuçlardan polimerik peroksikarbamatın bozunma hız sabitinin sıcaklığa bağlı ifadesi

BÖLÜM IV TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada alifatik bir diizosiyanat ile alifatik bir dihidroperoksit eşdeğer miktarlarda ve uygun koşullarda reaksiyona sokularak polimerik bir peroksikarbamat sentez edildi, saflaştırıldı ve fizikokimyasal yöntemlerle karakterize edildi.

Peroksikarbamatın ısıl bozunma kinetiği 1.0×10^{-2} molar başlangıç konsantrasyonunda 80, 90, 100 °C sıcaklıklarda dioksan çözeltisinde incelendi. Kinetik reaksiyonlar zamanın bir fonksiyonu olarak reaksiyona girmemiş peroksit guruplarının miktarı iyodometrik yöntemle titre edilerek saptandı.

Kovalent niteliği fazla olan peroksijen guruplarının homolitik parçalanması birinci merteye reaksiyon kinetiğini izlediği bilindiğinden dolayı, deney sonuçları buna göre analiz edildi. Polimerik peroksikarbamatın birinci merteye hız yasasına uyduğu ve indüklenmiş bozunmanın yer almadığını gösterdi.

$\ln(C_0/C)$ - zaman grafikleri çiziminden yararlanarak 80, 90 ve 100 °C sıcaklıklarda polimerik peroksikarbamatın bozunma hız sabitleri hesaplandı.

Arrhenius bağıntısından yararlanılarak, $\ln k - 1/T$ çiziminden aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri hesaplandı. Aktivasyon enerjisinin 30 Kcal/mol, frekans faktörünün ise $7.34 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ mertebesinde olduğu belirlendi. Elde edilen bu sonuçlardan polimerik peroksikarbamatın bozunma hız sabitinin sıcaklığa bağlı ifadesi

$$k_d = 7.34 \times 10^{13} \exp(-30042/RT) \text{ s}^{-1}$$

olduğu bulundu.

Polimerik peroksikarbamat örneğinin bulunan aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerlerinin literatür değerleriyle uyum içinde olduğu görüldü.

Karakterizasyonu ve kinetik incelemesi yapılan bu polimerik peroksikarbamat başlatıcısı ile çeşitli başlatıcı konsantrasyonlarında, 80 °C da p-metil stirenin düşük dönüşümlü polimerizasyonu gerçekleştirildi.

% Dönüşümlerden polimerizasyon hızları (R_p) ve polimerlerin 30 °C sıcaklıkta benzen çözücüsünde ölçülen intrisik viskozite (η) değerlerinden polimerizasyon derecesi sayı ortalaması (\bar{P}_n) değerleri bulundu.

$R_p^2 - [M]^2 [I]$ değerlerinin grafiğe alınmasıyla elde edilen doğrunun eğiminden K^2 hesaplandı. Deneysel hız sabiti (K) değeri için $2.042 \times 10^{-4} \text{ lt}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ bulundu.

$1/\bar{P}_n - R_p / [M]^2$ çiziminden elde edilen doğrunun ordinatı kesme noktasından monomere zincir transfer sabiti C_M değerinin 1.25×10^{-4} olduğu belirlendi. Düşük $R_p / [M]^2$ değerlerinde başlatıcıya zincir transferi olmadığı ($C_I=0$), ancak çok yüksek $R_p / [M]^2$ değerlerinde monoradikal çizgiden sapmaların başgösterdiği ve bu değerlerde başlatıcıya zincir transferinin olabileceği gözlemlendi.

Deney sonuçları, hazırlanan polimerik peroksikarbamatın etkin bir polimerizasyon başlatıcısı olduğunu, literatürde peroksikarbamatlar için verilen değerlerin aksine hazırlanan polimerik peroksikarbamat başlatıcısına zincir transferinin olmadığını göstermektedir.

TABLO I
PEROKSİKARBAMATIN 80 °C'DE DİOKSANDA İSİSAL BOZUNMASI

Deney No	Reaksiyon Süresi (dk)	Tiyosülfat (ml)	Bozunmayan % Peroksijen	ln(C ₀ /C)
1	0	36.65	100	0.0
2	100	32.05	87.5	0.134
3	200	30.25	83.1	0.1851
4	300	25.05	68.8	0.3737
5	400	22.75	62.5	0.470
6	500	19.15	52.3	0.6491
7	600	18.05	49.2	0.7083
8	750	15.55	42.4	0.8574
9	900	13.65	37.2	0.9876

Başlangıç konsantrasyonu: 1.0×10^{-2} M (mol lt⁻¹)

Tiyosülfat çözeltisi konsantrasyonu: 0.0997 N

Titre edilen örneğin hacmi: 5 ml

$$k = 1.13 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$$

Başlangıç konsantrasyonu: 1.0×10^{-2} M (mol lt⁻¹)

Tiyosülfat çözeltisi konsantrasyonu: 0.0997 N

Titre edilen örneğin hacmi: 5 ml

$$k = 1.13 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$$

TABLO II
PEROKSİKARBAMATIN 90 °C'DE DİOKSANDA ISISAL BOZUNMASI

Deney No	Reaksiyon Süresi (dk)	Tiyosülfat (ml)	Bozunmayan % Peroksijen	ln(Co/C)
1	0	36.65	100	0.0
2	100	26.5	72.3	0.3243
3	200	19.55	53.3	0.6292
4	300	13.65	37.2	0.9888
5	400	10.85	29.6	1.2174
6	450	8.75	23.9	1.4313
7	500	6.20	16.9	1.7778
8	550	5.70	15.6	1.8579
9	600	4.85	13.2	2.0249

Başlangıç konsantrasyonu: 1.0×10^{-2} M (mol lt⁻¹)

Tiyosülfat çözeltisi konsantrasyonu: 0.0997 N

Başlangıç konsantrasyonu: 1.0×10^{-2} M (mol lt⁻¹)

Tiyosülfat çözeltisi konsantrasyonu: 0.0997 N

Titre edilen örneğin hacmi: 5 ml

$$k = 3.40 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$$

TABLO III
PEROKSİKARBAMATIN 100 °C'DE DİOKSANDA İSİSAL BOZUNMASI

Deney No	Reaksiyon Süresi (dk)	Tiyosülfat (ml)	Bozunmayan % Peroksijen	ln(Co/C)
1	0	35.55	100	0.0
2	40	22.95	64.55	0.4377
3	80	13.50	37.97	0.9684
4	120	9.45	26.58	1.3250
5	160	5.70	16.03	1.8307
6	200	3.10	8.72	2.4395

Başlangıç konsantrasyonu: 1.0×10^{-2} M (mol lt⁻¹)

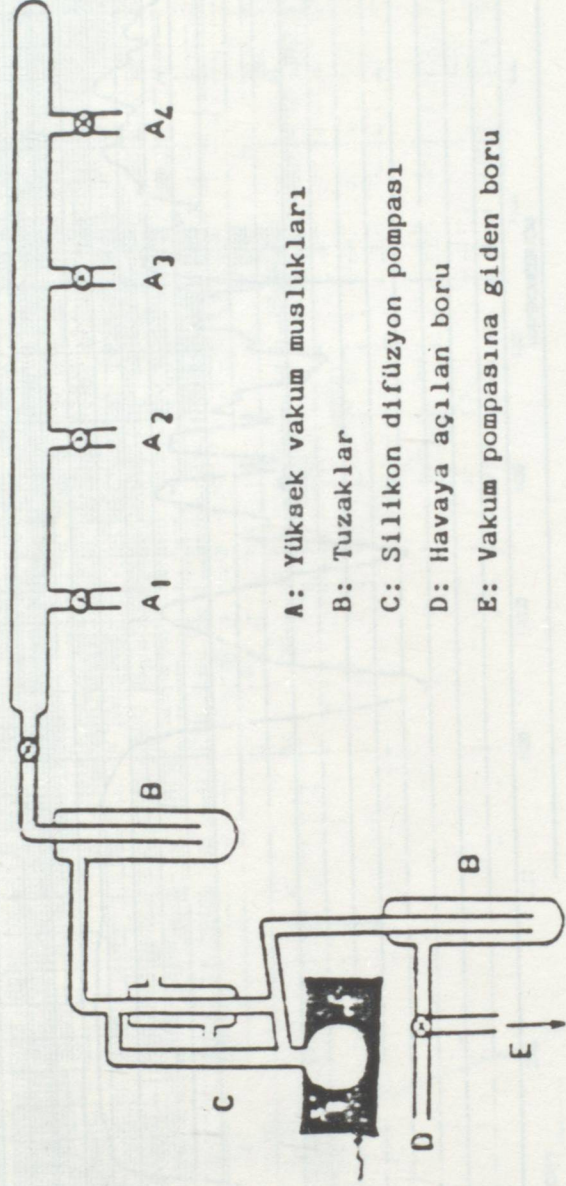
Tiyosülfat çözeltisi konsantrasyonu: 0.0997 N

Titre edilen örneğin hacmi: 5 ml

$$k = 11.95 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$$

TABLO IV
80 °C da Polimerik Peroksikarbamat ile P-Metil Stirenin Polimerizasyon Sonuçları

Deneysel No	Zaman (dakika)	$[I] \times 10^4$ (mol.lit ⁻¹)	$[M]$ (mol.lit ⁻¹)	% Dönüşüm	$R_p \times 10^4$ (mol.lit ⁻¹ .s ⁻¹)	$[\eta]$ (dl.g ⁻¹)	\bar{P}_n	$1/\bar{P}_n \times 10^4$	\bar{M}_n
1	250	2.619	7.5711	7.1784	0.34869	1.9579	3982.241	2.5111	470621.2
2	240	2.946	7.5874	8.5537	0.4328	1.7503	3415.391	2.9279	403630.9
3	150	8.184	7.5257	6.6680	0.53963	1.4998	2764.182	3.6177	326671
4	180	13.200	7.5312	9.4827	0.63975	1.3136	2305.094	4.3382	272416
5	100	26.840	7.4383	7.3465	0.89214	1.1405	1899.426	5.2647	224474.1
6	70	37.100	7.4637	5.5200	0.95762	1.0746	1750.765	5.7118	206905.4
7	60	59.250	7.4975	6.0505	1.2246	1.0487	1693.241	5.9058	200107.2
8	50	62.960	7.5077	5.2869	1.2838	1.0245	1639.915	6.0978	193805.1
9	71	73.760	7.5159	8.1082	1.3868	0.955	1489.419	6.7140	176019.5
10	80	85.010	7.5240	9.7279	1.4766	0.8169	1202.551	8.3156	142117.5



A: Yüksek vakum muslukları

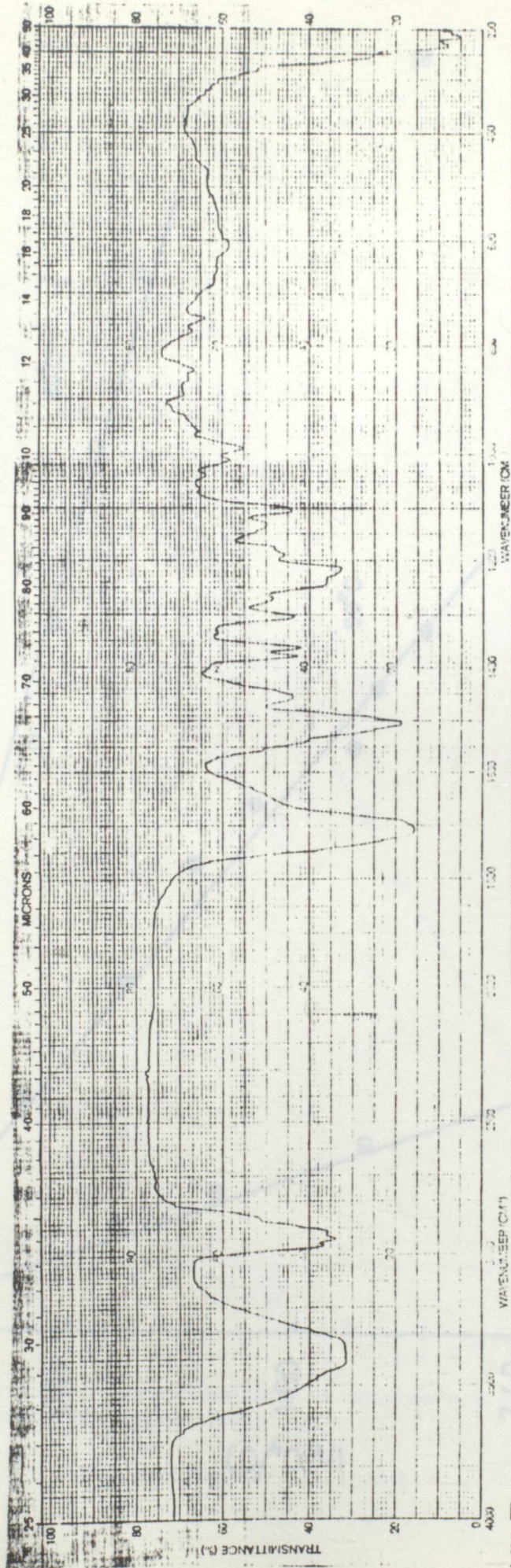
B: Tuzaklar

C: Silikon difüzyon pompası

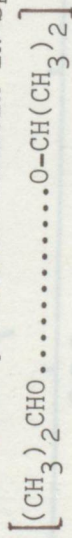
D: Havaya açılan boru

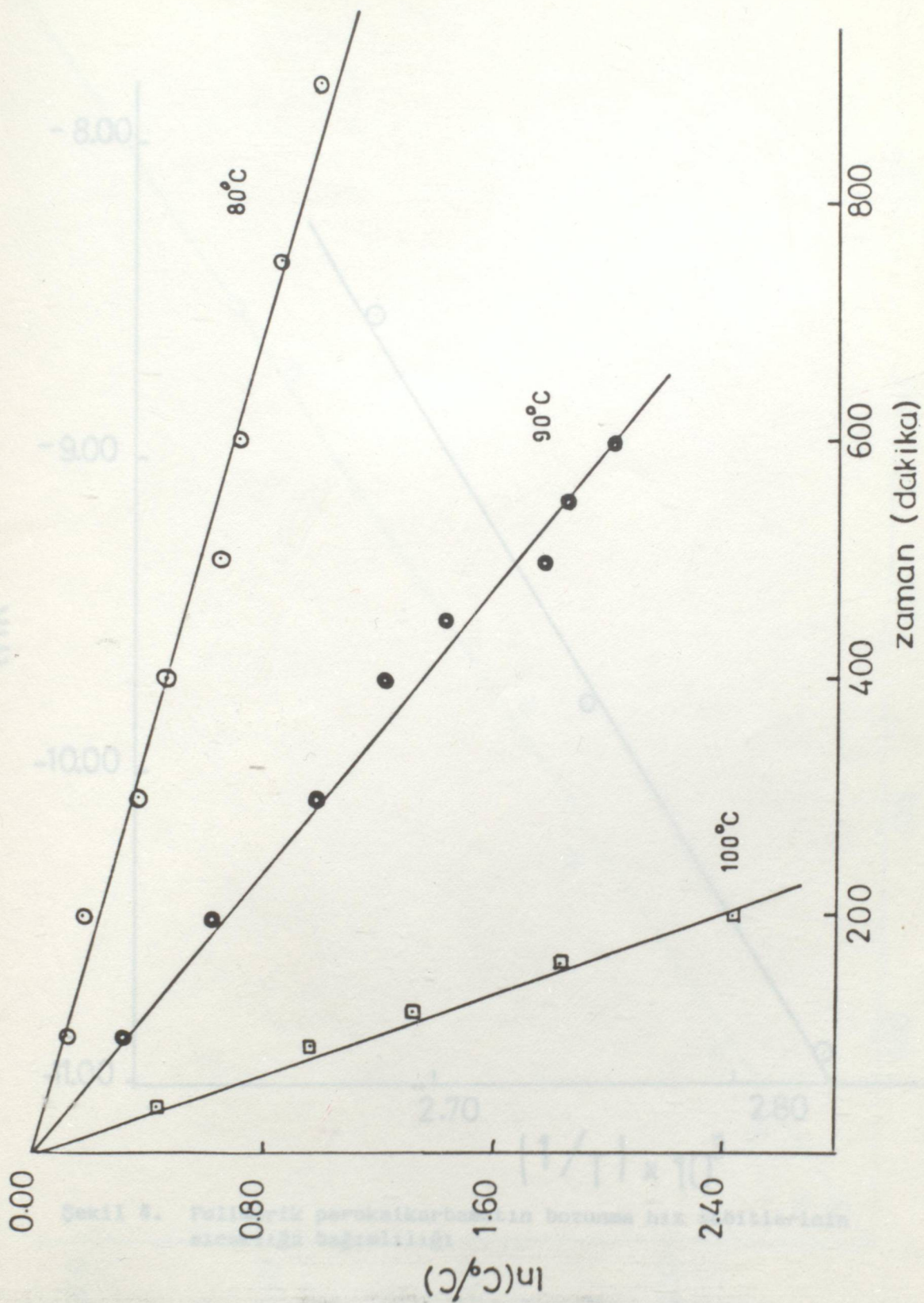
E: Vakum pompasına giden boru

Şekil 1. Yüksek vakum sistemi

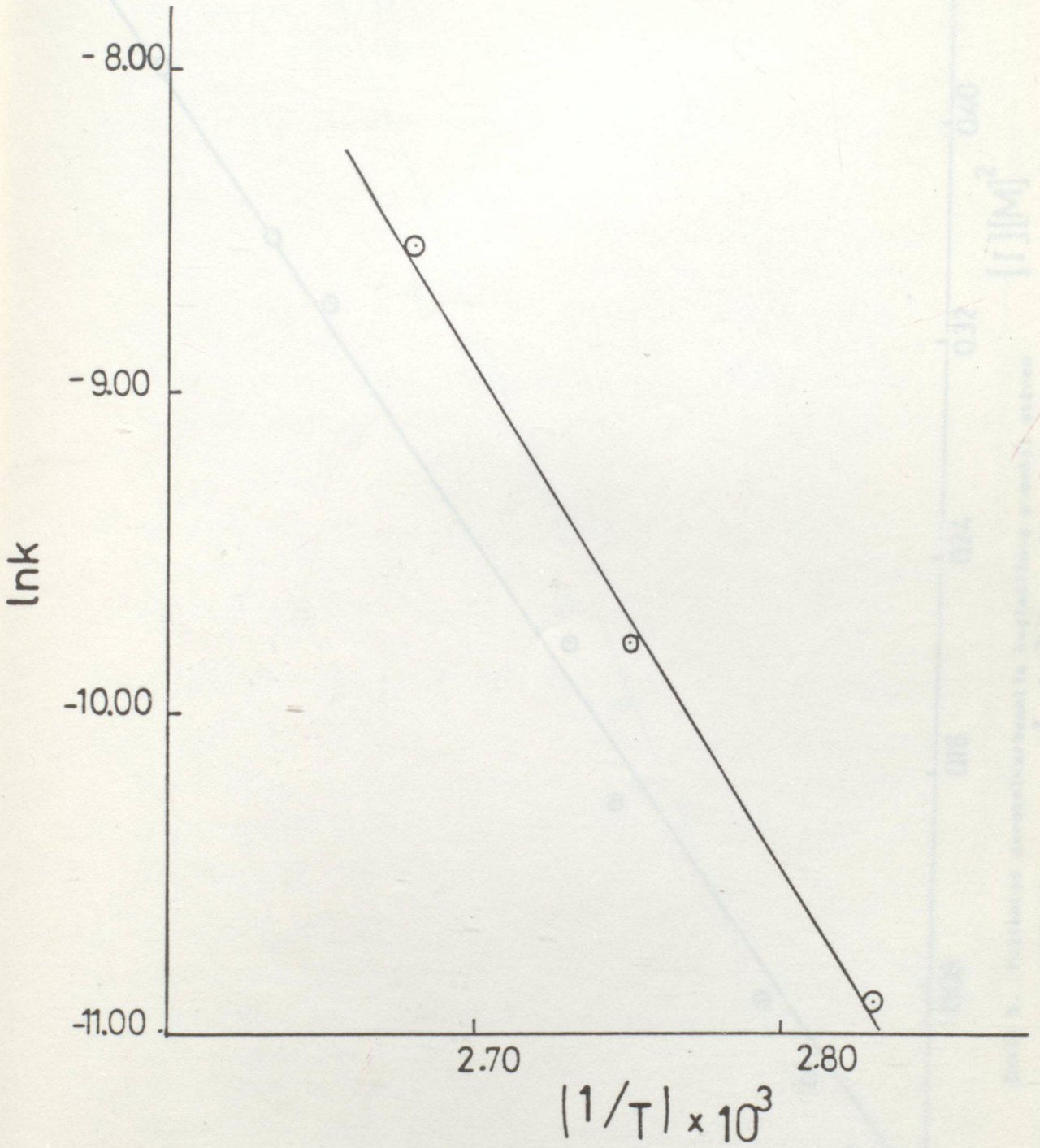


Şekil 2. Polimerik peroksikarbamatın IR-Spektrumu

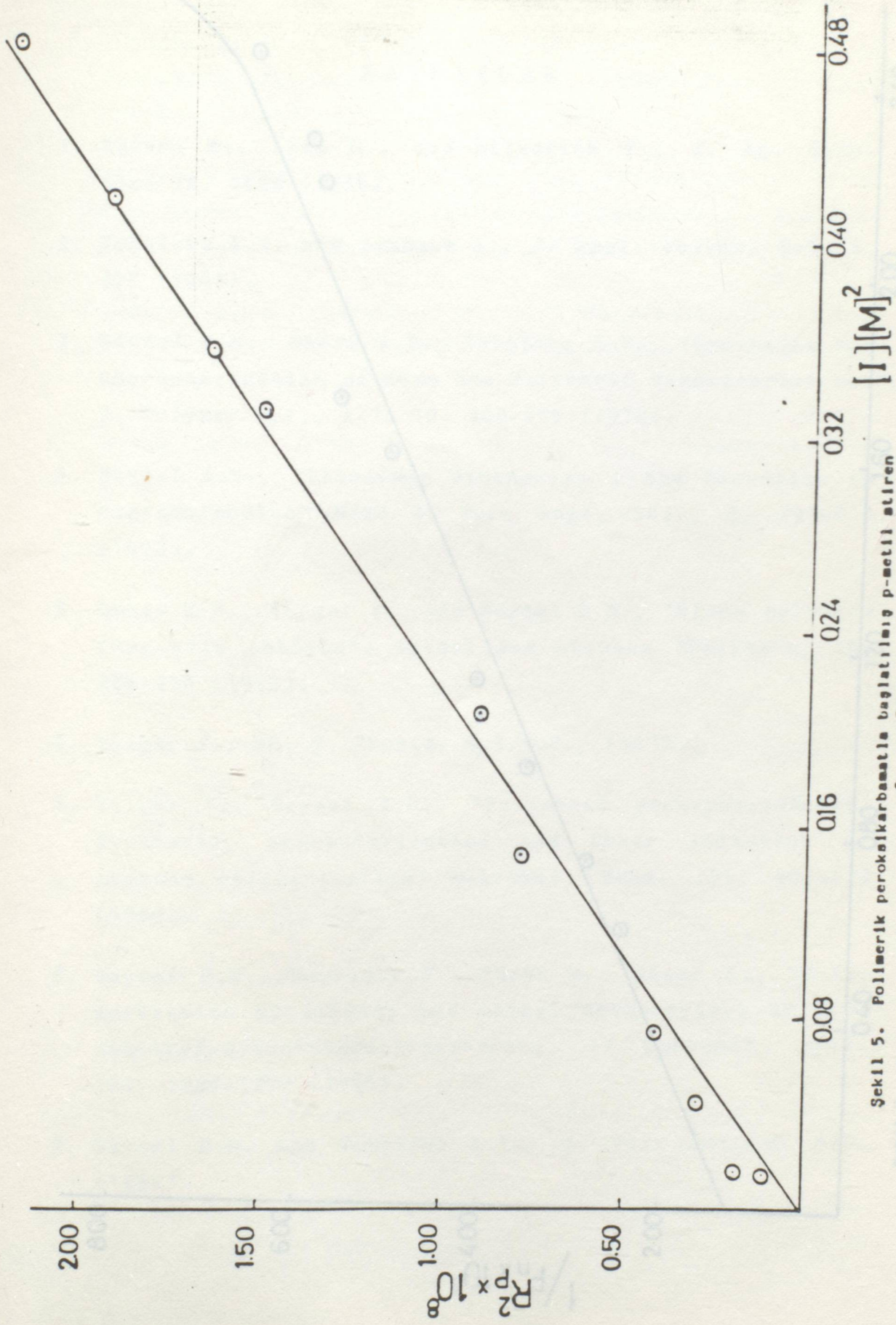




Şekil 3. Polimerik peroksikarbamatın dioksanda ısısal bozunması



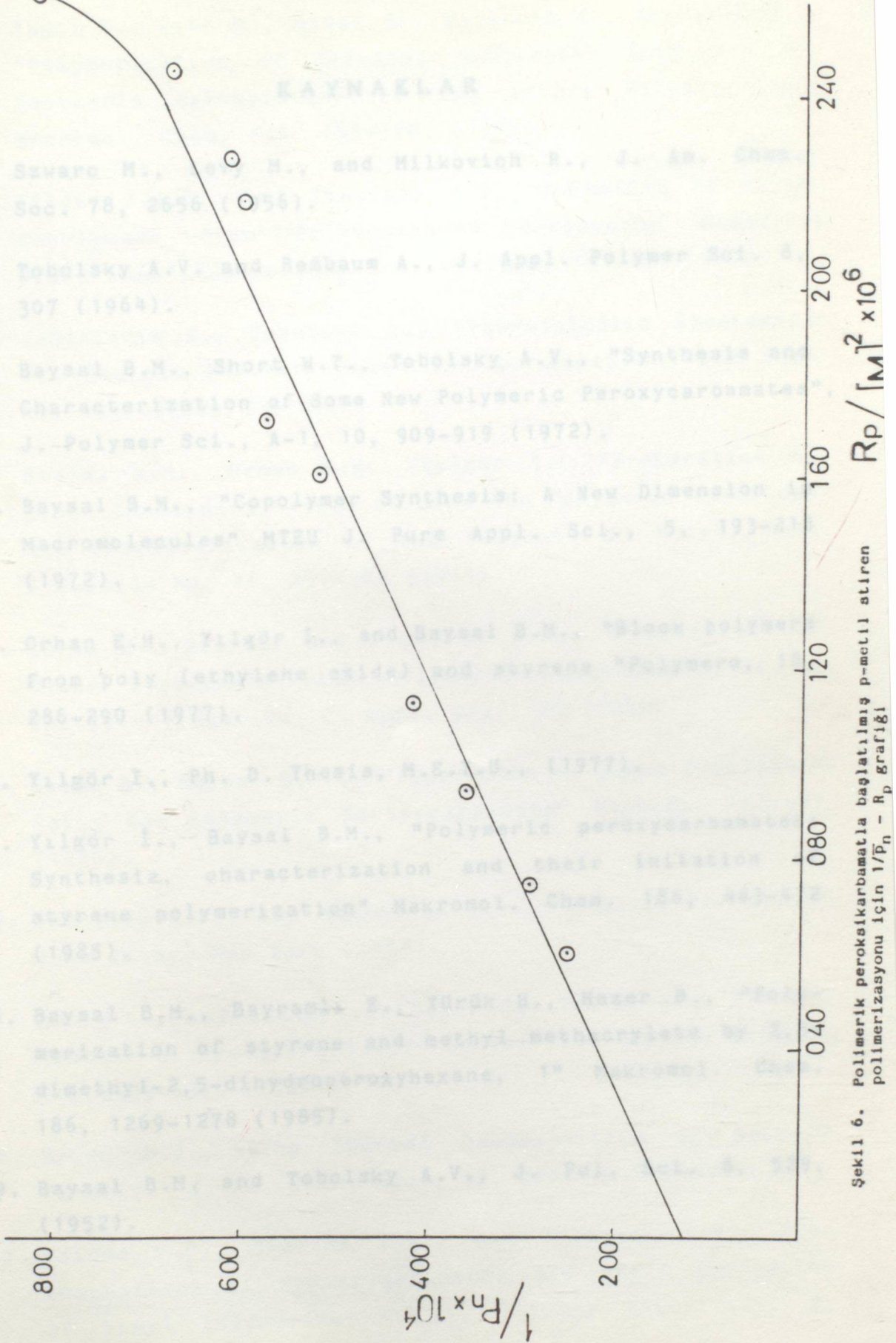
Şekil 4. Polimerik peroksikarbamatın bozunma hız sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığı



Şekil 5. Polimerik peroksikarbamatla başlatılmış p-metil stiren polimerizasyonunun $R_p^2 - [M]^2[I]$ grafiği

KAYNAKLAR

1. Szwarc M., H. M., and Milkovich R., J. Am. Chem. Soc. 78, 2656 (1956).
2. Tobolsky A.V. and Reibbaum A., J. Appl. Polymer Sci. 8, 307 (1964).
3. Bayzal B.M., Shorin M.F., Tobolsky A.V., "Synthesis and Characterization of Some New Polymeric Peroxycarbonates" J. Polymer Sci., A-1, 10, 909-919 (1972).
4. Bayzal B.M., "Copolymer Synthesis: A New Dimension in Macromolecules" MTU J. Pure Appl. Sci., 5, 193-210 (1972).
5. Orhan E.H., Yilgör I., and Bayzal B.M., "Block polymers from poly (acrylate) and styrene" Polymers, 10, 286-299 (1977).
6. Yilgör I., Ph. D. Thesis, M.E. U.S., (1977).
7. Yilgör I., Bayzal B.M., "Polymeric peroxycarbonates: Synthesis, characterization and their initiation of styrene polymerization" Makromol. Chem. 126, 463-470 (1969).
8. Bayzal B.M., Bayraktar Z., Idris H., Hazer P., "Polymerization of styrene and methyl methacrylate by 2,2-dimethyl-2,5-dihydroperoxyhexane, 1" Makromol. Chem. 186, 1269-1278 (1985).
9. Bayzal B.M. and Tobolsky A.V., J. Pol. Sci. 6, 137 (1952).



Şekil 6. Polimerik peroksalikarbamatla bağlatılmış p-metil stiren polimerizasyonu için $1/P_n - R_p$ grafiği

KAYNAKLAR

1. Szwarc M., Levy M., and Milkovich R., J. Am. Chem. Soc. 78, 2656 (1956).
2. Tobolsky A.V. and Rembaum A., J. Appl. Polymer Sci. 8, 307 (1964).
3. Baysal B.M., Short W.T., Tobolsky A.V., "Synthesis and Characterization of Some New Polymeric Peroxycarbamates", J. Polymer Sci., A-1, 10, 909-919 (1972).
4. Baysal B.M., "Copolymer Synthesis: A New Dimension in Macromolecules" MTEU J. Pure Appl. Sci., 5, 193-218 (1972).
5. Orhan E.H., Yilgör İ., and Baysal B.M., "Block polymers from poly (ethylene oxide) and styrene" Polymere, 18, 286-290 (1977).
6. Yilgör İ., Ph. D. Thesis, M.E.T.U., (1977).
7. Yilgör İ., Baysal B.M., "Polymeric peroxycarbamates: Synthesis, characterization and their initiation of styrene polymerization" Makromol. Chem. 186, 463-472 (1985).
8. Baysal B.M., Bayramli E., Yürük H., Hazer B., "Polymerization of styrene and methyl methacrylate by 2,5-dimethyl-2,5-dihydroperoxyhexane, 1" Makromol. Chem. 186, 1269-1278 (1985).
9. Baysal B.M. and Tobolsky A.V., J. Pol. Sci. 8, 529, (1952).

10. Yağcı Y., Acar M., Hizal G., Yıldırım H., Baysal B.M., "Polymerization of n-Butyl Vinyl ether Initiated by Polymeric Peroxycarbamates and Active Polystyrenes" Makromol. Chem. 154, 169-178, (1987).
11. Fildes F.J.T., and Tobolsky A.V. "Formation of Block Copolymers from Polyurethanes Containing Reactive Disulfides", J. Polymer Sci. A-1, 10, 151-161 (1972).
12. Zaganianis E., Tobolsky A., "Thermoplastic Elastomers Via Radical Polymerization I." J. Appl. Polymer Sci, 14, 1997-2002, (1970).
13. Baysal B.M., Orhan E.H., Yılıgör İ., "Preparation of Block Copolymers by Use of Some New Polymeric Peroxides and Characterization of the Product" J. Polym. Sci. Symposium No: 46, 237-249 (1974).
14. Yörük H., Özdemir A.B., Baysal B.M., "Preparation of Block Copolymers with Polymeric Azocarbamate as an Initiator" baskıda, J. Appl. Sci., 29 (1986).
15. Hazer B., Baysal B.M., "Preparation of Block Copolymers Using New Polymeric Peroxycarbamate" baskıda, Polymer (1986).
16. Tobolsky A.V., and Mesrobian R.B., "Organic Peroxides" John Wiley, New York (1954).
17. Dulog L., and Sanner A., "Über den Thermischen Zerfall Tertiar Bishydroperoxide in Benzol" Tetrahedron Letters, 51, 6353-6358 (1966).
18. Brown D.J., "The Thermal Decomposition of Benzoyl Peroxide" J. Am. Chem. Soc., 62, 2657-2659 (1940).
19. Baines F.C., Grezlak J.H., and Tobolsky A.V., "Decomposition of Peroxycarbamates and Their Initiation of Vinyl Polymerization" J. Polymer Sci., A-1, 7, 3297-3312 (1968).

20. Yıldırım H., "Peroksikarbamatların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Isısal Bozunma Reaksiyonlarının Kinetiği", Doktora Tezi, İ.T.Ü. (1984).
21. Baysal B.M., Polimer Kimyası, O.D.T.Ü., Ankara, (1981).
22. Brandrup J., and Immergut E.H. "Polymer Handbook" Wiley Interscience, New York, (1967).
23. David D.J., and Staley H.B., "Analytical Chemistry of Polyurethanes" High Polymer Series XVI, Part III, Interscience, New York, (1969).
24. Mayo F.R., Gregg R.A., Matheson M.S., J. Am. Chem. Soc. 73, 1691, (1951).

EK EN KÜÇÜK KARELER YÖNTEMİ

En küçük kareler yöntemi, deney sonuçları arasında bir analitik ifade bulmak için kullanılır.

Yapılan deneyler sonunda x_1, x_2, \dots, x_i 'e bağlı olarak değişen y_1, y_2, \dots, y_i değerlerinin elde edildiğini düşünelim. Bu değerler arasında doğrusal bir bağıntı varsa, bu doğrunun denklemi;

$$y = b + ax \quad (1)$$

şeklinde yazılabilir.

$$\Sigma y = \Sigma b + a \Sigma x \quad \text{yani} \quad \Sigma y = nb + a \Sigma x$$

(1) denklemini x ile çarpalım

$$xy = bx + ax^2$$

$$\Sigma xy = b \Sigma x + a \Sigma x^2$$

$$\Sigma x / \Sigma y = nb + a \Sigma x$$

$$n / \Sigma xy = b \Sigma x + a \Sigma x^2$$

$$\frac{-\Sigma x \Sigma y}{n \Sigma xy} = \frac{-nb \Sigma x + a(\Sigma x)^2}{n \Sigma xy}$$

$$n \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y = na \Sigma x^2 - a(\Sigma x)^2$$

$$a = \frac{n \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

$$\Sigma x^2 / \Sigma y = nb + a \Sigma x$$

$$- \Sigma x / \Sigma xy = -b \Sigma x + a \Sigma x^2$$

$$\Sigma x^2 \Sigma y - \Sigma xy \Sigma x = nb \Sigma x^2 - b(\Sigma x)^2$$

$$b = \frac{\Sigma x^2 \Sigma y - \Sigma xy \Sigma x}{n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

Ö Z G E Ç M İ Ş

1964 yılında İstanbul'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul'da tamamladım. 1981 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi'ne girdim. 1985 yılında bu fakültenin Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldum. Aynı yıl Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans öğrenimime başladım.

