

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Akrilik asitin ser. rad. çöz.
polim.çöy. zincir trans. etk.

Yüksek Lisans Tezi

Seyfullah Keyf

361
111

kn

T.C.
YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

25000 TL

98

**AKRİLİK ASİTİN SERBEST RADİKAL
ÇÖZELTİ POLİMERİZASYONUNDA
ÇÖZÜCÜNÜN ZİNCİR
TRANSFERİNE ETKİSİ**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİM. MÜH. SEYFULLAH KEYF

İSTANBUL - 1990

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot : R 361
Alındığı Yer : 111
Tarih : Fen Bil. Enstitüsü
Fatura : 25/3/1992
Fiyatı : -
Ayniyat No : 25.000 TL.
Kayıt No : L/1
UDC : 48253
Ek :

*

Y. T. Ü.

KÜTÜPHANE DOK. DAİ. BAŞKANLIĞI

T.C.
YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



AKRİLİK ASİTİN SERBEST RADİKAL
ÇÖZELTİ POLİMERİZASYONUNDA
ÇÖZÜCÜNÜN ZİNCİR
TRANSFERİNE ETKİSİ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)



KİM. MÜH. SEYFULLAH KEYF

İSTANBUL - 1990

AKRİLİK ASİTİN SERBEST RADİKAL ÇÖZELTİ POLİMERİZASYONUNDA
ÇÖZÜCÜNÜN ZİNCİR TRANSFERİNE ETKİSİ

Tez Savunma Tarihi : 15.6.1990

Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Abdülkadir KUYULU

Jüri Üyeleri :

Prof.Dr. Neşet KADIRGAN

Yrd.Doç.Dr. Hüseyin YILDIRIM

TEŞEKKÜR

Tez ile ilgili çalışmalarda değerli yardımlarını gördüğüm bölüm başkanımız Prof.Dr.Salih DİNÇER ve tez yöneticim Prof.Dr.Abdülkadir KUYULU'ya teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında çeşitli aşamalarda destek sağlayan Arş.Gör.Serap KOCABIYIK'a, Arş.Gör. Semra KOŞUCUOĞLU'na, Uzman Nalan ADAŞOĞLU'na ve Kim.Müh. Faruk DEMİREL'e değerli yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada, çözelti polimerizasyonu ile değişik çözücüler kullanılarak poliakrilik asit elde edilmiştir.

Toluen, 1,2 dikloretan, karbon tetraklorür çözücülerini için azot gazı ortamında yapılan denemelerde başlatıcı molar konsantrasyonu, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi aynı tutulmuştur.

Poliakrilik asitin molekül ağırlıklarından yararlanarak monomer ve başlatıcıya zincir transferi olmadığı kabul edilip kullanılan çözücüler için zincir transfer katsayısı hesaplanmıştır. Denemeler sonucunda düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit eldesinde kullanılabilecek en uygun çözücünün karbon tetraklorür olduğu görülmüştür.

ABSTRACT

In this work, polyacrylic acid was produced via solution polymerization using various solvents.

Molar concentration of initiator, speed of agitation and reaction time were taken constants during the experiments in which toluene, carbon tetrachloride and 1,2 dichlorethane were used as solvents. All the experiments were done in nitrogen atmosphere.

Chain transfer coefficients for the above mentioned solvents were determined by using number average degree of polymerization assuming that there was no chain transfer to the monomer and initiator.

Carbon tetrachloride was found to be the best solvent to produce low molecular weight polyacrylic acid.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLO LİSTESİ	VII
ŞEKİL LİSTESİ	IX
1. Giriş	1
2. Polimerler	2
2.1. Genel Bilgi	2
2.2. Tanımlar ve Polimerlerin Sınıflandırılması	2
2.3. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Çeşitleri	7
2.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması	8
2.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması	9
2.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması	10
2.4. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Tayin Yöntemi	10
2.5. Polimerizasyon Teknikleri	13
2.5.1. Kütle Polimerizasyonu	13

2.5.2. Çözelti Polimerizasyonu	14
2.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	15
2.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	15
2.6. Serbest Radikal Polimerizasyonu	16
2.6.1. Başlama	17
2.6.2. Büyüme	18
2.6.3. Sonlanma	19
2.6.4. Zincir Transfer	
Reaksiyonları	20
2.7. Serbest radikal Polimerizasyon	
Kinetiği	23
2.7.1. Zincir Transferi ve Polimerizasyon	
Derecesi	26
2.7.1.1. Kinetik Zincir	
Uzunluğu	26
2.7.1.2. Zincir Transfer Sabitlerinin	
Hesaplanması	28
3. Poliakrilik Asit	31
3.1. Akrilik asitin Polimerizasyonu	32
3.1.1. Akrilik Asitin Çözelti	
Polimerizasyonu	32
3.1.2. Düşük Molekül Ağırlıklı Poliakrilik	
Asit Eldesi	34
3.2. Viskozite	35
3.2.1. Polielektrolitler	36

4. Deney Çalışmaları	37
4.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
4.1.1. Akrilik Asit	37
4.1.2. Toluen	37
4.1.3. 1,2 Dikloreten	37
4.1.4. Karbon Tetraklorür	38
4.1.5. Benzoil Peroksit	38
4.2. Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonun Yapılışı	39
4.3. Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığı Tayini	39
4.4. Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığının Hesaplanması	40
5. Deney Sonuçlarının İncelenmesi ve Değerlendirilmesi	67
KAYNAKLAR	68
EKLER	
EK I. Viskozite Molekül Ağırlığı Tayininde Kullanılan Sabitler	70
EK II. Çözücüye Zincir Transfer Sabitini Hesaplamada Kullanılan Bilgisayar Programı	71
EK III. Bilgisayar Program Sonuçları	73

TABLO LİSTESİ

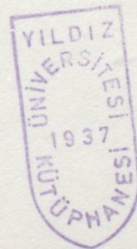
		SAYFA
TABLO 4.5.	40 cc Akrilik Asitin 100, 200, 300, 400 cc'lik Toluen ile Yapmış Olduğu Çözelti Polimerizasyonu İçin Deney Şartları	43
TABLO 4.6.	100 cc'lik Toluen İçin Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	43
TABLO 4.7.	200 cc'lik Toluen İçin Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	44
TABLO 4.8.	300 cc'lik Toluen İçin Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	44
TABLO 4.9.	400 cc'lik Toluen İçin Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	45
TABLO 4.10.	Toluen İçin Zincir Transfer Katsayısı Verileri	45
TABLO 4.11.	40 cc Akrilik Asitin 200, 300, 400, 500 cc'lik 1,2 Dikloreten ile Yapmış Olduğu Çözelti Polimerizasyonu İçin Deney Şartları	51
TABLO 4.12.	200 cc'lik 1,2 Dikloreten İçin Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	51
TABLO 4.13.	300 cc'lik 1,2 Dikloreten İçin Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	52

TABLO 4.14.	400 cc'lik 1,2 Dikloretan için Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	52
TABLO 4.15.	500 cc'lik 1,2 Dikloretan için Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	53
TABLO 4.16.	1,2 Dikloretan için Zincir Transfer Katsayısı Verileri	53
TABLO 4.17.	40 cc Akrilik Asitin 100, 200, 300 cc'lik Karbon Tetraklorür ile Yapmış Olduğu Çözelti Polimerizasyonu için Deney Şartları	59
TABLO 4.18.	100 cc'lik Karbon Tetraklorür için Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	59
TABLO 4.19.	200 cc'lik Karbon Tetraklorür için Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	60
TABLO 4.20.	300 cc'lik Karbon Tetraklorür için Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonuna Ait Deney Sonuçları	60
TABLO 4.21.	Karbon Tetraklorür için Zincir Transfer Katsayısı Verileri	61

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
ŞEKİL 4.2.1. Çözelti Polimerizasyon Reaktörü	41
ŞEKİL 4.3.1. Ubel-Ohde Viskozimetresi	42
ŞEKİL 4.5. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (100 cc Toluen - 40 cc Akrilik Asit)	46
ŞEKİL 4.6. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (200 cc Toluen - 40 cc Akrilik Asit)	47
ŞEKİL 4.7. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (300 cc Toluen - 40 cc Akrilik Asit)	48
ŞEKİL 4.8. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (400 cc Toluen - 40 cc Akrilik Asit)	49
ŞEKİL 4.9. Toluen için Zincir Transfer Eğrisi	50
ŞEKİL 4.10. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (200 cc 1,2 Dikloreten - 40 cc Akrilik Asit)	54
ŞEKİL 4.11. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi (300 cc 1,2 Dikloreten - 40 cc Akrilik Asit) ...	55

ŞEKİL 4.12.	Poliakrilik asit için	
	Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi	
	(400 cc 1,2 Dikloreten - 40 cc Akrilik Asit) ...	56
ŞEKİL 4.13.	Poliakrilik asit için	
	Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi	
	(500 cc 1,2 Dikloreten - 40 cc Akrilik Asit) ...	57
ŞEKİL 4.14.	1,2 Dikloreten için Zincir Transfer Sabiti	
	Eğrisi	58
ŞEKİL 4.15.	Poliakrilik asit için	
	Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi	
	(100 cc Karbon Tetraklorür - 40 cc Akrilik Asit)	62
ŞEKİL 4.16.	Poliakrilik asit için	
	Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi	
	(200 cc Karbon Tetraklorür - 40 cc Akrilik Asit)	63
ŞEKİL 4.17.	Poliakrilik asit için	
	Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi	
	(300 cc Karbon Tetraklorür - 40 cc Akrilik Asit)	64
ŞEKİL 4.18.	Karbon Tetraklorür için Zincir Transfer Sabiti	
	Eğrisi	65
ŞEKİL 4.19.	Toluen, 1,2 Dikloreten, Karbon Tetraklorür için	
	Zincir Transfer Sabiti Eğrileri	66



1.GİRİŞ

2.1. Genel Bilgi

Yüzyılımızda gelişmesini hızla devam ettiren yapay polimerik maddeler çok çeşitli alanlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapılması her geçen gün hızlanmaktadır.

Günümüzde endüstriyel ölçülerde poliakrilik asit ve türevleri gün geçtikçe değer kazanmaktadır. Poliakrilik asit ve türevleri viskozite arttırması, yüzeye kolaylıkla bağlanması, ısıyla yumuşaması, çok iyi parlaklık vermesi, su ve birçok çözücüde kolaylıkla çözünmesi, liflerin çekme mukavemetini arttırması, renkleri koyulaştırması, çok çeşitli kopolimerleri rahatlıkla oluşturması gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca sağlık alanında da ilgili uygulamalarda kullanımı artmaktadır (1).

Düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit, bütün bu uygulama alanlarında istenilen özelliklere bağlı olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit eldesi için değişik çözücülerde denemeler gerçekleştirildi.

Polimerler çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla bir veya çok dizenli bir biçimde bağlanarak oluşturulmuşlardır. Yüksek molekül ağırlıklı birleşiklerdir.

Yapay polimerler çok sayıda tekrarlanan "monomer" denilen basit birimlerden oluşur. Bu basit birimlerin birleşmesiyle oluşan yüksek molekül ağırlıklı moleküllere "polimer" denir. Bu basit yapay polimer olan polietilen örneğinde bu tane

2.POLİMERLER

2.1. Genel Bilgi :

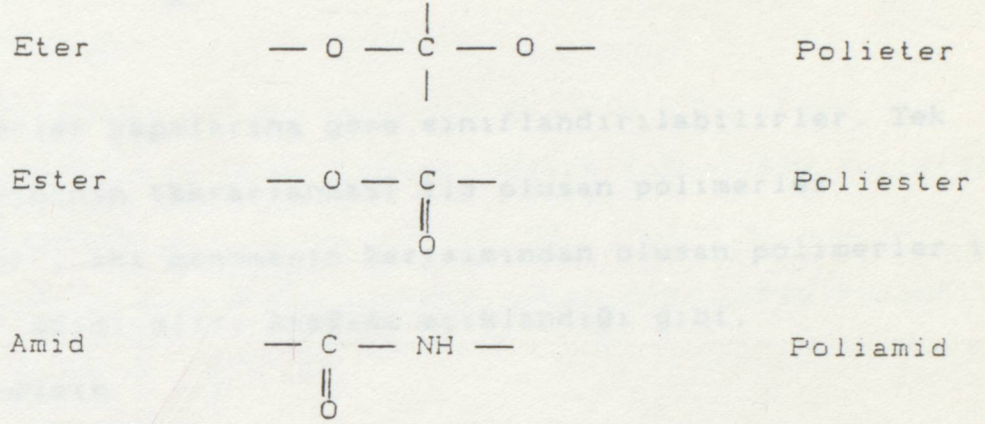
Yapay polimerik maddeler ilk kez bu yüzyılın başlarında elde edilmiştir. Bu yüzyılın ortalarında ise bu tür maddeler çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapıldı (2). Polimerlerin endüstriyel uygulamasında önceleri doğal kauçuk, selüloz, nişasta vb. gibi doğal polimerik maddeler kullanılmıştır. Doğal polimerik maddelerin kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddenin işlenmesindeki güçlükler ve ürünlerin mekaniksel, fiziksel özelliklerinin yetersiz olması gelmektedir. Bu dezavantajlardan dolayı doğal polimerler tarihsel gelişim içinde yerini yenilenmiş doğal polimerlere bırakmışlardır (3). Bugün, dünyamızda metallere daha fazla polimer madde üretilip, tüketilmektedir. 30000 den fazla polimer türü vardır. Bunların büyük çoğunluğunu yapay polimerler oluşturmaktadır (4).

2.2.Tanımlar ve Polimerlerin Sınıflandırılması :

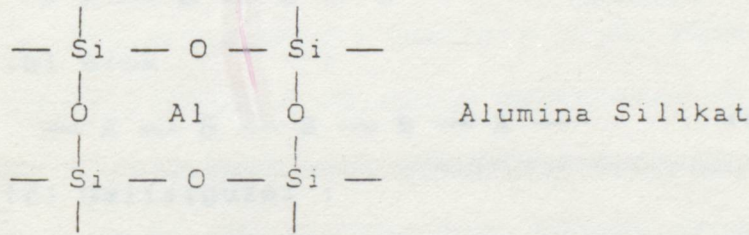
Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla ,az veya çok düzenli bir biçimde,bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Yapay polimerler,çok sayıda tekrarlanan "monomer" denilen basit birimlerden oluşur. Bu basit birimlerin birleşmesiyle oluşan yüksek molekül ağırlıklı moleküllere "polimer" denir. En basit yapay polimer olan polietilen örneğinde bu tanım

adının önüne "poli" sözcüğü konularak türetilir.

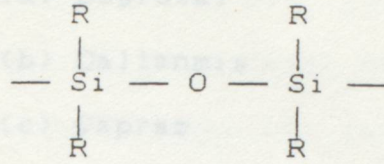


Inorganik polimerlerde ise ana zincirde karbon atomu yerine 4. ve 6. grup elementlerinden Si, Ge, B, P, ve diğerleri homo veya heterozincir yapılar oluşturur.



Inorganik polimerlerde ana zincirdeki bağ enerjisi genellikle organik polimerlerden yüksektir. Örneğin B-O bağı enerjisi 119.3 kcal/mol ve Si-O için 89.3 kcal/mol dür. Bu polimerler yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterirler.

Ana zincirlerinde karbon içermeyen fakat yan zincirlerde karbonlu bileşikler taşıyan polimerler "elemento-organik polimerler" olarak adlandırılır. En çok polisiloksanlar kullanılır.



Polisiloksan (R: Alkil grubu)

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Tek monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerler "homopolimer", iki monomerin karışımından oluşan polimerler ise "kopolimer" adını alır. Aşağıda açıklandığı gibi,

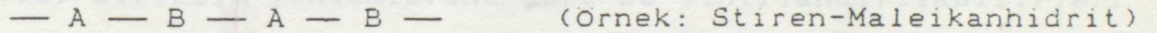
(a) Ardışık :

(b) Blok :

(c) Gelişigüzel :

olabilirler.

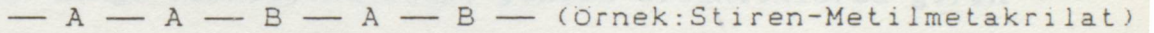
(a) Ardışık :



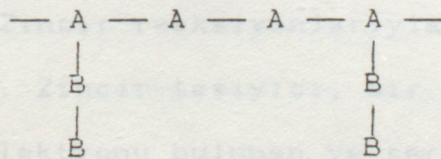
(b) Blok :



(c) Gelişigüzel :



Eğer bir polimerde ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa bu bir "graft" kopolimerdir.



(Örnek: Stiren-Metilmetakrilat)

Homo yada kopolimer olsun polimerler, maddelerin parçalanmasıyla

(a) Doğrusal serbest radikal, bir vinyl monomerin çiftle bağ

(b) Dallanmış serbest radikaller katılır ve yeniden çiftleşmeye

(c) Çapraz bir radikale verir. Çok kısa zamanda çok

bağlı olabilir. molekulu büyümekte olan zincire katılır. Bu

(a) Doğrusal : radikal birbiriyle reaksiyona girer ve

— A — A — A — A — (Örnek:Yüksek Yoğunluklu Polietilen)

(b) Dallanmış: ve ve çözümlere karşı olan etkilerine göre

— A — A — A — A — (Örnek:Alçak Yoğunluklu Polietilen)

|
A

|
A

(c) Çapraz bağlı: derde çözülebilirler.

— A — A — A — A — A — (Örnek:Vulkanize Kauçuk)

|
B

|
B

— A — A — A — A — A — buna göre "amorf" ve "kristalin"

Polimerler birleşim yöntemlerine göre de sınıflandırılabilirler:

A. Kondensasyon Polimerleri : İki yada daha fazla fonksiyonlu gruplar birbiriyle bağlanarak reaksiyon sonunda çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekül ayırırlar. Bu reaksiyon denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir.

B. Zincir (Katılma) polimerleri :

Zincir reaksiyonlarıyla monomer doğrudan polimer molekülüne girer. Zincir taşıyıcı, bir iyon olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, katalizör yada başlatıcı

denilen ve bazı hallerde kararsız olan maddelerin parçalanmasıyla oluşurlar. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikale verir. Çok kısa zamanda çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiriyle reaksiyona girer ve polimer molekülü oluşur (5).

Polimerler ısıya ve çözücülere karşı olan etkilerine göre "termoplastik" veya "termoset" adını alır.

Termoplastikler doğrusal yapıda, tekrar eritilip eski haline dönüşebilir ve çözücülerde çözülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, çözünmez ve tekrar şekil verilemezler.

Polimerler fiziksel durumlarına göre "amorf" ve "kristalin" adını alır. Amorf polimerlerde polimer zinciri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristal polimerlerde polimer zinciri bir düzen içersinde bağlanmıştır. Amorf ve kristalin yapı beraber bulunabilir.

Ayrıca polimer içindeki ısı hareketleri durmussa yapı cam gibi kırılğan hal alır, buna " camsı polimer " denir (3).

2.3. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Çesitleri :

Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojendir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle ,polimerlerde ortalama molekül ağırlığı

söz konusudur.

Bir polimerin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığını vermez. En önemli molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir (2).

2.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması:

Molekül ağırlığı sayı ortalaması ($\bar{M}_n$), fonksiyonel grup analizi ve kaynama noktası yükselmesi (ebülyoskopi), donma noktası alçalması (kriyoskopi), osmotik basınç (osmometri), buhar basıncı gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. $\bar{M}_n$ bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam w ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına bölmeyle bulunur. Buna göre molekül ağırlığı sayı ortalaması,

$$\bar{M}_n = w / \sum N_i = \sum N_i M_i / \sum N_i = \sum w_i / \sum (w_i / M_i)$$

formülüyle hesaplanır. Burada $i=1$ ile $i=\infty$ arasında değer alır. N_i ise ağırlığı M_i olan moleküllerin sayısını verir. i merlerin mol kesrini (veya sayı kesrini) X_i ile gösterirsek, molekül ağırlığı sayı ortalaması

$$\bar{M}_n = \sum X_i M_i$$

şeklinde formüle edilebilir (2).

Molekül ağırlığı sayı ortalaması birim polimer kütlesinde bulunan moleküllerin toplam sayısını verir ve düşük molekül ağırlıklı türlerin ağırlık fraksiyonlarındaki değişmelere oldukça

duyarlıdır (6).

2.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması :

Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ($\bar{M}_w$), ışık saçılması, ultrasantrifüj ve sedimantasyon gibi dağılımda büyük molekülleri taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilebilir.

Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} = \frac{\sum C_i M_i}{C} = \frac{\sum N_i (M_i)^2}{\sum N_i M_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

bağıntılarıyla verilir. Burada C_i ve w_i sırasıyla M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonunu ve ağırlık kesrini, C ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonunu (birim hacimde gram olarak) gösterir. Aşağıdaki bağıntılar yazılabilir (2).

$$w_i = C_i / C$$

$$C_i = N_i M_i$$

$$C = \sum C_i = \sum N_i M_i$$

Polimerin viskozite özelliği korelasyonunda $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ göre daha kullanışlıdır (7). Daha yüksek ortalamalar için ortalama molekül ağırlığı

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i (M_i)^3}{\sum N_i (M_i)^2} = \frac{\sum w_i (M_i)^2}{\sum w_i M_i}$$

$\bar{M}_{(x+1)} = \sum N_i (M_i)^{x+1} / \sum N_i (M_i)^x = \sum w_i (M_i)^{x+1} / \sum w_i (M_i)^x$ olarak tanımlanır (7). Ağırlık ve sayı ortalaması arasındaki fark önemlidir. $\bar{M}_w$, monodispers dışında $\bar{M}_n$ 'den daha büyüktür (5).

2.3.3. Molekül Ağırlığı Viskosite Ortalaması:

Molekül ağırlığı viskozite ortalaması ($\bar{M}_v$) viskozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntıyla tanımlanır.

$$\bar{M}_v = [\sum w_i (M_i)^a]^{1/a} = [\sum N_i (M_i)^{a+1} / \sum N_i M_i]^{1/a}$$

Burada a, bir sabiti gösterir. Molekül ağırlığı viskozite ortalamasıyla ağırlık ortalaması, a=1 için birbirine eşittir. Çoğu polimerler için viskozite ortalaması, ağırlık ortalamasından % 10-20 aşağıdadır.

2.3.1 Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Yöntemi :

Polimer çözeltisinin viskozitesi esasında polimer moleküllerinin boyutundaki genişlemenin bir ölçüsüdür. Lineer polimerlerin molekül ağırlığı ile çözelti viskozitesi arasında deneysel bir bağıntı geliştirilmiştir. Viskozite ölçme işlemi basit ve viskozite-molekül ağırlığı bağıntısının kullanıma uygun olması, polimerin molekül ağırlığı tayininde çok önemlidir (5).

Bir sıvının viskozitesi onun akışa karşı olan direncinin göstergesidir. Polimer biliminde önemli olan, bir çözeltinin veya çözücünün mutlak viskozitesi değil çözülen polimer miktarı ile viskozitenin artışıdır. Bu nedenle kullanılan ifade relatif

viskozitedir ve çözelti viskozitesi (η_{sp})'in çözücü viskozitesine (η_0) oranı olarak tanımlanır, boyutsuzdur.

$$\eta_r = \frac{\eta_{sp}}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

Burada, t , polimer çözeltisinin tayin edilen bir hacmi için, t_0 ise solvent için bulunan akış zamanıdır.

Viskozite artışının bir diğer ölçümü, spesifik viskozite ile yapılır. Bu büyüklükler de boyutsuzdur.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta_{sp} - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Viskozimetrede kullanılan önemli iki parametre η_{sp}/c ile gösterilen indirgenmiş viskozite (η_{red}) ve $\ln(\eta_r/c)$ ile tanımlanan doğal (η_{ln}) viskozitedir. Bir polimer çözeltisinin relatif viskozitesi konsantrasyona bağlı olduğundan, en kullanışlı viskozite değeri η_{sp}/c veya $\ln(\eta_r/c)$ değerlerinin herhangi birinin sıfır konsantrasyona ekstrapolasyonu ile sınırlanan değerdir. Bu büyüklük, gerçek viskozite sayısı $[\eta]$ olarak tanımlanmıştır.

$[\eta]$, $c=0$ ekstrapolasyonu nedeniyle konsantrasyondan bağımsızdır, fakat kullanılan solventin bir fonksiyonudur (3).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp} - \eta_0}{\eta_0 c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right)$$

$[\eta]$ nın birimi relatif viskozite boyutsuz olduğundan c 'nin bağılıdır. $[\eta]$ dl/g olarak tanımlanır.

Seyreltilmiş çözelti viskozitesi genellikle Oswald-Fenske veya Ubbelohde tip kapiler viskozimetrelerde ölçülür. Ubbelohde tipinde ölçüm, viskozimetredeki çözelti miktarından bağımsız olması nedeniyle diğerine göre daha üstündür. Bir seri konsantrasyon ölçümü birbirini izleyen seyreltmeler yoluyla kolaylıkla yapılabilir.

Viskozite ölçümünde yüksek doğruluk için en az $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ayarlanmış sabit temperatürlü banyo içinde yapılmalıdır. Akış zamanı, gözlenen data için düzeltme ihtiyacını çok küçültmek amacıyla uzun tutulur. $c=0$ ekstrapolasyonunda doğruluk için, çözelti konsantrasyonu relatif viskoziteyi 1.1-1.5 arasında verecek şekilde sınırlandırılır (5). Gerçek viskozite Mark-Houwink bağıntısından hesaplanır,

$$[\eta] = K (M)^a$$

Gerçek viskoziteyi veren bu bağıntıdan polimerlerin molekül ağırlığı bulunur.

$$M = [[\eta] / K]^{1/a}$$

Hesaplamada kullanılan K ve a sabitleri polimer cinsine, yapısına, çalışma sıcaklığına ve çözücü cinsine bağlı olarak değişmektedir (7).

2.5. Polimerizasyon Prosesleri :

Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir. Polimerizasyon reaksiyonlarında ortaya çıkan bu ısı, polimer üretiminde önemli problemlere neden olur. Özellikle zincir polimerizasyonunda, çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıkıldığı için, ortam viskozitesi hızla artar. Polimerlerin ısı iletkenliğinin düşük olması nedeniyle ısı transferi ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Bu nedenle polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır. Her polimerizasyon reaksiyonunun mekanizması farklı olduğu için, başlama sıcaklığı, reaksiyon hızı, viskozite artışı, vb. değişkenler dikkate alınarak uygun polimerizasyon prosesleri seçilmelidir.

Polimerizasyon proseslerini başlıca dört gruba ayırabiliriz

- (a) Kütle Polimerizasyonu
- (b) Çözelti Polimerizasyonu
- (c) Süspansiyon Polimerizasyonu
- (d) Emülsiyon Polimerizasyonu

2.5.1. Kütle Polimerizasyonu :

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilebilir. Kütle polimerizasyonunun özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Ayrıca, diğer proseslere göre oldukça ekonomiktir.

Kütle polimerizasyonunun en önemli sorunu ortaya çıkan ısıнын ortamdan kolay uzaklaştırılamaması nedeniyle sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu nedenle radikal polimerizasyonunda ortaya ısı çıkar ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin oldukça hızlı oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır.

2.5.2. Çözelti Polimerizasyonu :

Bu tür polimerizasyon, kütle polimerizasyonunda ortaya çıkan ısıнын kontrolünü kolaylaştıran bir yaklaşımdır. Polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde gerçekleştirilir. Monomerin kendisi de çoğu kez seyreltici gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Polimerizasyon gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir (3).

Bu tür polimerizasyonun en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalmasıdır. Dolayısıyla ısı kontrolü kolay olduğu için çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi de kolaylaşır ve polimerleşmeyle açığa çıkan ısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Fakat kullanılan çözücü, polimerik radikalle transfere giriyorsa ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden sakınca ortaya çıkar. O halde çözücüyü seçerken zincir transfer sabitinin küçük olmasına dikkat edilmelidir (4). Bu yaklaşımla ölü polimerlere radikal transferiyle oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jellenme

önlenebilmektedir. Elde edilecek polimerin çözelti şeklinde kullanılması daha uygundur. Çünkü, bir polimerden solventin ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme yatırım maliyetlerini arttırmaktadır (3).

2.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu :

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer uygun bir dağıtma ortamında damlacıklar haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıkları içinde çözünmüştür. Ortam devamlı olarak karıştırılarak damlacıkların sürekliliği sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen, damlacıkların devamlılığını arttıran ve tane boyunu ayarlayan maddelerle ortamın kararlılığı desteklenir.

Süspansiyon polimerizasyonunda reaksiyon hızı kütle polimerizasyonuna göre daha hızlıdır. Sonlanma ve zincir transferi yavaş olduğundan, daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşılır (3).

2.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu :

Emülsiyon polimerizasyonu sulu ortamda yürütülür ama monomerin suda çözülmemesi gerekir. Başlatıcı suda çözünür ve uygun sıcaklıkta polimerizasyonu başlatacak radikalleri oluşturur.

Monomer ve daha sonra oluşacak polimer partiküllerin kararlı zerreciklerini oluşturmak üzere ajanlar kullanılır. Bu ajanlar yüzey aktif maddelerdir. Yüzey aktif maddelerin bir ucu suyu sever diğer ucu suyu sevmez dolayısıyla suyu sevmeyen

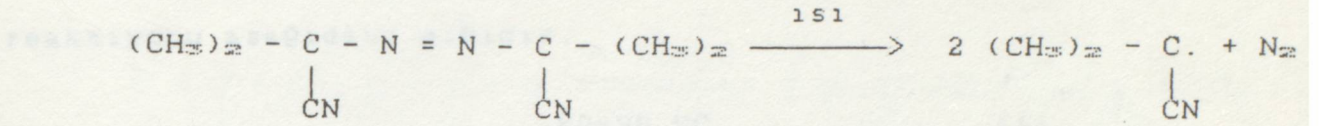
tarafın uçları monomer tarafına, suyu seven tarafın uçları ise su tarafına doğru yönelirler. Böylece, monomer-su arasındaki ara yüzeylere yerleşen yüzey aktif maddeler, zerreciklerin birbiriyle birleşmesini engeller ve kararlı yapı oluştururlar. Ayrıca polimerizasyonun yürüyeceği miselleri oluştururlar. Miseller küresel veya çubuk şeklinde yapılardır. Misel içindeki monomerlerin sayısını arttırmak ve polimerleşmesini sağlamak için ortam, sürekli karıştırılarak gerekli ısı ve kütle transferi sağlanır. Ortamın ısıtılmasıyla sulu fazda oluşan radikaller monomer taşıyan miseller içine difüze olur ve polimerleşmeyi başlatırlar (3).

2.6. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği :

Zincir polimerizasyonun özelliği, pekçok doymamış monomer molekülünün ilavesiyle oluşan aktif merkezi göstermesidir. Aktif merkezin deneysel olarak tespit edilmiş türü üç tanedir. Bunlar katyon, anyon ve serbest radikaldir. Aktif merkez oluşturan doymamış monomerin π bağı açılarak yeni monomere bağlanır, böylece yeni aktif merkez oluşur. Oluşan her yeni aktif merkez bir öncekinden bir fazla monomer birimini taşır, tepkime böylece devam eder.

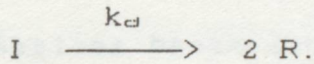
Radikal zincir polimerizasyonunda monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterindedir (4). Bir çok organik reaksiyon bu "serbest radikal" denilen çiftleşmemiş elektron içeren ara ürünler üzerinden yürür. Bunlar ısınlandırma, ısı etkisi yada bir başlatıcının bozunması gibi farklı yollardan

oluşturulabilir. 2,2 - azobisisobutironitril başlatıcının bozunmasıyla radikal oluşturması aşağıdaki gibidir (5).



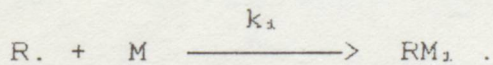
2.6.1. Başlama :

Serbest radikaller doymamış monomerlerin bulunduğu bir ortamda üretilirse, radikal doymamış monomerin çifte bağıyla reaksiyona girer ve yeni bir radikal oluşur. Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinden oluşan radikal R. ile gösterilirse,



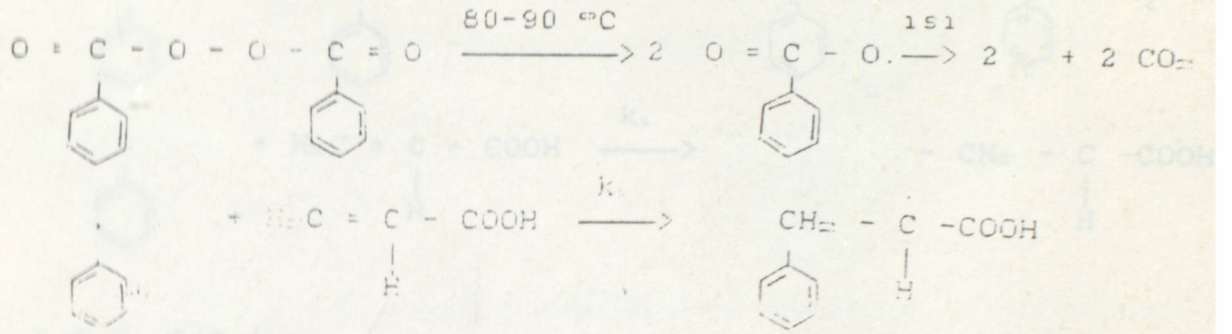
reaksiyonu, başlatıcının ayrışması ile bir çift radikalın oluştuğunu gösterir. Burada k_d , ayrışma hız sabitidir.

Başlama reaksiyonu, R. radikaline ilk doymamış monomer molekülünün katılması ile,



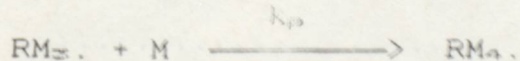
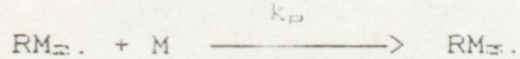
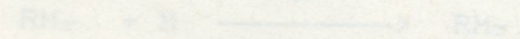
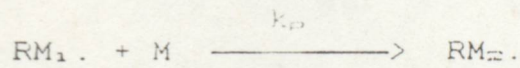
Zincir başlatıcı $\text{M}_1 \cdot$ radikalinin oluşmasını sağlar. Burada k_i , başlama basamağının hız sabitidir (2).

Benzoil peroksit örneğinde akrilik asit'in başlama reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

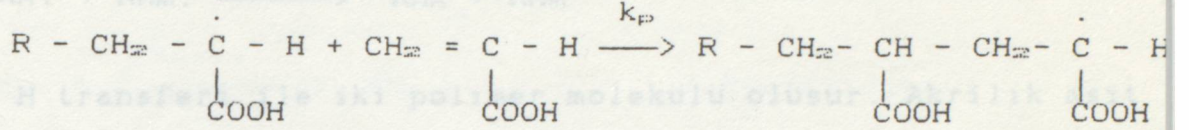


2.6.2. Çoğalma :

Başlama basamağında oluşan zincir radikali doymamış monomer moleküllerinin katılmasıyla büyür. Çoğalma reaksiyonlarında yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirlerin büyümesi,



Akrilik asit'in çoğalma reaksiyonu şöyledir.



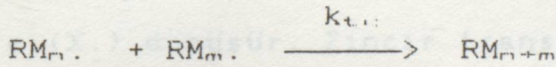
Burada k_p , çoğalma reaksiyonu hız sabitidir. Çok hızlı bir reaksiyondur (2).

2.6.3. Sonlanma :

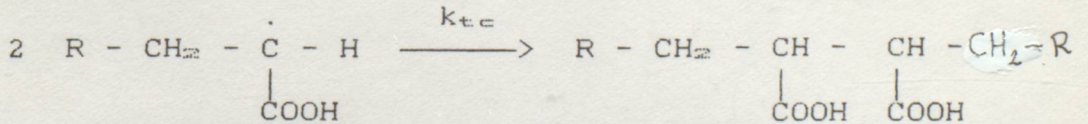
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikaller birbiriyle reaksiyon vererek elektron-çiftli bir kovalent bağ oluşturlar, böylece radikal aktifliğin kaybetme yönünde eğilim gösterir. Sonlanma, radikaller arasındaki bir reaksiyonla radikal merkezlerinin birbirlerini yok etmesi biçiminde belirir (2).

Sonlanma iki türlü olabilir.

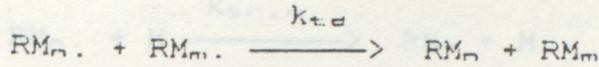
2.6.3.1. Birleşme ile Sonlanma :



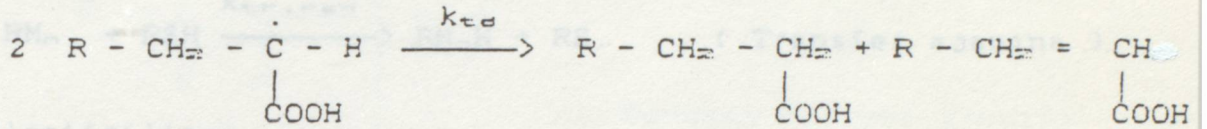
İki radikalın birbirine katılmasıdır. Akrilik asit için reaksiyon şöyledir.



2.6.3.2. Orantısız Sonlanma



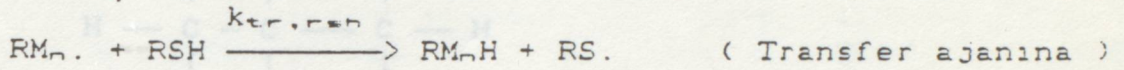
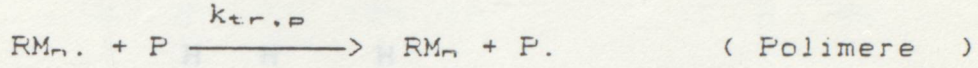
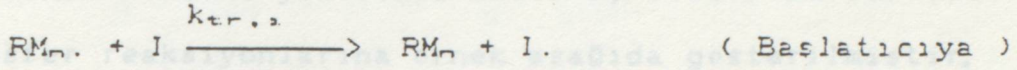
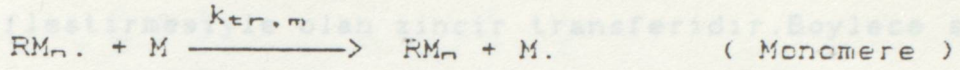
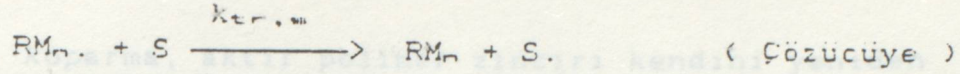
Burada H transferi ile iki polimer molekülü oluşur. Akrilik asit için reaksiyon şöyledir.



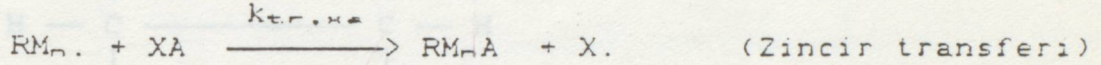
2.6.4. Zincir Transfer Reaksiyonları :

Birçok polimerizasyon sisteminde, elde edilen polimer zincirinin uzunluğu (polimerin molekül ağırlığı) teorik olarak hesaplanan değerden daha küçük olduğu görülmüştür (5).

Büyüme zincirleri, zincir transfer reaksiyonlarıyla sonlandırılırlar. Büyüyen aktif merkez çözücüye, baslatıcıya, monomere, zincir transfer ajanına, diğer bir zincire veya kendi zincirine aktifliğini aktarır. Büyüyen aktif merkez ölü polimer zincirine, aktifliğini yenileyen zincire, yeni bir serbest radikale (X.) dönüşür. Zincir transfer ajanları üretmiş oldukları serbest radikalın aktivitesine göre değıştiriciler, yavaşlatıcılar, engelleyiciler adını alırlar. zincir transferiyle ilgili reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir.

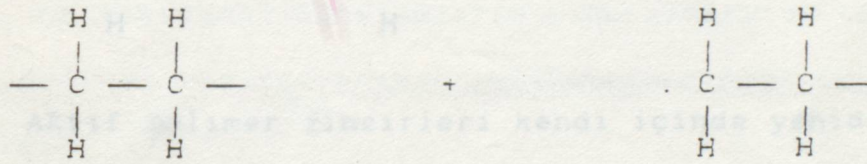


Genelleştirilirse,



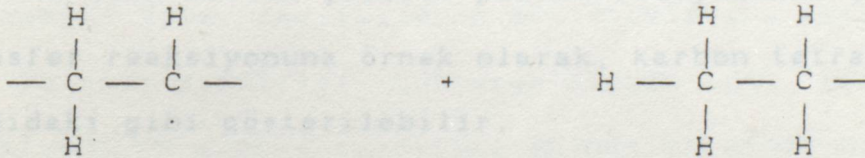
Bu zincir transferlerinde aktif merkez değişmeden kalır.

Ölü bir polimer zinciriyle aktif bir polimer zinciri arasındaki zincir transferi, ölü polimer zincirinde yeni bir aktif merkez oluşmasını sağlar. Bu tür zincir transferi aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Ölü Polimer Zinciri

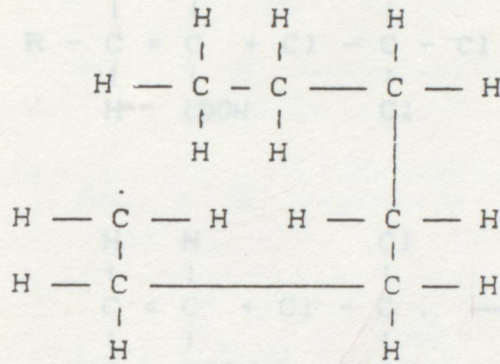
Aktif Polimer Zinciri



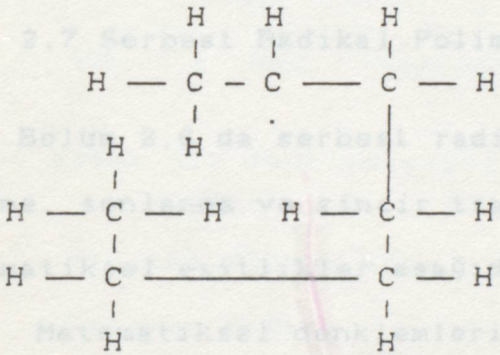
Yeni Aktif Polimer Zinciri

Yeni Ölü Polimer Zinciri

Geri koparma, aktif polimer zinciri kendini yeniden aktifleştirmesiyle olan zincir transferidir. Böylece son zincirin yakınında kendini yenilemiş aktif uç oluşur. Bu tür zincir transfer reaksiyonlarına örnek aşağıda gösterilmiştir.



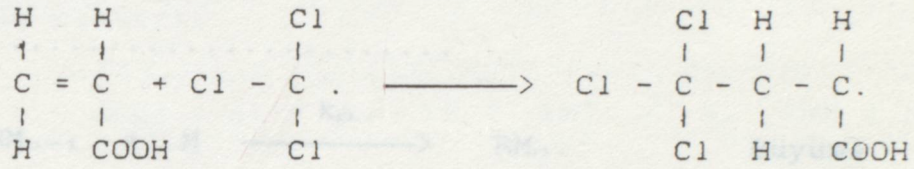
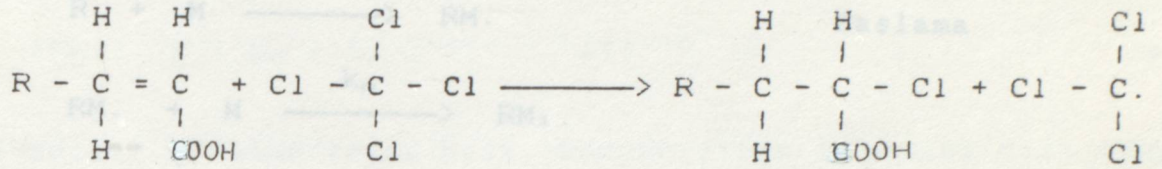
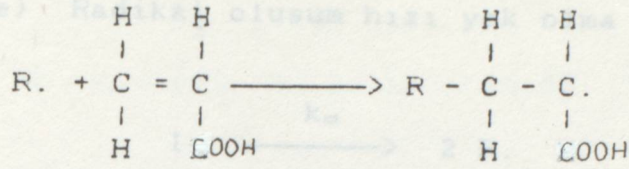
Büyüyen Polimer Zinciri



Kendini Yenileyen Aktif Polimer Zinciri

Aktif polimer zincirleri kendi içinde yeniden aktif merkez uç oluşturabilir, ölü polimer zincirlerine aktifliğini iletebilir veya aktif polimer zinciriyle birleşerek sonlanabilirler (8).

Akrilik asitin çözelti polimerizasyonunda çözücüyü zincir transfer reaksiyonuna örnek olarak, karbon tetraklorür için aşağıdaki gibi gösterilebilir.



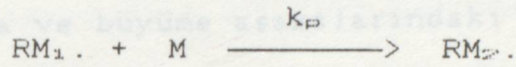
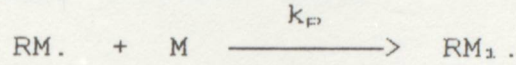
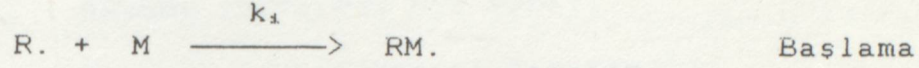
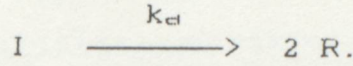
2.7 Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği :

Bölüm 2.6 da serbest radikal polimerizasyonunun başlama, büyüme, sonlanma ve zincir transfer reaksiyonları için matematiksel eşitlikler aşağıdaki gibi genelleştirilebilir.

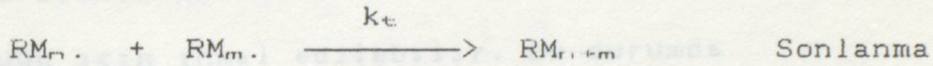
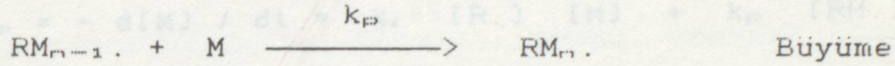
Matematiksel denklemlerin çıkarılması şu kabullere dayanır:

- Polimer radikallerinin aktivitesi zincir uzunluğuna bağlı değildir.
- Aktif zincirlerin oluşma hızları bitiş hızlarına eşittir.
- Zincir transferi ile oluşan yeni radikallerin aktiviteleri, sistemdeki diğer radikallerin aktivitelerine eşittir.
- Polimer zincirleri çok uzun olduğu için, baslatma 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 (2).



.....



Her aşama hız denklemlerini yazarsak

$$\text{Radikal oluşum hızı} \quad R_d = 2 k_d [I] \quad (1)$$

$$\text{Başlama hızı} \quad R_i = k_i [R.] [M] \quad (2)$$

$$\text{Büyüme hızı} \quad R_p = k_p [RM.] [M] \quad (3)$$

$$\text{Sonlanma hızı} \quad R_t = 2 (k_{te} + k_{td}) [RM.]^2 \quad (4)$$

$$\text{Zincir transfer hızı} \quad R_{tr} = k_{tr, XA} [RM.] [XA] \quad (5)$$

Yapılan kabuller neticesinde

$$- d[R.] / dt = 2 k_d [I] - k_i [R.] [M] = 0 \quad (6)$$

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

$$- d[RM.] / dt = k_i [R.] [M] - 2 k_t [RM.]^2 = 0 \quad (7)$$

yukarıda $R_i = R_t$, sonuçta $R_d = R_i = R_t$ olduğundan

$$2 k_d [I] = 2 k_t [RM.]^2 \quad (8)$$

(8) denkleminde $[RM.]$ çekildiğinde

$$[RM.] = (k_d / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (9)$$

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

$$R_p = - d[M] / dt = k_i [R.] [M] + k_p [RM.] [M] \quad (10)$$

Başlama aşamasında monomer kullanımı büyüme aşaması yanında çok az olduğu için ihmal edilebilir. Bu durumda

$$R_p = - d[M] / dt = k_p [RM.] [M] \quad (11)$$

elde edilir. $[RM.]$ değeri denklem (11) da yerine konursa

$$R_p = k_p (k_d / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (12)$$

$$K_p = k_p (k_d / k_t)^{1/2} \quad (13)$$

yazılırsa polimerleşme hızı

$$R_p = K_p [I]^{1/2} [M] \quad (14)$$

başlatıcı etkinliği f de hesaba katılırsa

$$- d[M] / dt = R_p = k_p (f k_d / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (15)$$

yukarıdaki ifadelerde :

k_d : Başlatıcının bozunma hız sabiti

f : Başlatıcının etkinlik sabiti

k_p : Büyüme reaksiyon hız sabiti

k_t : Bitirme reaksiyonları hız sabiti

denklem (15)' e göre reaksiyon hızı monomere göre birinci, başlatıcıya göre 0.5 inci mertebededir (5).

Polimerizasyon deneyleri başlangıçta saptanan herhangi bir başlatıcı kontrasyonu ile yapılır. Yüksek dönüşme yüzdelerine ilerlediğinde başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonuna göre, pek az değişikliğe uğrayacağı için denklem (14) integre edilerek

$$\text{Log} ([M]_0 / [M]) = K_p [I]^{1/2} t / 2.303 \quad (16)$$

$[M]_0$ = Başlangıç monomer konsantrasyonu

$[M]$ = Reaksiyon sonundaki monomer konsantrasyonu

Denklemini elde edilir (2).

2.7.1. Zincir Transferi ve Polimerizasyon Derecesi :

2.7.1.1. Kinetik Zincir Uzunluğu :

Kinetik zincir uzunluğu, bir serbest radikal zinciri başına, başlamasından bitimine kadar reaksiyon verebildiği monomer molekülü sayısıdır. Buna göre reaksiyonun büyüme hızı serbest radikal zincirleri için harcanan ortalama monomer

birimlerinin sayısını belirtir. Sonlanma veya başlama hızları ise ortalama serbest radikal zincirlerinin sayısını verir. Serbest radikallerdeki ortalama monomer sayısının, serbest radikallerin ortalama sayısına oranı, sayı ortalama polimerizasyon derecesi olarak adlandırılır. Kinetik zincir uzunluğu,

$$\tau = \frac{\text{Büyüme hızı}}{\text{Başlama hızı}} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{R_p}{R_d} \quad (17)$$

$$R_i = R_t = R_d \quad \text{dolayısıyla}$$

$$k_i [R.] [M] = 2 k_t [RM.]^2 = 2 f k_d [I] \quad (18)$$

$$[RM.] = (f k_d [I] / k_t)^{1/2} \quad (19)$$

$$R_p = k_p [M] [RM.] \quad (20)$$

$$R_p = k_p [M] (f k_d [I] / k_t)^{1/2} \quad (21)$$

$$\tau = k_p [M] / 2 f k_d k_t [I]^{1/2} \quad (22)$$

İki serbest radikal zincirlerinin sonlanma reaksiyonu birleşmeyle oluyorsa yani iki kinetik zincirden bir tek polimer molekülü oluşacaktır. Bu durumda sayı ortalama polimerizasyon derecesi

$$\bar{X}_n = 2 \tau \quad \text{olur.} \quad (23)$$

şayet orantısız sonlanma olursa iki kinetik zincirden iki polimer molekülü oluşacaktır. Bu durumda sayı ortalama polimerizasyon derecesi aşağıda gösterilmiştir.

$$\bar{X}_n = \tau \quad (24)$$

Zincir transfer reaksiyonunun başı genel olarak,

Bu ayrıntıları kullanarak ve (17) denklemi ters çevrilerek

$$1 / \bar{X}_n = \frac{k_t [I] + k_{tr,m} [M] [RM.] + k_{tr,s} [S] [RM.] + k_{tr,i} [I] [RM.]}{k_p [RM.] [M]}$$

(25)

yazılabilir.

$$C_{tr,m} = k_{tr,m} / k_p$$

$$C_{tr,s} = k_{tr,s} / k_p$$

$$C_{tr,i} = k_{tr,i} / k_p$$

(4). denklemden [RM.] çekilerek (3). denklemden yerine konursa, $A = (k_{tc} + k_{td}) / k_p^2$ olarak düzenlenirse

$$R_p^2 = ([M]^2 / 2 A) R_t \text{ bulunur.}$$

(25) denkleminde yazılıp düzenlenirse

$$1 / \bar{X}_n = A R_p / [M]^2 + C_{tr,m} + C_{tr,s} [S] / [M] + C_{tr,i} [I] / [M]$$

(26)

bulunur (5).

2.7.1.2. Zincir Transfer Sabitlerinin Hesaplanması :

Genel olarak zincir transfer reaksiyonlarını aşağıdaki gibi gösterebiliriz.



Zincir transfer reaksiyonunun hızı genel olarak,

$$R_{tr} = k_{tr, \infty} [RM_n] [XA]$$

denklemleri ile verilir (8). Zincir transfer sabitleri daha önce çıkarılan

$$1 / \bar{X}_n = (A R_p / [M]^2) + C_{tr, m} + C_{tr, m} [S] / [M] + C_{tr, i} [I] / [M] \quad (26)$$

denkleminde yararlanarak hesaplanır. Bu amaçla, önce ortamda çözücünün bulunmadığı blok polimerizasyon için,

$$1 / \bar{X}_n - (A R_p / [M]^2) = C_{tr, i} [I] / [M] + C_{tr, m} \quad (27)$$

denklemin solundaki değerleriyle, $[I] / [M]$ değerleri arasında çizilen noktalardan zincir transfer sabitlerinin $C_{tr, m}$ ve $C_{tr, i}$ değerleri bulunur.

Polimerizasyon ortamında radikal zincirlerin transfer edebileceği bir çözücü veya başka yabancı madde bulunuyorsa, (27) denkleminde bulunan $A R_p / [M]^2$ terimi, toplam molekül sayısına çoğu kez önemli bir katkıda bulunur. Bu durumda, ortamda başlatıcının bulunmadığı veya azo katalizörü gibi zincir transfer yapmayan başlatıcı ortamında polimerleştirme yapılarak, bu teriminde sabit kalması sağlanır (2). Böylece, bu terim polimerizasyon şartlarında polimerin zincir transferi yapmadan polimerleşmesiyle elde edilen sayı ortalama polimerizasyon derecesini verir. Sadece çözücüye zincir transferinin olduğu durum için (26) denklemi düzenlenirse

$$1 / \bar{X}_n = (1 / (\bar{X}_n)_0) + C_{tr,m} [S] / [M] \quad (28)$$

elde edilir. Bu bağıntıya Mayo denklemleri denir. Sayı ortalama polimerizasyon derecesi değeriyle, $[S] / [M]$ değerleri arasında çizilen noktalardan geçirilen doğrunun eğimi $C_{tr,m}$ değerini verir. Çözücüye zincir transfer katsayısı çözücüye zincir transfer reaksiyonu hız sabitinin polimerin büyüme reaksiyonu hız sabitine oranıdır. $C_{tr,m}$ terimi ürünlerin kararlılığı ve çözücü moleküllerinin bağ güçleriyle ilgilidir (8).

3. Poliakrilik Asit

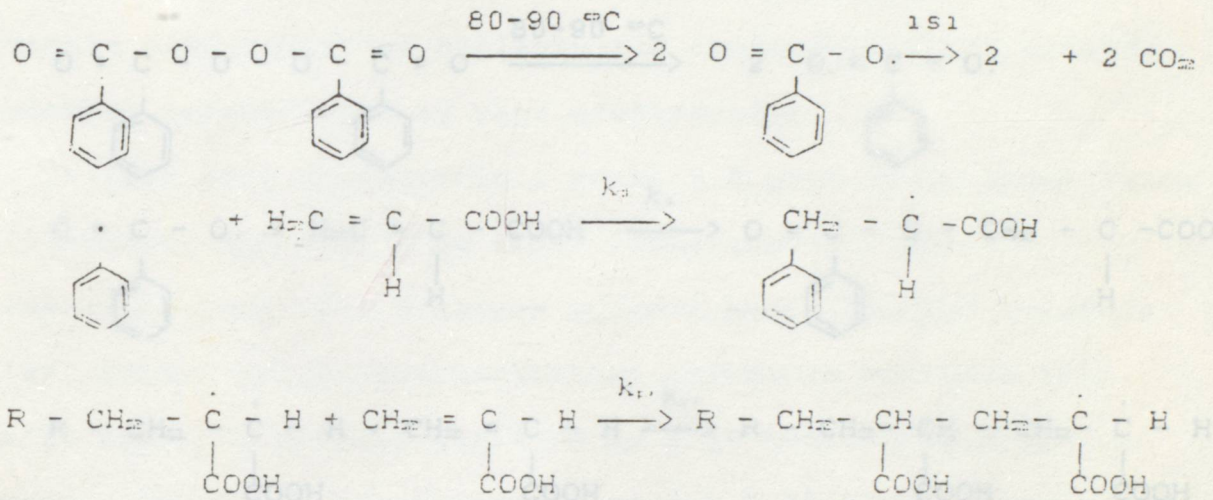
Akrilik asit ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$) renksiz, oldukça keskin kokulu, deri için aşındırıcı ve zehirleyici özelliğe sahip bir sıvıdır, oldukça kolay polimerleşebilir. Su, alkol, eterde oldukça kolay çözünür. Atmosfer basıncında kaynama noktası 142°C , erime noktası 12.1°C , yoğunluğu 20°C de 1.052 g / cm^3 'dür (9).

Akrilik asitin homopolimerleri suda çözülebilir. Poliakrilik asitin çözünürlüğünü ortamda diğer çözünenlerin bulunması, deney şartları, çapraz bağlanma, dallanmanın derecesi, zincir transfer reaksiyonları ve molekül ağırlığı oldukça etkiler. Sıcaklığın artmasıyla poliakrilik asitin çözünürlüğü artar (10). Akrilik asit ısı, ışık v.b. dış etkenlerden etkilenecek polimerize olduğu için engelleyiciler yardımıyla korunabilir. Genelde kullanılan engelleyiciler mono metil eter hidrokinon (MEHQ) , metilen mavisi, bakır ve bakır tuzlarıdır. Engelleyicisiz akrilik asit 0.5 - 1 saat içinde kullanılmalıdır. Doymamış akrilik asit monomerlerinin polimerizasyonu oldukça hızlıdır ve sonuçta sert polimerler oluşur. Polimerleri kendi monomerlerinde çözünmediğinden monomerlerine zincir transferi yok denecek kadar azdır. Bu nedenle engelleyicisiz monomerler küçük miktarlarda hazırlanmalı ve kısa sürede kullanılmalıdır (11).

3.1. Akrilik Asitin Polimerizasyonu :

Akrilik asit kütü, çözelti, suspansiyon, emülsiyon proseslerinde polimerizasyonu gerçekleştirilebilir.

Benzoil peroksit örneğinde akrilik asitin başlama ve çoğalma reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Bu reaksiyonlar sulu ve susuz ortamlarda yapılabilir.

3.1.1. Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonu :

Akrilik asit polimerizasyonunda genellikle kullanılan yöntemlerin çoğu sulu vasıtaları içermektedir. Çözelti polimerizasyonunda genel faktörler sadece monomer tabiatı, monomer konsantrasyonu, başlatıcı türü ve konsantrasyonu değildir. Bunların yanında sıcaklık, pH, iyonik kuvvetlerde etkilidir. Bu etkilerle akrilik asitin patlamış mısır şeklini alması arasında ilişki kurmak gereklidir. Saf monomerinde çözünmeyen bir polimer oluşturan akrilik asitin çözelti

polimerizasyonunda eğer monomer polimer zincirine bağlanamazsa çoğalma polimerizasyonu olmaz. Bununla beraber polimer için bir çözücü ortamında sıralı konsantrasyon değerlerinde monomer polimer zincirine bağlanabilir ve patlamış mısır şeklini alır. Yapılan çalışmalarda akrilik asitin yüksek konsantrasyonlarında patlamış mısır şeklinde polimerleşmesi artar. Bu nedenle büyümekte olan zincirler birleşme ile sonlandıklarında ortamda çözünmeyen çapraz-bağlı ağ yapı oluştururlar.

Akrilik asit monomerinin 1 gramı 3.5 gram suyun sıcaklığını oda sıcaklığından 100 °C ye kadar yükseltebilir. Eğer polimerleşme yeterince hızlıysa monomer kendi kendini ısıtmaya başlar. Bundan dolayı polimerizasyon işleminin kontrolü için çözelti içindeki akrilik asitin % 20 - 30 konsantrasyonları uygundur. En yüksek konsantrasyon olarak % 25 almak yeterlidir. Eğer konsantrasyon çok düşükse polimerizasyon verimi için çok fazla ısı israf edilir. % 25 konsantrasyonda polimerizasyon ilerler, çözeltinin viskozitesi ayarlanabilir (11).

Seyreltilmemiş çözeltilerde, monomerlerin polimerizasyon reaksiyonunun hızını arttırma yönünde birinci mertebe kinetikten sapar ve moleküler reaksiyon otohızlanmayla jel etkisi görülür. Ortamda oluşan polimerler yayılamadıkları için viskoziteyi arttırırlar ve yüksek polimer konsantrasyonunda jelleşirler (5).

Akrilik asitin su ortamında polimerizasyonu için suda çözünen persülfat, perkarbonat ve perfosfat gibi başlatıcılar kullanılabilir. Bu başlatıcılar monomerde çözünebilirler.

Akrilik asitin polimerizasyon hızında klorür iyonlarının

etkisi düşük pH değerlerinde etkili olmaktadır. pH 2.5 altındayken başlatıcı etkisi göstermektedir. Sülfat ve nitrat iyonlarında bir etki bulunamamıştır (11).

0 -10°C arasında redoks başlatıcılar ile inert ortam sağlanarak oksijen uzaklaştırılır ve polimerleşme sağlanır.

Akrilik asitin seyreltilmiş çözeltileri düşük pH'da daha hızlı polimerleşir. Akrilik asitin polimerleşme hızı pH 7 olana kadar azalır, sonra yavaşca artar. pH'ı 10 nun altında olan akrilik asite tuz eklenmesiyle polimerizasyon hızı artar, pH 11 - 12 arasında polimerizasyon hızı azalır. pH 6 - 7 arasında polimerizasyon hızının azalmasının sebebi, anyon için olan polimerizasyon hızının iyonlaşmamış akrilik asit için olan polimerizasyon hızından daha az olmasıdır. pH 7 nin üzerinde artış sebebi, benzer yüklü poliiyonların karşılıklı birbirlerini itmeleri sonucu meydana gelen zincir sonlanmasıdır (9).

3.1.2. Düşük Molekül Ağırlıklı Poliakrilik Asit Eldesi :

Akrilik asitin kimyasal yöntemlerle başlatılan polimerizasyonunda başlatıcı olarak hidroperoksitler, peroksitler, azo bileşikleri kullanılır. Bu bileşikler monomerik akrilik asitte çözünürler. Çözelti polimerizasyonunda başlatıcının, çözücünün, monomerin konsantrasyonlarını ve sıcaklığı değiştirerek polimerizasyon hızını ve elde edilecek polimerin molekül ağırlığını denetlemek mümkündür. Azo bileşikleri, özellikle 2-azo-bis-izobutironitril, çok elverişli polimerizasyon başlatıcısıdır. Bu bileşiklerin

parçalanma ve serbest radikal oluşturma hızları kullanılan çözücüye ve konsantrasyona pek fazla bağlı değildir. Yükseltgen özelliklere sahip olmadıklarından peroksidik başlatıcılarda görülebilen peroksit çarpraz-bağlarına sebep olmazlar. Azo başlatıcıya zincir transferi çok az olduğu için düşük molekül ağırlıklı polimer eldesinde kullanılmamalıdır. Hidroperoksitlerde başlatıcıya zincir transferi önemlidir. Bu ise molekül ağırlığının düşmesine ve başlatıcının etkinliğinin azalmasına yol açar (11).

Akrilik asitin sulu ortamdaki polimerizasyonunda kullanılan değişik başlatıcılarda, molekül ağırlığı farklılıkları görülmüştür. Sırasıyla bu başlatıcılar sodyum persülfat, amonyum persülfat, hidrojen peroksit, benzoil peroksit'e doğru gidildikçe viskozite artışına sebep olmaktadırlar. Viskozitenin artması polimerin molekül ağırlığını arttırır. Dolayısıyla bu başlatıcıların suda en çok çözüneni, en düşük molekül ağırlıklı polimeri verir (12).

Akrilik asitin çözelti polimerizasyonunda, büyümekte olan radikalın reaksiyon karışımında bulunan bileşenlerden herhangi birine transfer reaksiyonlarıyla atlaması molekül ağırlığının küçülmesine yol açar. Zincir transfer sabiti değerleri büyük olan tioller ile bazı klorlu alifatik bileşikler molekül ağırlığının denetlenmesinde düzenleyici olarak kullanılırlar.

3.2. Viskozite

Poliakrilik asitin 1,4 dioksan içinde çözündürüldüğünde

ve asitin iyonlaşmadığı ortam var olduğu zaman indirgenmiş viskozite (η_{sp}), konsantrasyon arasında doğru orantı olduğu görülür. Poliakrilik asitin iyonlaşmadığı 1,4 dioksan çözücüsü yerine iyonlaştığı bir çözücünde viskozitesi seyreltme ile artar. İndirgenmiş viskozitenin artmasının nedeni polielektrolit etkisine bağlıdır (9).

3.2.1. Polielektrolitler

Poliakrilik asit polielektrolit etkisi gösterir. Suda veya diğer polar çözücülerde poliakrilik asit makroiyonlara ayrılır. Poliakrilik asitin çözünme özellikleri basit elektrolitlerden farklıdır. Bir makroiyonda birçok $-$, $+$ iyonlar bulunur. Bu iyonlar arasındaki elektrostatik kuvvetler sonsuz seyreltik çözeltide kaybolmaz. Düşük konsantrasyonlara doğru gidildikçe iyonlar arasındaki güçlü elektrostatik hareket ve buna bağlı olarak makroiyonun genişleme özelliği artar. Bu genişleme makroiyonun yüzeyinin artması ile artar. Makroiyonların oluşturduğu moleküler yapıdaki iyonların birbirini itmesi sonucunda dışa büyüyen bobin halini almasıyla sonuçlanır. Bobinin dışa büyümesinin nedeni aynı yüklü iyonların birbirini itmelerinden kaynaklanır. Bu dışa büyümeyle bobinin çapı artarak, ortamın yoğunluğunda artar. Eğer tuz gibi, makroiyonlar içindeki itmeyi engelleyecek ve onları kendisine doğru çekme kuvvetine dönüştürecek maddeler katılarak polielektrolit etkisi giderilebilir (8).

4. Deneysel Çalışmalar

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4.1.1. Akrilik Asit ($\text{CH}_2=\text{CH}.\text{COOH}$)

Molekül Ağırlığı	(g/mol):	72.06
Renk	:	Renksiz
Yoğunluğu	(g/ml) :	1.062 ^{20/4}
Erime sıcaklığı	(°C) :	-12, -13
Kaynama sıcaklığı	(°C) :	141.2
100 (g) Suda, çözünürlüğü	(g) :	∞
100 (g) Alkolde, çözünürlüğü	(g) :	∞
100 (g) Eterde, çözünürlüğü	(g) :	

4.1.2. Toluen ($\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3$)

Molekül Ağırlığı	(g/mol):	92.13
Renk	:	Renksiz
Yoğunluğu	(g/ml) :	0.866 ^{20/4}
Erime sıcaklığı	(°C) :	-95
Kaynama sıcaklığı	(°C) :	110.8
100 (g) Suda, çözünürlüğü	(g) :	0.05
100 (g) Alkolde, çözünürlüğü	(g) :	Çözülür
100 (g) Eterde, çözünürlüğü	(g) :	∞

4.1.3. 1,2 Diklor Etan ($\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Cl}$)

Molekül Ağırlığı	(g/mol):	98.97
Renk	:	Renksiz
Yoğunluğu	(g/ml) :	1.256 ^{20/20}
Erime sıcaklığı	(°C) :	-35.3

4.2. Akrilik Asit	Kaynama sıcaklığı	(°C)	: 83.7
	100 (g) Suda, çözünürlüğü	(g)	: 0.90
	100 (g) Alkolde, çözünürlüğü	(g)	: ∞
	100 (g) Eterde, çözünürlüğü	(g)	: ∞
4.1.4. Karbon Tetraklorür	(CCl ₄)		
	Molekül Ağırlığı	(g/mol):	153.84
	Renk	:	Renksiz
	Yoğunluğu	(g/ml) :	1.595 20/4
	Erime sıcaklığı	(°C)	: -22.6
	Kaynama sıcaklığı	(°C)	: 76.8
	100 (g) Suda, çözünürlüğü	(g)	: 0.08 20
	100 (g) Alkolde, çözünürlüğü	(g)	: ∞
	100 (g) Eterde, çözünürlüğü	(g)	: ∞
4.1.5. Benzoil Peroksit	(C ₆ H ₅ .CO) ₂ O ₂		
	Molekül Ağırlığı	(g/mol):	242.22
	Renk	:	Rombik
			Etileter
	Yoğunluğu	(g/ml) :	
	Erime sıcaklığı	(°C)	: 108
			(Ayrısır)
	Kaynama sıcaklığı	(°C)	: Patlar
	100 (g) Suda, çözünürlüğü	(g)	: Çözülemez
	100 (g) Alkolde, çözünürlüğü	(g)	: Sıcakta
			Çözülür
	100 (g) Eterde, çözünürlüğü	(g)	: Çözülür

4.2. Akrilik Asitin Çözelti Polimerizasyonunun Yapılışı :

Polimerizasyonun gerçekleştiği reaktör içersine belli hacimde çözücü, 40 cc akrilik asit, 0.1 g benzoil peroksit başlatıcısıyla katılır. Reaktörün karıştırma hızı 210 dev. / dak. sürelerinin ortalaması alınır. 1,4 Dioksan için akış süresi 10 dakika olarak gösterilir. Bundan sonra yukarıda belirtilen poliakrilik Reaksiyon, 4 saat süreyle istediğimiz sıcaklıkta kontakt termometreyle reaktör içindeki sıcaklık kontrol edilerek başlatılır. Bu reaktör Şekil 4.2.1. de gösterilmiştir.

Sonuçta elde edilen poliakrilik asit süzülerek ve kurutularak çözücünden ayrılır. Elde edilen poliakrilik asitin molekül ağırlığını tayin etmek için viskozitesi ölçülür.

4.3. Poliakrilik Asit Molekül Ağırlığı Tayini :

Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayininde örnek belirlenen konsantrasyonun sağlanması için belli bir tartımda alınır. Poliakrilik asitin belli tartımı 1,4 dioksanda çözülür. Çözelti konsantrasyonu relatif viskozitesinin 1.1 - 1.5 arasında olmasını sağlayacak şekilde seçilir (5).

Poliakrilik Asitin % 0.5 ile % 0.05 arası konsantrasyonlardaki örnekleri balon jojelere hazırlanır. Önce 1,4 dioksan ile sonra yukarıda belirtilen konsantrasyonlardaki örnekler Ubbelohde viskozimetresinde 14 cc alınarak kullanılır. Kontakt termometre 30 °C sabit sıcaklığa ayarlandıktan sonra viskozimetre su banyosuna yerleştirilir. İlk önce 14 cc 1,4 dioksan konur. Puar yardımıyla 1,4 dioksan Şekil 4.3.1 deki

üst baloncuya kadar çekilir ve puar serbest bırakılır. 1,4 Dioksan a çizgisine geldiğinde kronometreye basılır ve b çizgisine geldiğinde kronometre durdurularak akış zamanı saniye cinsinden ölçülür. Aynı örnek için bu işlem birkaç defa tekrarlanır ve akış sürelerinin ortalaması alınır. 1,4 Dioksan için akış süresi t_0 olarak gösterilir. Bundan sonra yukarıda belirtilen poliakrilik asitin değişik konsantrasyonları için aynı işlemler yapılır ve herbir örnek için ortalama akış süresi t ile gösterilir.

4.4. Poliakrilik Asitin Molekül Ağırlığının Hesaplanması :

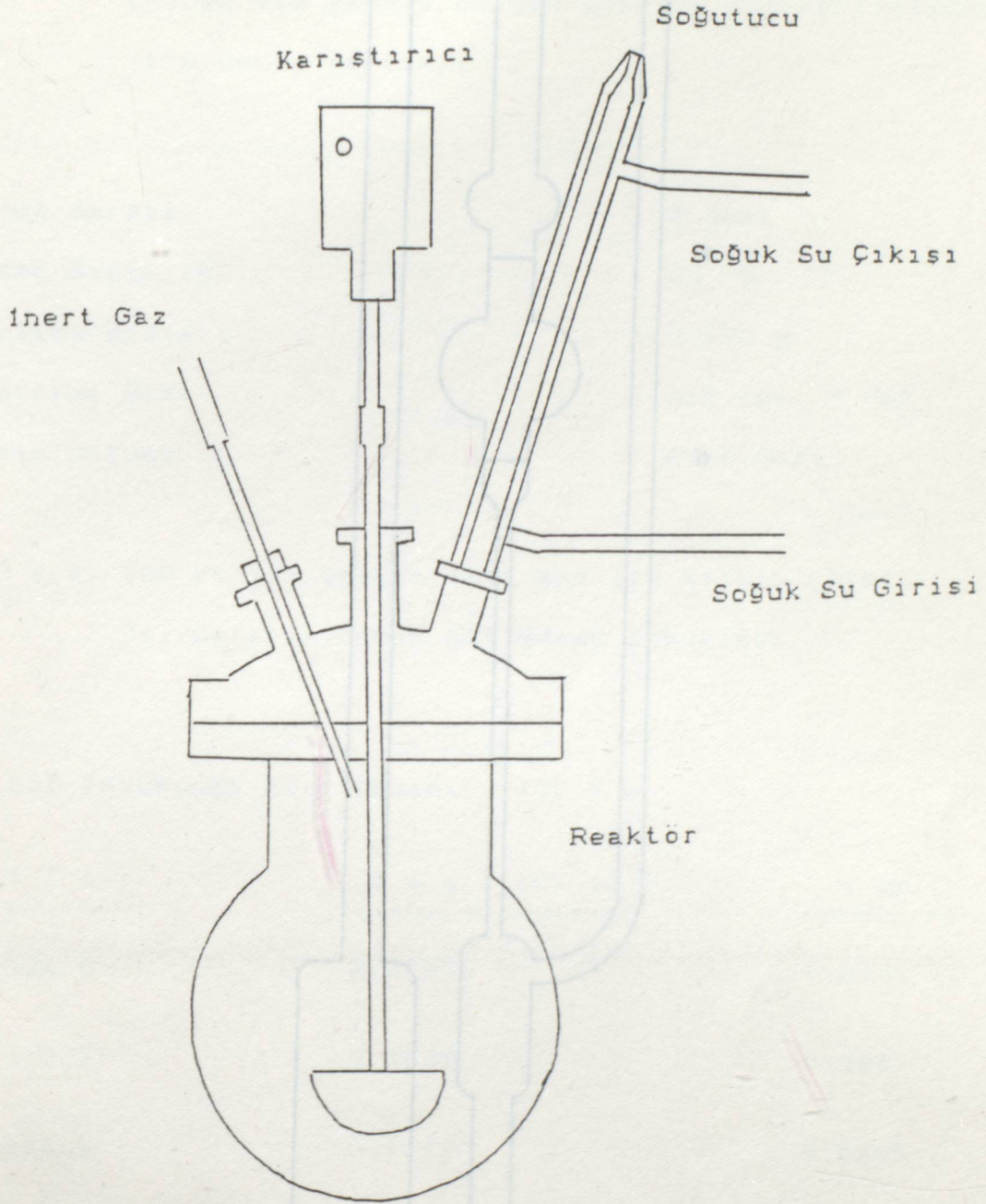
$C, t, [\eta]_{sp}$ ($[\eta]_{sp} = (t - t_0) / t_0$) , $[\eta]_{sp} / C$ bulunur. $[\eta]_{sp} / C$ değerlerini , konsantrasyon ($C, g/100cc$) değerlerine karşı grafiğe yerleştirilir. Bulunan noktalardan en düzgün doğru çizilerek bu doğrunun ordinatı kesim değerinden $[\eta]$ indirgenmiş viskozite değeri, aşağıdaki eşitlikten ise polimerin ortalama molekül ağırlığı bulunur.

$$M = [[\eta] / K]^{1/a}$$

Deneyde kullanılan Ubbelohde viskozimetresi Şekil 4.3.1 de çizilmiştir.

Hesaplamalarda kullanılan K ve a sabitleri EK I 'de verilmiştir.

Poliakrilik asitin, toluen, 1,2 dikloretan ve karbon tetraklorür için molekül ağırlığı ve çözücülere zincir transfer sabiti değerlerini, aşağıda verilen tablo 4.5 - 4.21 deki verilerden yararlanarak, şekil 4.5 -4.18' den hesaplanabilir.



ŞEKİL 4.2.1. Çözelti Polimerizasyon Reaktörü

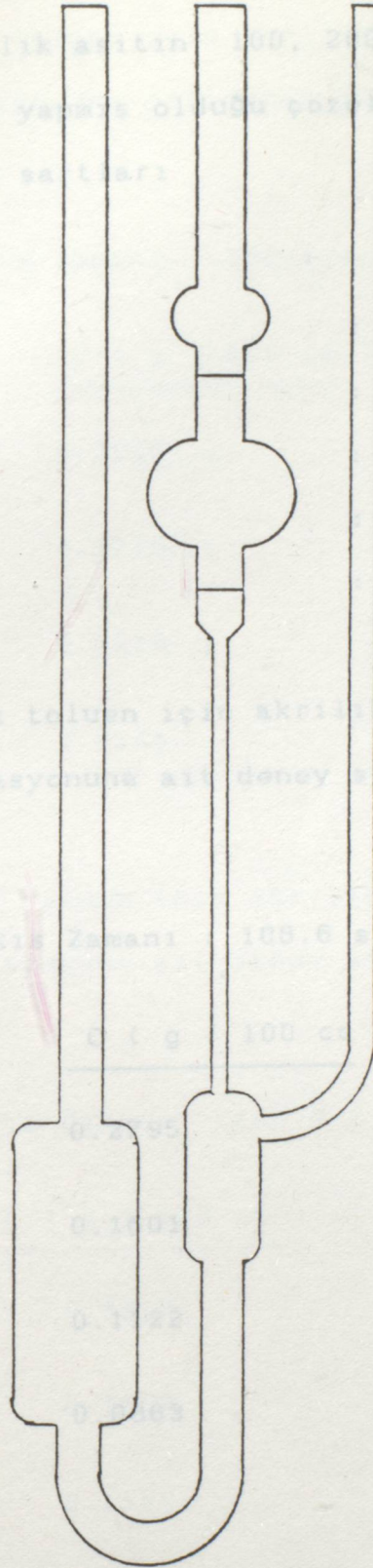
ŞEKİL 4.2.1. Çözelti Polimerizasyon Reaktörü

TABLO 4.5. 40 cc akrilik asitin 100, 200, 300, 400 cc'lik toluen ile yavaş oluğu çözelti polimerizasyonu için deney şartları

Çalışma Süresi	4 saat
Çalışma Sıcaklığı	60 °C
Başlatıcı Miktarı	0.100 g
Karıştırma Hızı	210 dev. / dak.
Ortamın Durumu	a b. Gazı

TABLO 4.6. 100 cc'lik toluen için akrilik asitin çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

t (s)	Q (g / 100 cc)	η_{sp}/C
124.6	0.2895	0.5271
117.2	0.1603	0.4944
114.2	0.1422	0.4595
112.4	0.1263	0.4051



ŞEKİL 4.3.1. Ubbelohde Viskozimetresi

TABLO 4.5. 40 cc akrilik asitin 100, 200, 300, 400 cc'lik toluen ile yapmış olduğu çözelti polimerizasyonu için deney şartları

Çalışma Süresi	: 4 saat
Çalışma Sıcaklığı	: 60 °C
Başlatıcı Miktarı	: 0.100 g
Karıştırma Hızı	: 210 dev. / dak.
Ortamin Durumu	: Azot Gazı

TABLO 4.6. 100 cc'lik toluen için akrilik asitin çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

TABLO 4.8. 300 cc'lik toluen için akrilik asitin çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>n sp/C</u>
124.6	0.2795	0.5271
117.2	0.1601	0.4944
114.2	0.1122	0.4595
112.4	0.0863	0.4051
112.6	0.1160	0.3176
111.6	0.0807	0.3044

TABLO 4.7. 200 cc'lik toluen için akrilik asitin çözelti
polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>η sp/C</u>
123.2	0.2923	0.4597
116.2	0.1718	0.4072
113.7	0.1216	0.3860
112.0	0.0941	0.3324

TABLO 4.8. 300 cc'lik toluen için akrilik asitin çözelti
polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>η sp/C</u>
119.2	0.2617	0.3728
114.8	0.1607	0.3551
112.6	0.1160	0.3174
111.6	0.0907	0.3044

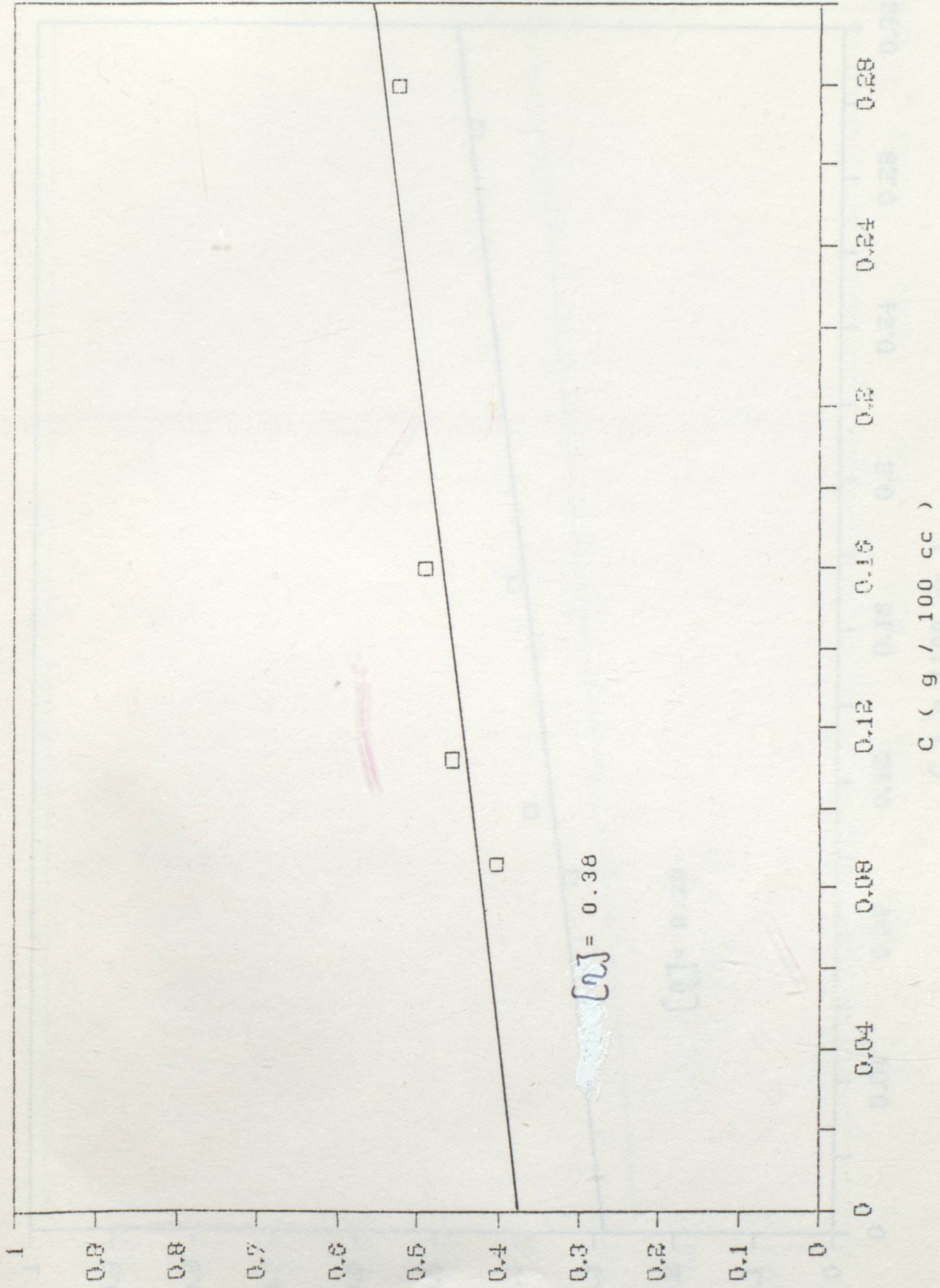
TABLO 4.9. 400 cc'lik tolüen için akrilik asitin çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

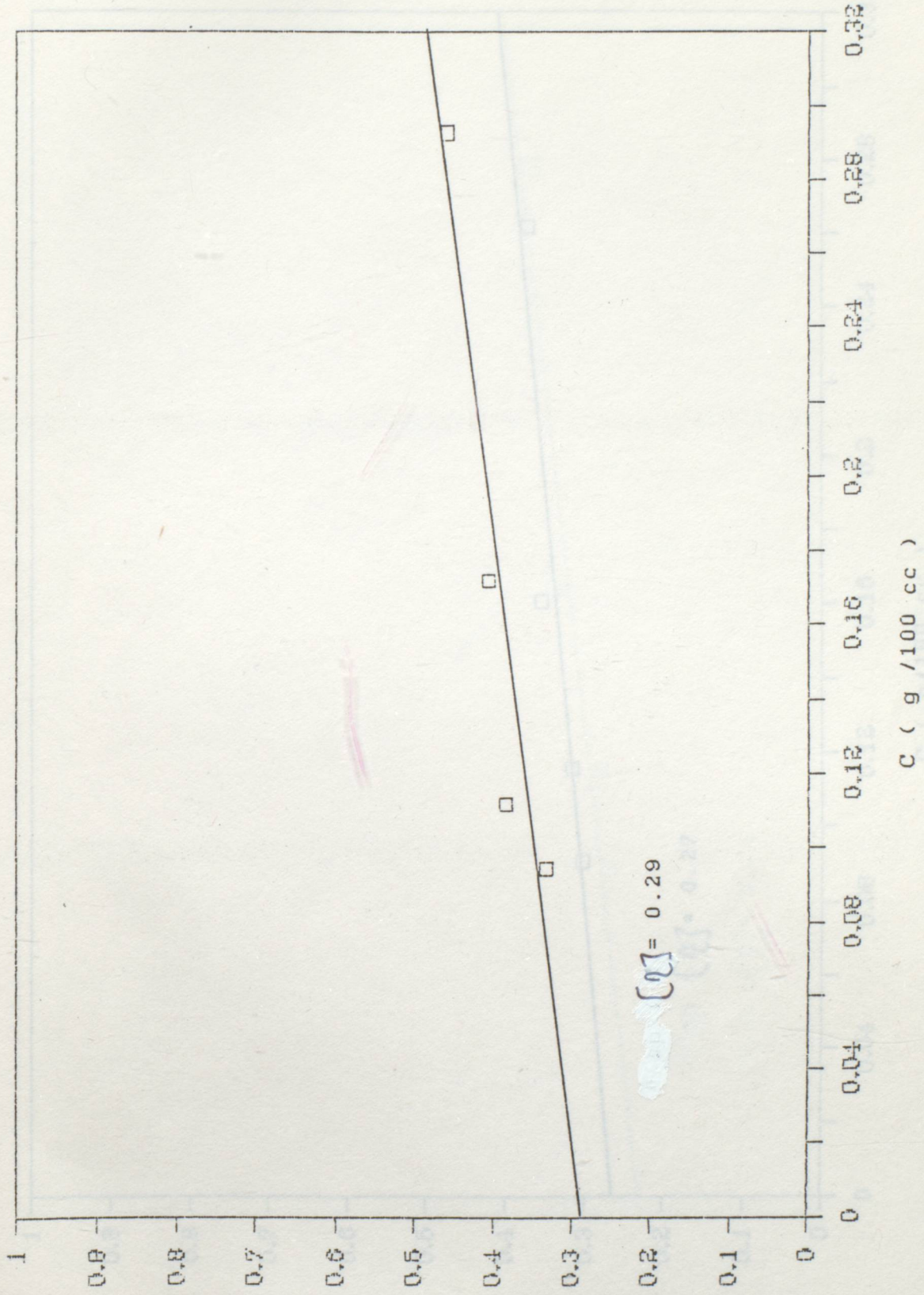
<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>n_{sp}/C</u>
119.5	0.2824	0.3553
114.6	0.1683	0.3281
112.1	0.1199	0.2687
111.2	0.0931	0.2571

TABLO 4.10. Tolüen için zincir transfer katsayısı verileri

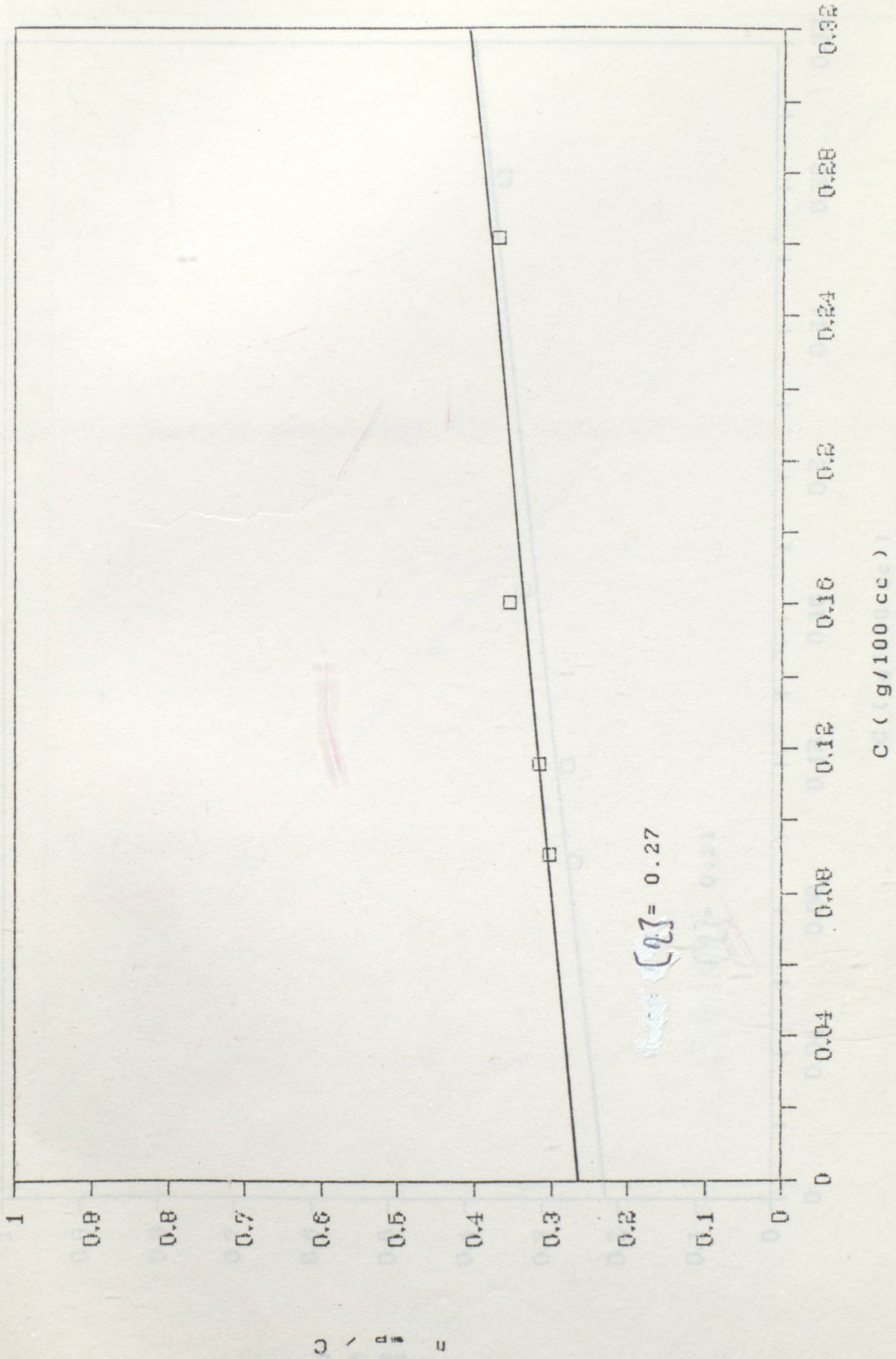
<u>1 / $\bar{X}_n$</u>	<u>[S] / [M]</u>
2.8261 E-4	1.6112
4.6331 E-4	3.2224
5.5019 E-4	4.8336
9.0218 E-4	6.4448



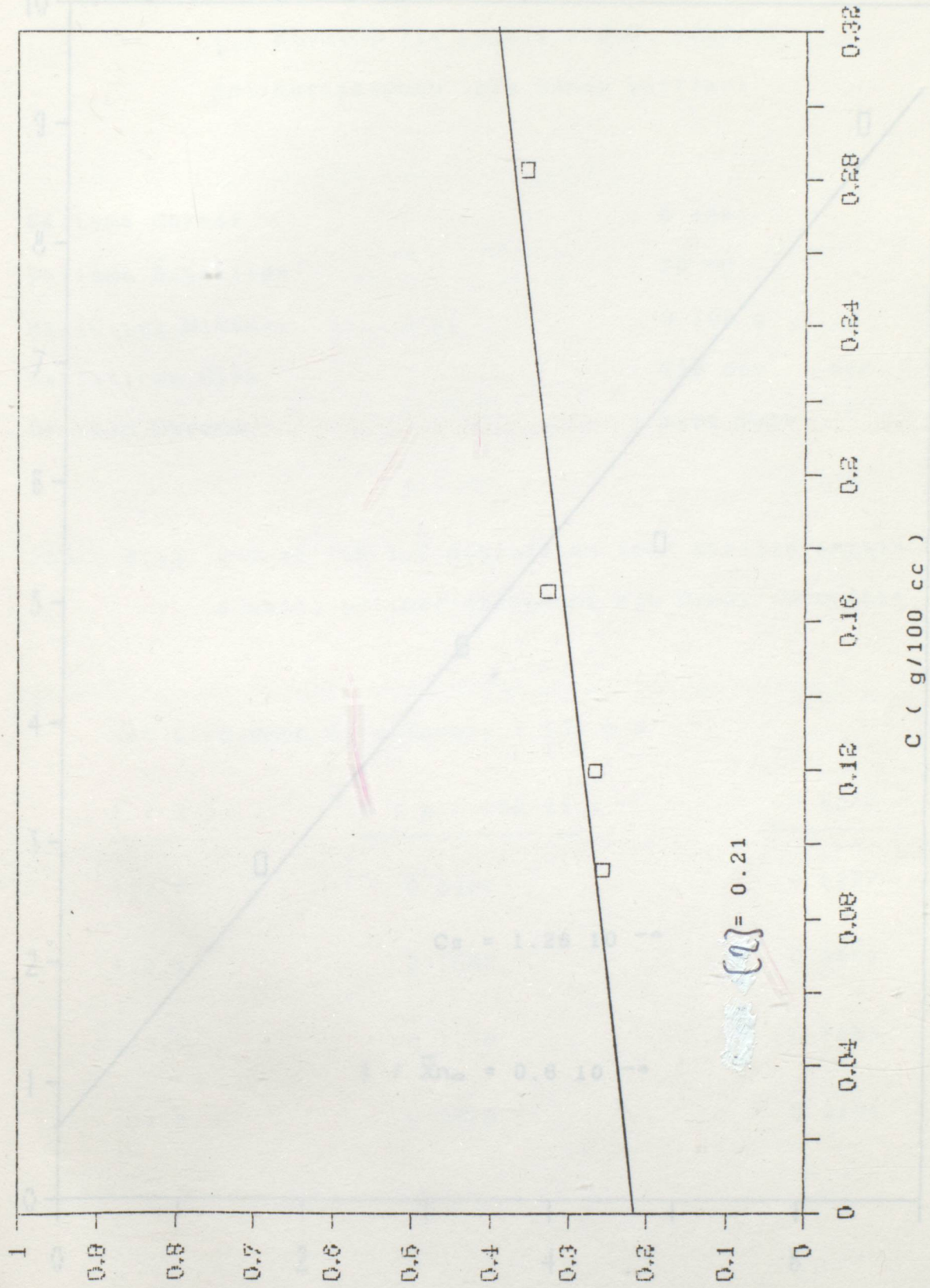
ŞEKİL 4.5. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(100 cc Toluene - 40 cc Akrilik Asit)



SEKİL 4.6. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(200 cc Toluen - 40 cc Akrilik Asit)



ŞEKİL 4.7. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(300 cc Toluen - 40 cc Akrilik Asit)

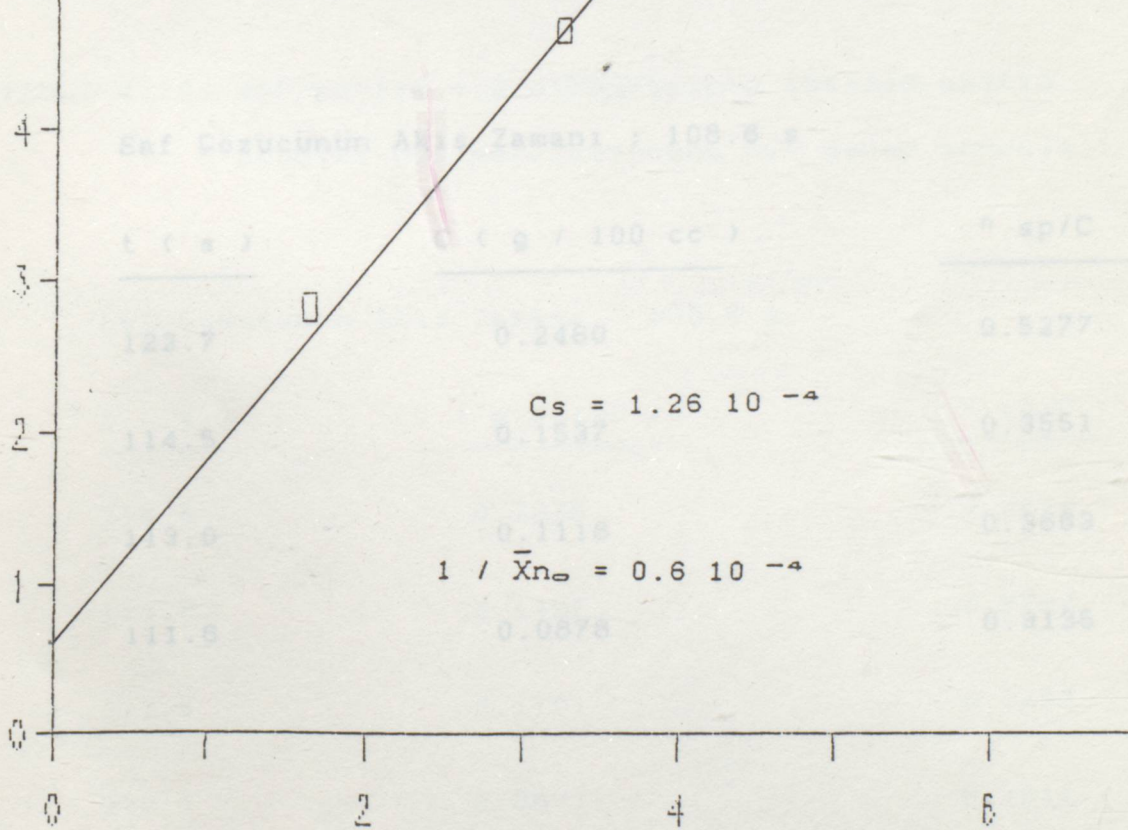


ŞEKİL 4.8. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(400 cc Toluene - 40 cc Akrilik Asit)

TABLO 4.11. 40 cc akrilik asit'in 200, 300, 400, 500 cc'lik

1,2 dikloroetan ile yapmış olduğu çözelti
polimerizasyonu için deney şartları

Çalışma Süresi : 4 saat
Çalışma Sıcaklığı : 70 °C
Başlatıcı Miktarı : 0.10 g
Çalıştırma Hızı : 250 dev. / dak.
Ortamın Durumu : Arot Gazı

TABLO 4.12. 200 cc'lik 1,2 dikloroetan içi akrilik asit'in
çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

SEKİL 4.9. Toluen İçin Zincir Transfer Eğrisi

TABLO 4.11. 40 cc akrilik asitin 200, 300, 400, 500 cc'lik 1,2 diklorethan ile yapmış olduğu çözelti polimerizasyonu için deney şartları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

Çalışma Süresi	: 4 saat
Çalışma Sıcaklığı	: 70 °C
Başlatıcı Miktarı	: 0.100 g
Karıştırma Hızı	: 210 dev. / dak.
Ortamin Durumu	: Azot Gazı

TABLO 4.12. 200 cc'lik 1,2 diklorethan için akrilik asitin çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>n_D sp/C</u>
122.7	0.2460	0.5277
114.5	0.1537	0.3551
113.0	0.1118	0.3663
111.6	0.0878	0.3135

TABLO 4.13. 300 cc'lik 1,2 dikloroetan için akrilik asitin
çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>η sp/C</u>
120.7	0.2539	0.4456
114.1	0.1562	0.3257
112.3	0.1136	0.3001
110.8	0.0892	0.2253

TABLO 4.14. 400 cc'lik 1,2 dikloroetan için akrilik asitin
çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>η sp/C</u>
116.8	0.2336	0.3232
113.0	0.1497	0.2762
111.5	0.1101	0.2483
110.1	0.0871	0.1615

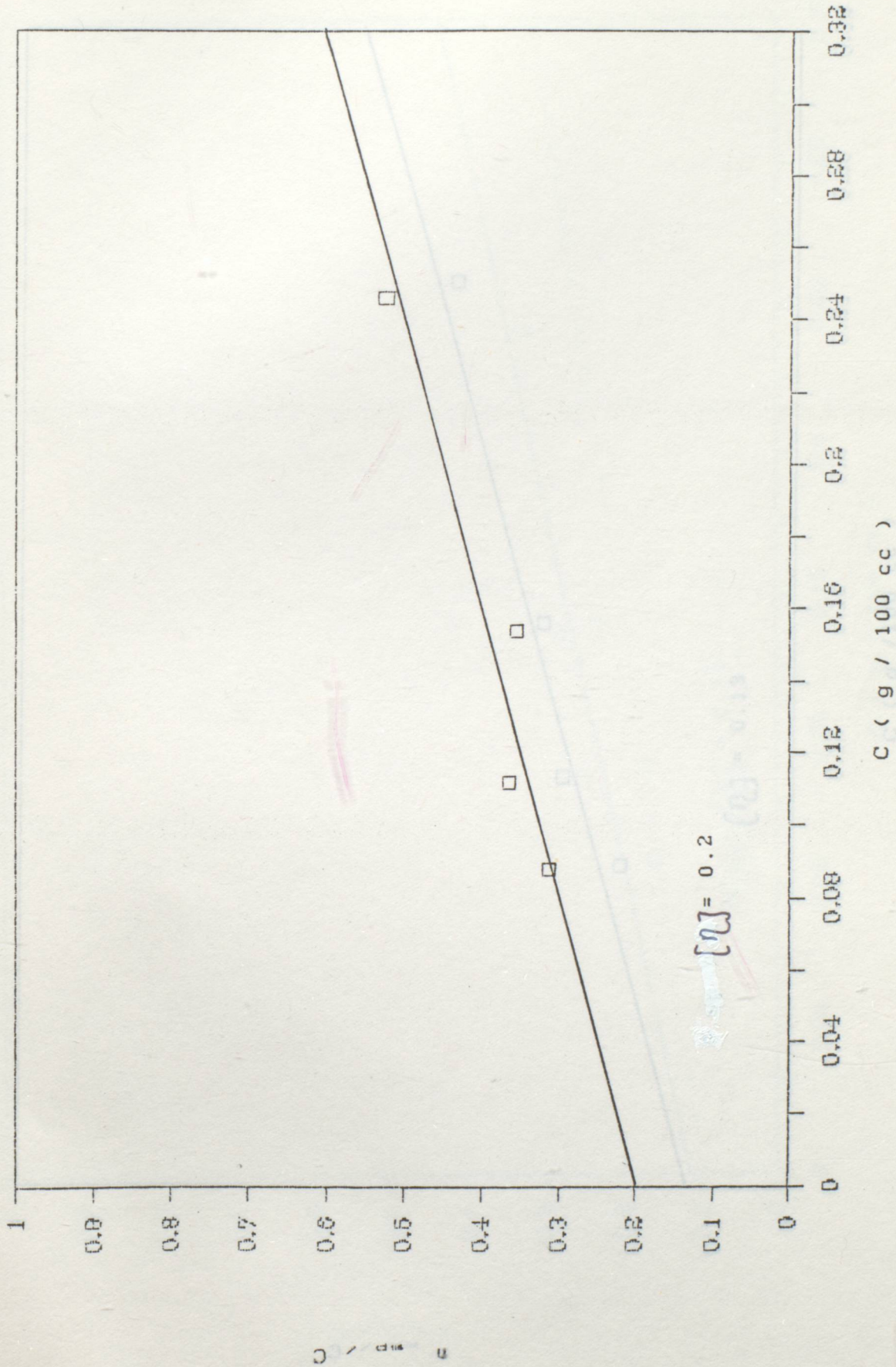
TABLO 4.15. 500 cc'lik 1,2 dikloreten için akrilik asitin
çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

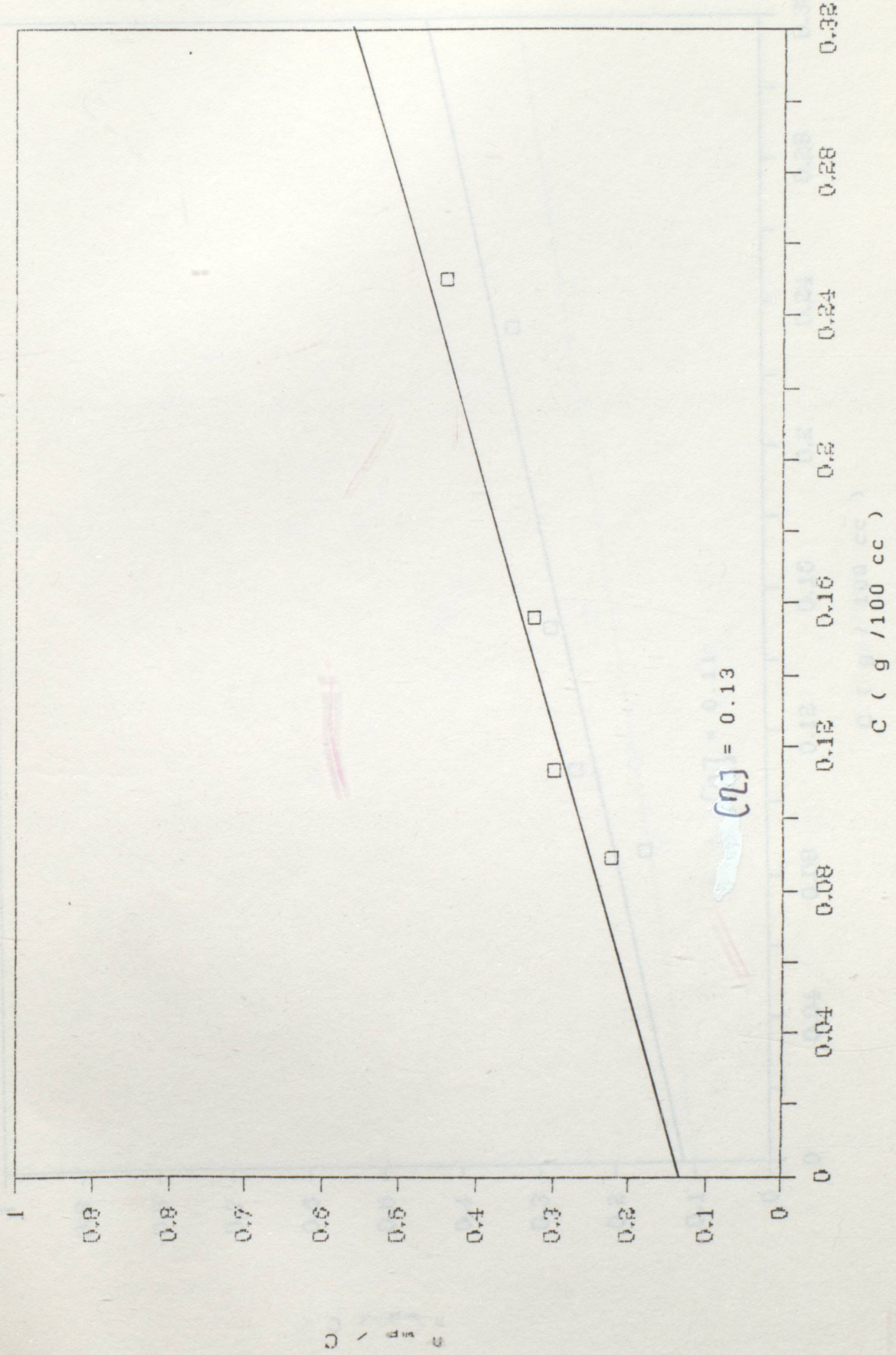
<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>η_{sp}/C</u>
115.0	0.2439	0.2416
112.4	0.1538	0.2274
110.7	0.1123	0.1720
110.0	0.0884	0.1456

TABLO 4.16. 1,2 dikloreten için zincir transfer katsayısı
verileri

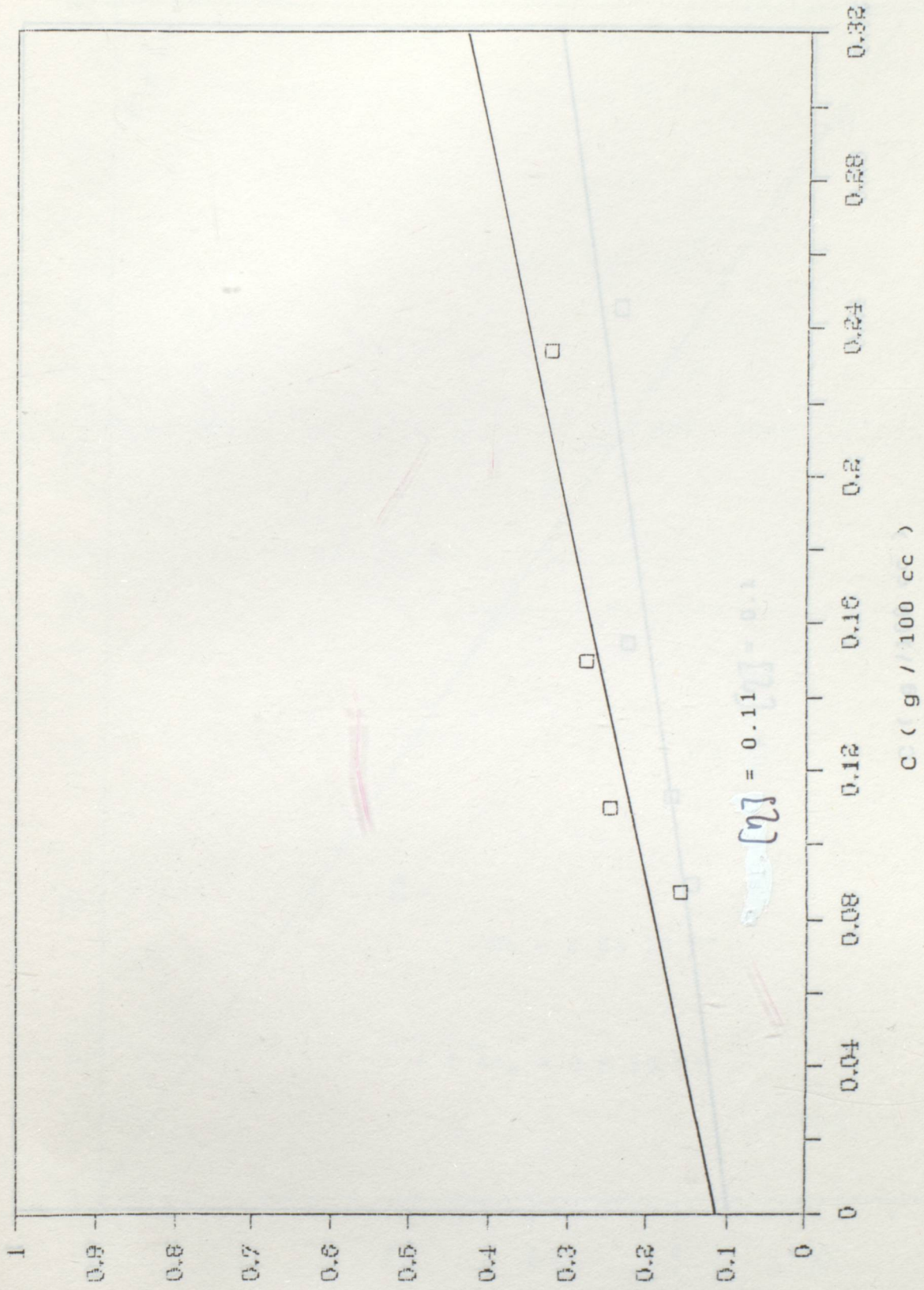
<u>$1 / \bar{X}_n$</u>	<u>$[S] / [M]$</u>
10.5535 E-4	4.0502
24.0513 E-4	6.0753
31.9617 E-4	8.1005
36.2486 E-4	10.1256



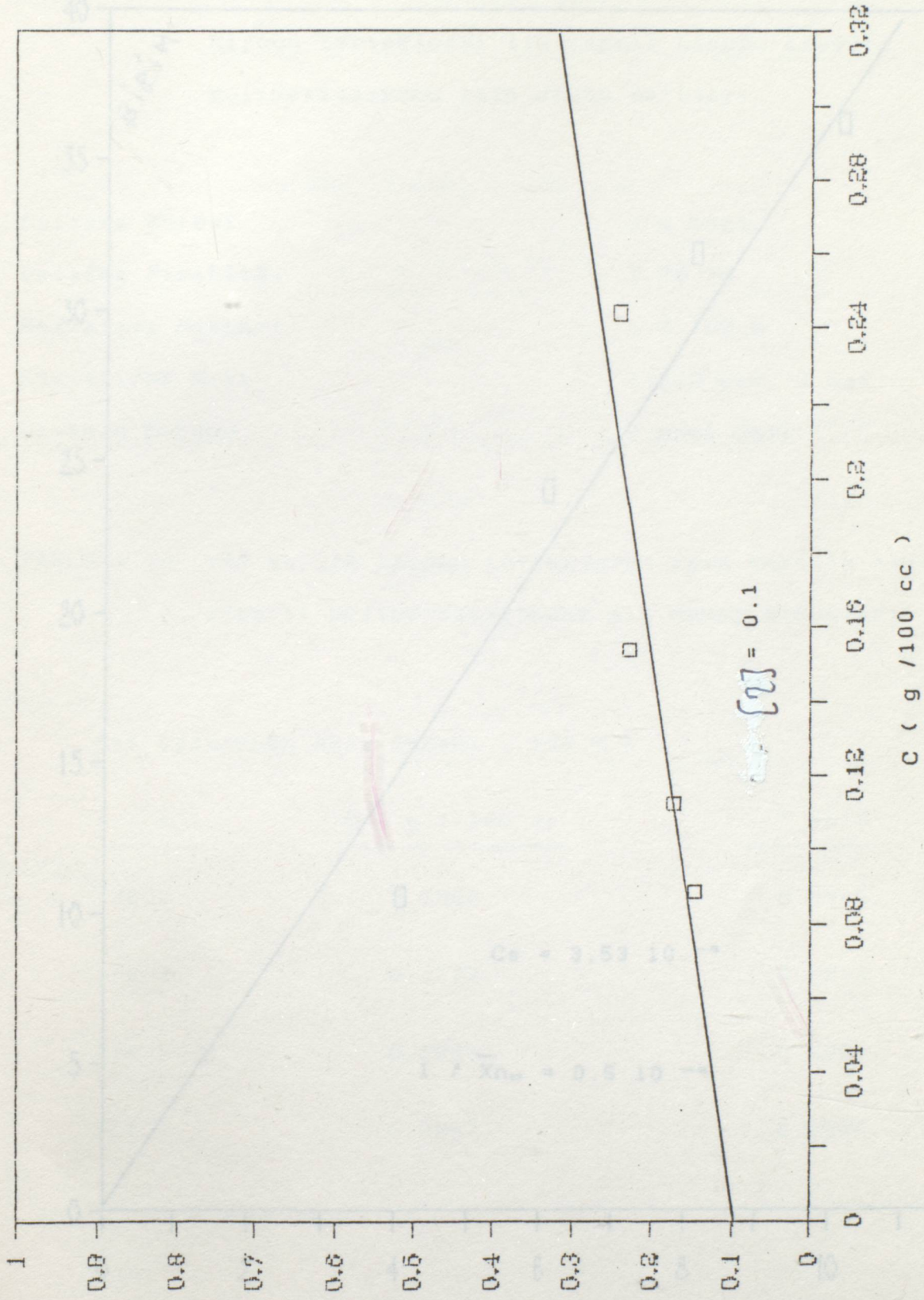
ŞEKİL 4.10. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(200 cc 1,2 Dikloreten - 40 cc Akrilik Asit)



ŞEKİL 4.11. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(300 cc 1,2 Dikloreten - 40 cc Akrilik Asit)



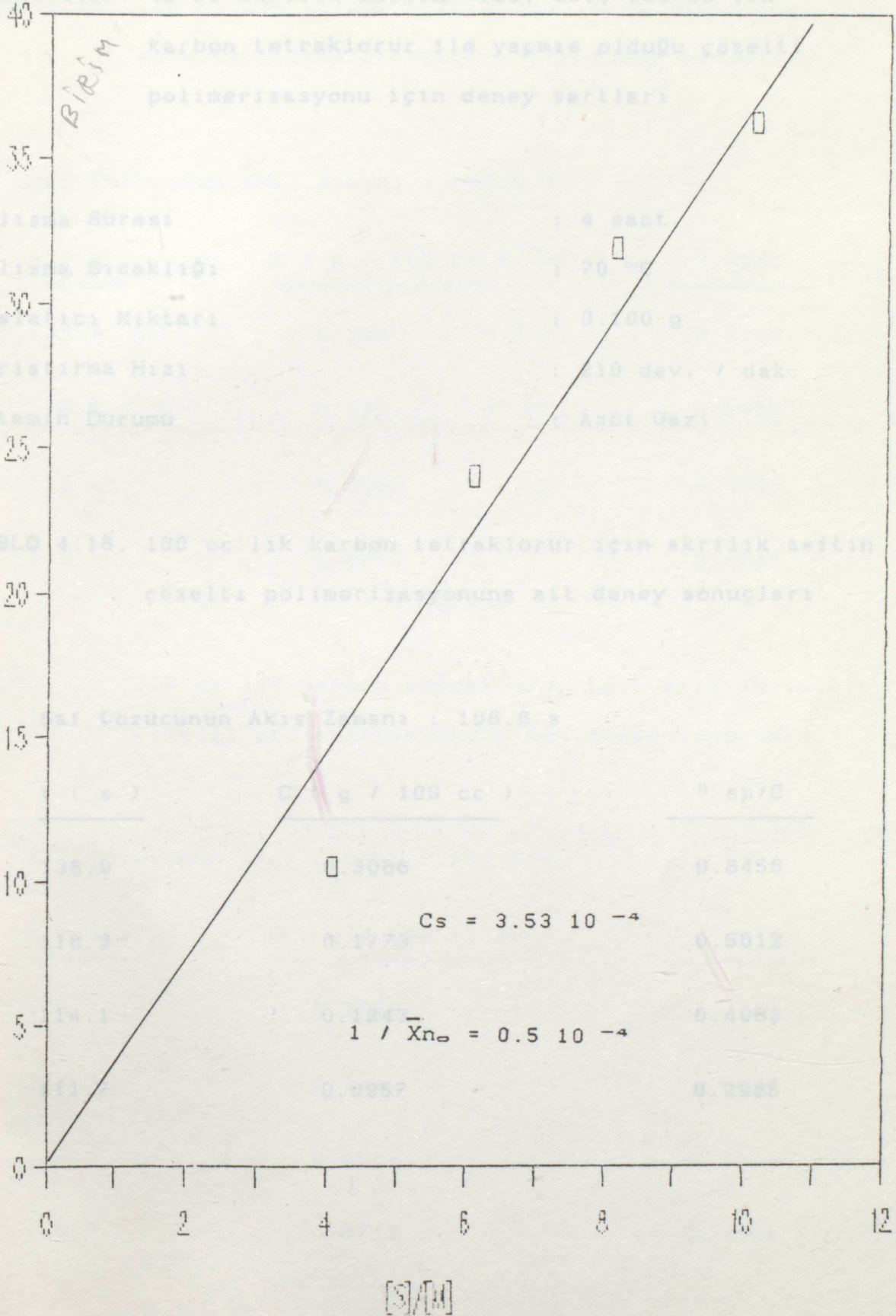
ŞEKİL 4.12. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(400 cc 1,2 Diklorethan - 40 cc Akrilik Asit)



ŞEKİL 4.13. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi

(500 cc 1,2 Dikloreten - 40 cc Akrilik Asit)

TABLO 4.17. 40 cc akrilik asit için 100, 200, 300 cc'lik



ŞEKİL 4.14. 1,2 Dikloroetan için Zincir Transfer Sabiti

TABLO 4.17. 40 cc akrilik asitin 100, 200, 300 cc'lik karbon tetraklorür ile yapmış olduğu çözelti polimerizasyonu için deney şartları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 106.6 s

Çalışma Süresi	: 4 saat
Çalışma Sıcaklığı	: 70 °C
Başlatıcı Miktarı	: 0.100 g
Karıştırma Hızı	: 210 dev. / dak.
Ortamin Durumu	: Azot Gazı

TABLO 4.18. 100 cc'lik karbon tetraklorür için akrilik asitin çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>n_D sp/C</u>
136.9	0.3086	0.8456
118.3	0.1773	0.5012
114.1	0.1243	0.4083
111.7	0.0957	0.2985
113.9	0.0692	0.2531
112.1	0.0712	0.4562

TABLO 4.19. 200 cc'lik karbon tetraklorür için akrilik asitin
çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>n_{sp}/C</u>
124.3	0.200	0.7216
115.8	0.125	0.5335
112.1	0.0909	0.3615
110.7	0.0714	0.2715

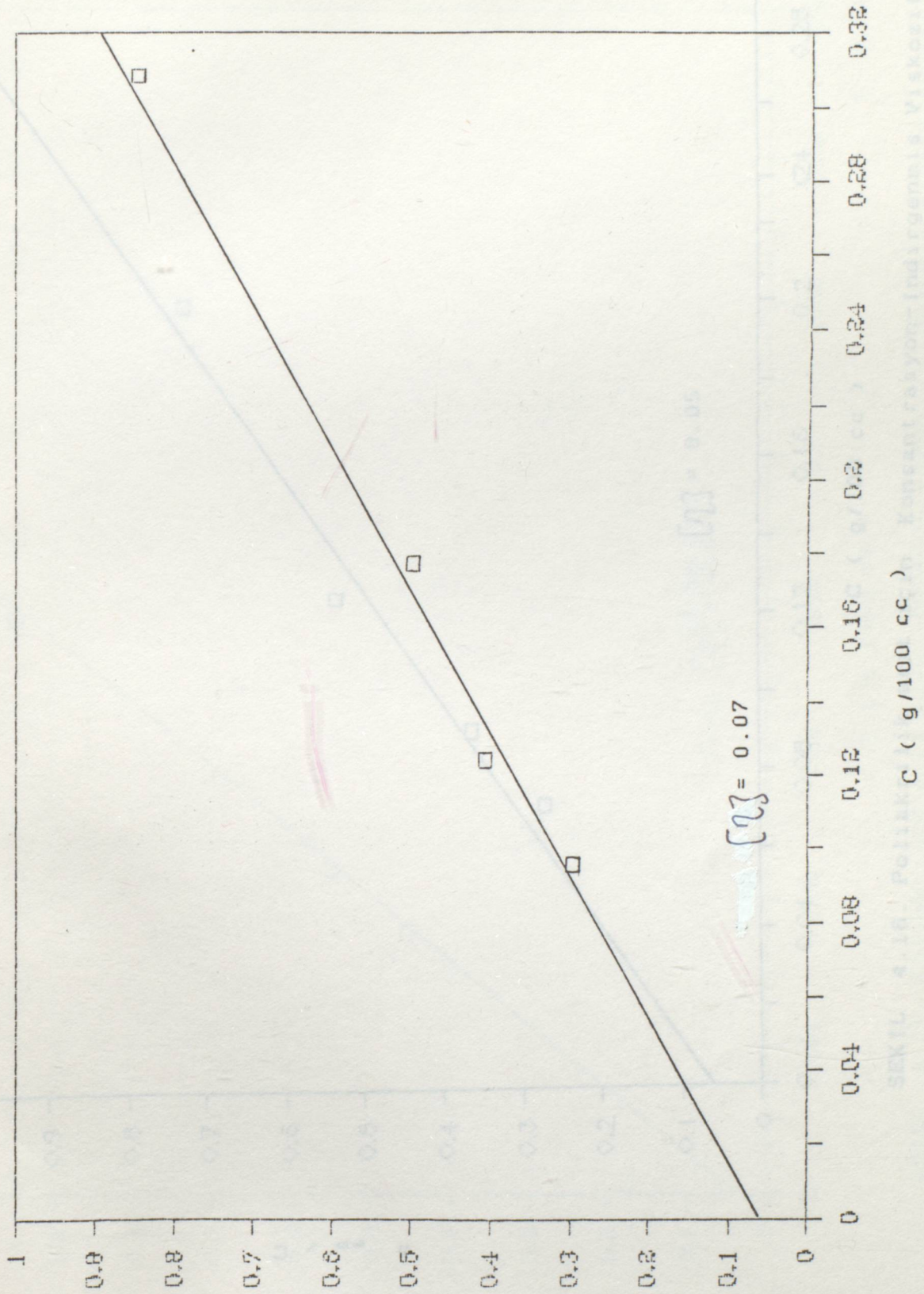
TABLO 4.20. 300 cc'lik karbon tetraklorür için akrilik asitin
çözelti polimerizasyonuna ait deney sonuçları

Saf Çözücünün Akış Zamanı : 108.6 s

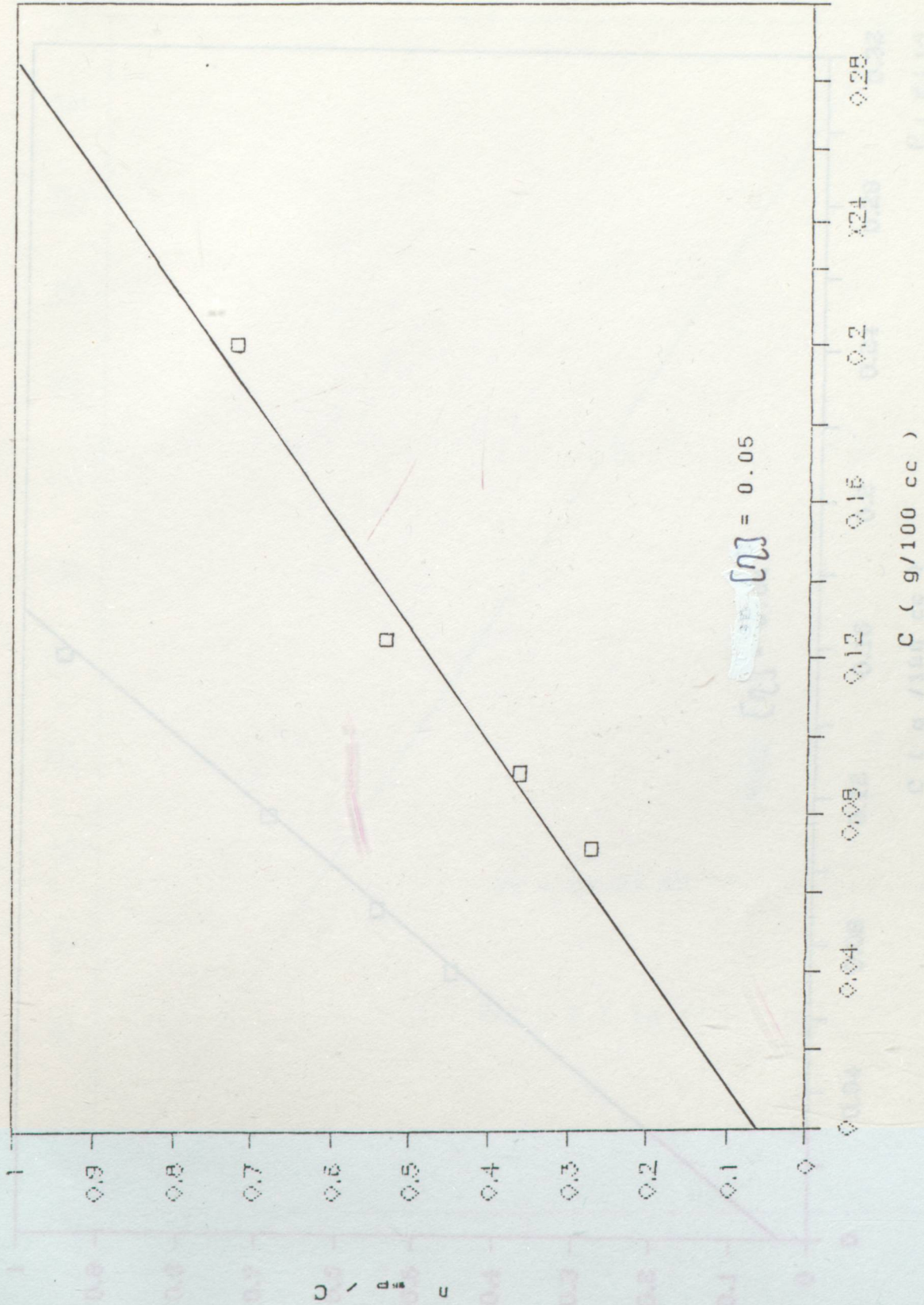
<u>t (s)</u>	<u>C (g / 100 cc)</u>	<u>n_{sp}/C</u>
124.7	0.1562	0.9496
117.1	0.1136	0.6911
113.9	0.0882	0.5531
112.1	0.0712	0.4562

TABLO 4.21. Karbon tetraklorür için zincir transfer katsayısı verileri

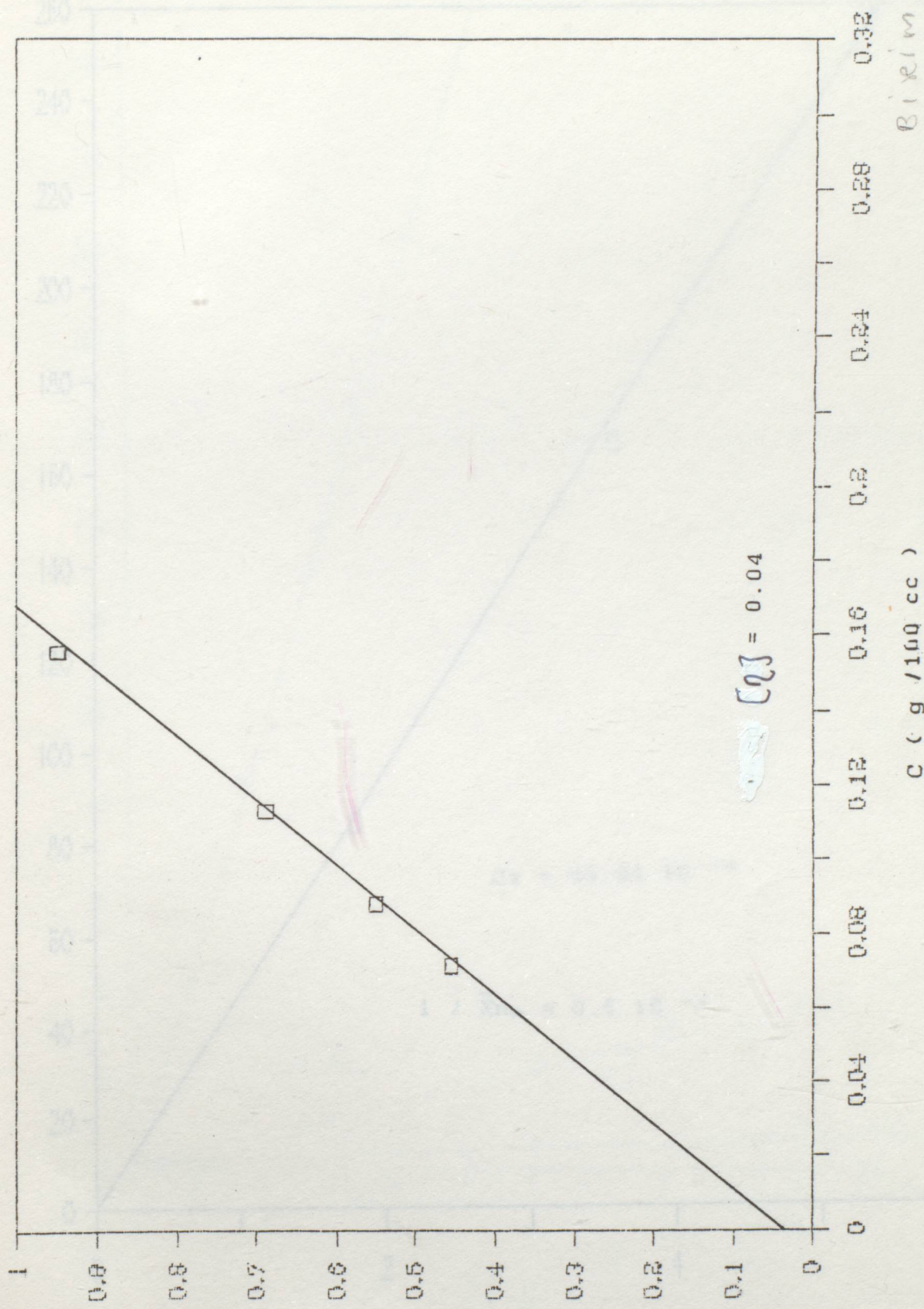
$1 / \bar{X}_n$	$[S] / [M]$
84.8718 E-4	1.7774
166.3488 E-4	3.5547
259.92 E-4	5.3320



ŞEKİL 4.15. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(100 cc Karbon Tetraklorür - 40 cc Akrilik Asit)

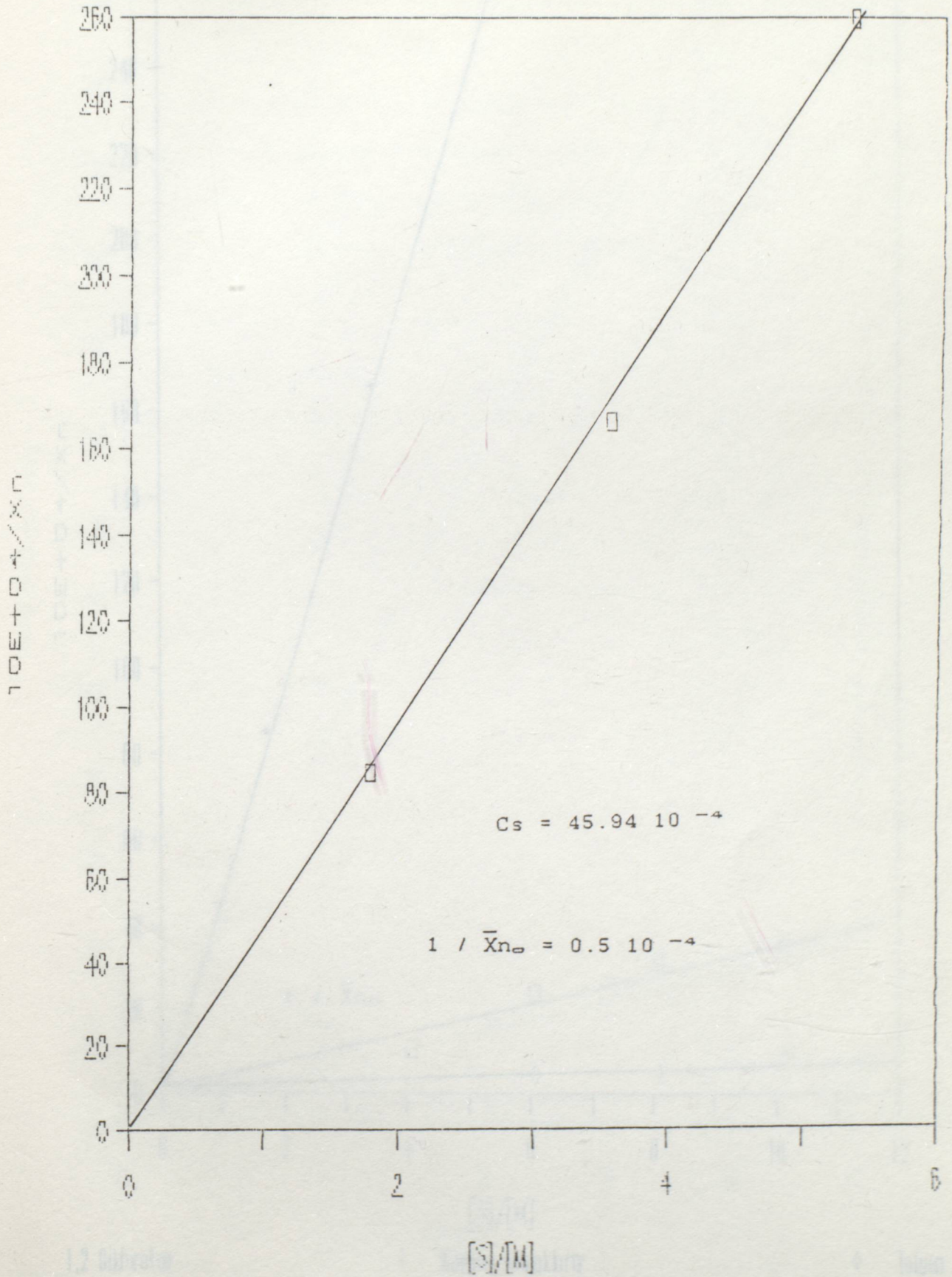


SEKİL 4.16. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-İndirgenmiş Viskozite Eğrisi
(200 cc Karbon Tetraklorür - 40 cc Akrilik Asit)

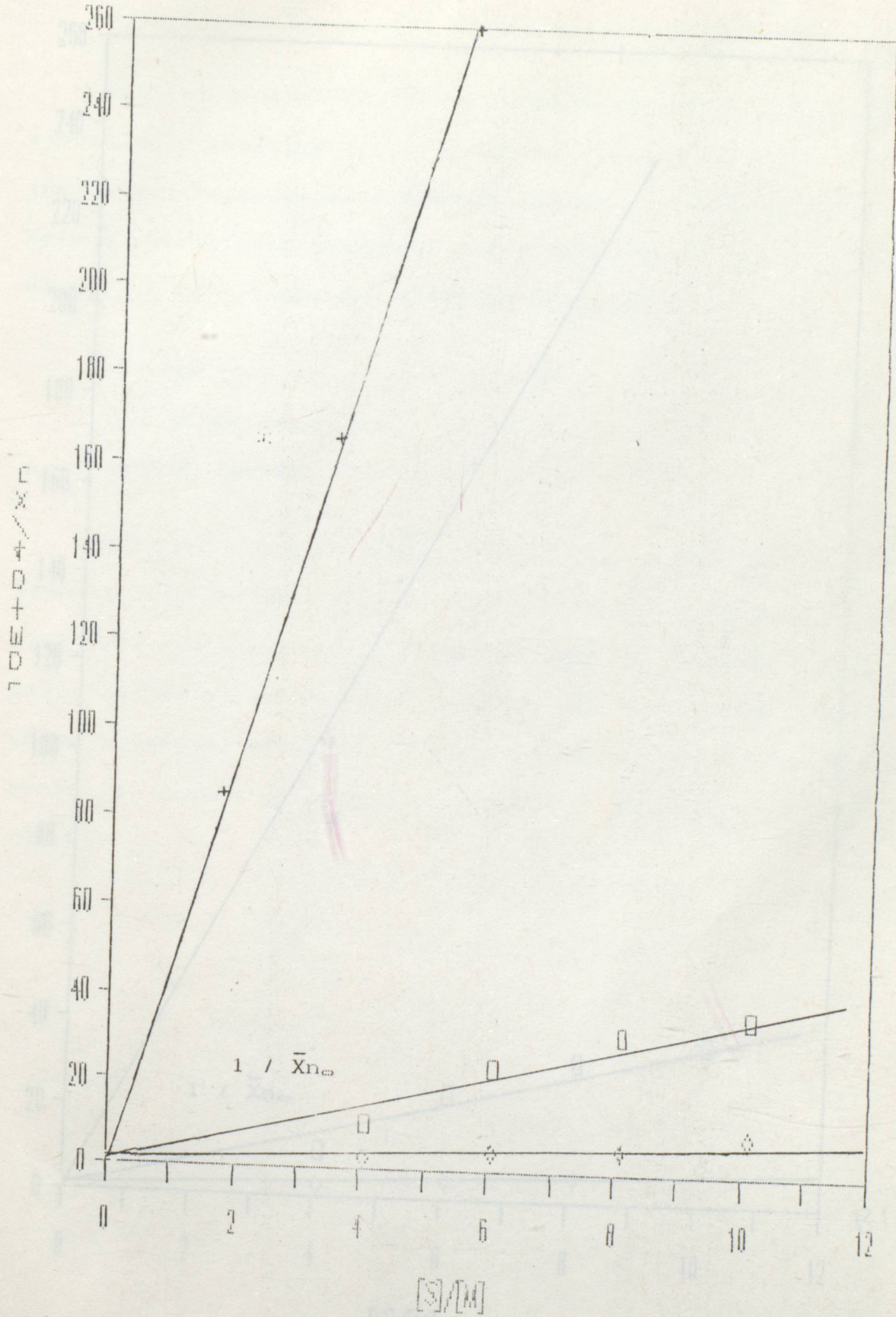


ŞEKİL 4.17. Poliakrilik asit için Konsantrasyon-Viskozite Eğrisi

(300 cc Karbon Tetraklorür - 40 cc Akrilik Asit)



ŞEKİL 4.18. Karbon Tetraklorür için Zincir Transfer Sabiti



1,2 Dikloreten

+ Karbon Tetraklorür

◇ Toluen

ŞEKİL 4.19. Toluen, 1,2 Dikloreten, Karbon Tetraklorür için

5. Deneysel Sonuçların İncelenmesi ve Değerlendirilmesi :

Yapılan denemelerde düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit eldesi için çözücüye zincir transfer reaksiyonları incelendi. Denemelerde sırasıyla toluen, 1,2 dikloreten, karbon tetraklorür çözücüleri için hesaplanan zincir transfer sabiti (Cs) değerleri aşağıda verilmiştir.

Toluen için: $1.26 \cdot 10^{-4}$

1,2 Dikloreten için: $3.53 \cdot 10^{-4}$

Karbon Tetraklorür için.: $45.94 \cdot 10^{-4}$

Bu değerlere göre poliakrilik asitin çözücüye zincir transferinin karbon tetraklorürde en fazla olduğu görüldü ve bunu sırasıyla 1,2 dikloreten, toluenin izlediği bulundu. Burada klorlu bileşiklerin çözücüye zincir transferini arttırdığı, bu nedenle düşük moleküler ağırlıklı poliakrilik asit elde etmek için bu çözücüler içinde en uygununun karbon tetraklorür olduğu tespit edildi.

1. Kirk, C., Othmer, F., ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons, Inc., Volume 20, Third Edition, New York 1980
2. Baykal, B., Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınları, Cilt 41, Ankara 1983
3. Pirkin, E., Polimer Teknolojisine Giriş, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara 1987
4. Tuncu, Tamer ve Uygulamalı Polimer, Polimer Yaz Okulu Ders Notları, Editor: G. Akova, Ankara 1982
5. Billmeyer, F. **KAYNAKLAR** no. E. A. Experiments in Polymer Science, New York 1973
6. Cowie, J.M.G., Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Intertext Books Company Limited, London 1973
7. Rodriguez, P., Principles of Polymer Systems, Second Edition, Mc Graw-Hill, 1980
8. Hays, F. A., and Winslow, F. H., Macromolecules an Introduction to Polymer Science, Academic Press, New York 1978.
9. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons, Inc., Volume 1, New York 1964
10. Hawley, G., The Condensed Chemical Dictionary, Eight Edition, New York

1. Kirk, C., Othmer, F. W., ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons, Inc., Volume 20, Third Edition, New York 1980
2. Baysal, B., Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınları, Cilt 1., Ankara 1981
3. Pişkin, E., Polimer Teknolojisine Giriş, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara 1987
4. Tumka, Temel ve Uygulamalı Polimer, Polimer Yaz Okulu Ders Notları, Editör: G. Akovalı, Ankara 1984
5. Billmeyer, F. W., Collins, E. A. Experiments in Polymer Science, New York 1973
6. Cowie, J.M.G., Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Intertext Books Company Limited, London 1973
7. Rodriguez, F., Principles of Polymer Systems, Second Edition, Mc Graw-Hill, 1983
8. Bovey, F. A., and Winslow, F. H., Macromolecules an Introduction to Polymer Science, Academic Press., New York 1979
9. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons. Inc., Volume 1, New York 1964
10. Hawley, G., The Condensed Chemical Dictionary, Eight Edition, New York

11. Sandler, S.R., Karo, W., Polymer Syntheses, Volume 2., Academic Press, New York 1977
12. Harry, R., Dittmar and E. Strain, Polymerization of Water Soluble Polymers, U.S. Patent 2, 289, 540 1942
13. Perry, R. H., Green, D., PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK, Sixth Edition, Mc-Graw Hill, 1987
14. Newman, S., Krigbaum, W. R., Laugier, C., Flor, P.J., J. Polymer Sci. 14, 169, 1954

EK 1

VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİNİNDE KULLANILAN

SABİTLER

1.4 Dioksan için

EK I

(Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler)

VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİNİNDE KULLANILAN

SABİTLER

$K = 78 \cdot 10^{-5}$ (100 cc / g)

$\alpha = 0.5$

(14)

1,4 Dioksan için

Molekül Ağırlığında Kullanılan Sabitler:

$$K = 76 \text{ E-5 } (100 \text{ cc / g })$$

$$a = 0.5$$

(14).


```

10 CLS
20 COLOR 15,0
30 LOCATE 4,20:PRINT"POLIMERLERIN COZUCUYE ZINCIR TRANSFER "
40 LOCATE 6,25:PRINT"KATSAYISININ HESAPLANMASI"
50 COLOR 7,0
60 PRINT
70 INPUT"Polimer Kaç Kere Seyreltililecek .....":S
80 INPUT"Her Seyrelme için Kaç Veri Girilecek .....":N
90 INPUT"Viskozite Sabiti K (cc/g) .....":K
100 INPUT"Viskozite Sabiti A ( ) .....":A1
110 DIM M(S),X(N),Y(N),R(S)
120 FOR SEY=1 TO S
130 CLS
140 PRINT SEY;"nci SEYRELME İÇİN "
150 PRINT"-----"
160 GOSUB 599 : "Veri Giris Alt Programina"
170 GOSUB 400 : "En Küçük Kareler Alt Programina"
180 M(SEY)=(B/K)*A1
190 R(SEY)=C
200 NEXT SEY
210 GOSUB 640 : "Solvent Kons. Alt Programina"
220 FOR SEY=1 TO S
230 Y(SEY) = 72 / M(SEY)
240 NEXT SEY:N=5
250 GOSUB 400 : "COZUCUYE ZINCIR TRANSFER SABITINI"
260 CS=A :XNO=1/B :R=C
270 CLS :COLOR :HESAPLAMADA KULLANILAN BILGISAYAR PROGRAMI
280 PRINT"O G R U N L A R ..... "
290 PRINT"-----"
300 COLOR 10,0
310 FOR I=1 TO S
320 PRINT "Nöbetel AS:1:1:1 M(1;1;1) =" USING"#####.###";M(1)
330 PRINT "Korelasyon Katsayisi =" USING"#####.###";R(1)
340 PRINT
350 NEXT I
360 PRINT "Zincir Transfer Kats. CS =" USING"#####.###";CS
370 PRINT "Korelasyon Katsayisi =" USING"#####.###";R
375 PRINT "XNO =" USING"#####.###";XNO
380 COLOR 7,0
390 END
400 "EN KÜÇÜK KARELER ALT PROGRAMI
410 TX=0:TY=0:TXK=0:TYK=0:TXY=0
420 FOR I=1 TO N
430 TX=TX+X(I)
440 TY=TY+Y(I)
450 TXK=TXK+X(I)^2
460 TYK=TYK+Y(I)^2
470 TXY=TXY+X(I)*Y(I)
480 NEXT I
490 ORX=TX/N

```



```
10 CLS
20 COLOR 15,0
30 LOCATE 4,20:PRINT"POLİMERLERİN ÇÖZÜCÜYE ZİNCİR TRANSFER "
40 LOCATE 5,25:PRINT"KATSAYISININ HESAPLANMASI"
50 COLOR 7,0
60 PRINT
70 INPUT"Polimer Kaç Kere Seyreltilecek .....":S
80 INPUT"Her Seyrelme İçin Kaç Veri Girilecek...":N
90 INPUT"Viskozite Sabiti K (cc/g) .....":K
100 INPUT"Viskozite Sabiti A ( ) .....":A1
110 DIM M(S),X(N),Y(N),R(S)
120 FOR SEY=1 TO S
130 CLS
140 PRINT SEY;".nci SEYRELME İÇİN :"
150 PRINT"=====
160 GOSUB 590 : 'Veri Giriş Alt Programına
170 GOSUB 400 : 'En Küçük Kareler Alt Programına
180 M(SEY)=(B/K)^A1
190 R(SEY)=C
200 NEXT SEY
210 GOSUB 640 : 'Solvent Kons. Alt Programına
220 FOR SEY=1 TO S
230 Y(SEY) = 72 / M(SEY)
240 NEXT SEY:N=S
250 GOSUB 400
260 CS=A :XN0=1/B :R=C
270 CLS :COLOR 15,0
280 PRINT"S O N U Ç L A R .....":
290 PRINT"=====
300 COLOR 10,0
310 FOR I=1 TO S
320 PRINT "Molekül Ağırlığı M(";I;")=" USING"#####.###";M(I);
330 PRINT " Korelasyon Katsayısı=" USING"###.###";R(I)
340 PRINT
350 NEXT I
360 PRINT "Zincir Transfer Kats. CS =" USING"###.#####";CS;
371 PRINT" Korelasyon Katsayısı =" USING"###.###";R
375 PRINT "XN0 =" USING"#####.#####";XN0
380 COLOR 7,0
390 END
400 'EN KÜÇÜK KARELER ALT PROGRAMI
410 TX=0:TY=0:TXK=0:TYK=0:TXY=0
420 FOR I=1 TO N
430 TX=TX+X(I)
440 TY=TY+Y(I)
450 TXK=TXK+X(I)^2
460 TYK=TYK+Y(I)^2
470 TXY=TXY+X(I)*Y(I)
480 NEXT I
490 ORX=TX/N
```



```
500 ORY=TY/N
510 XORK=ORX^2:YORK=ORY^2
520 TSXK=TXK-N*XORK
530 TSYK=TYK-N*YORK
540 TSXY=TXY-N*ORX*ORY
550 A=TSXY/TSXK
560 B=ORY-A*ORX
570 C=TSXY/(SQR(TSXK)*SQR(TSYK))
580 RETURN
590 'DATA GİRİŞ ALT PROGRAMI
600 FOR I=1 TO N
610 PRINT I;".nci Veriler X,Y :";:INPUT X(I),Y(I)
620 NEXT I
630 RETURN
640 'SOLVENT KONS/MONOMER KONS DEĞERLERİNİN GİRİŞİ
650 PRINT:PRINT"Solvent Kons/Monomer Kons Değerlerini Giriniz : "
660 PRINT"===== "
670 FOR KNS=1 TO S
680 PRINT KNS;".nci Değer :";:INPUT X(KNS)
690 NEXT KNS
700 RETURN
```

PROGRAMIN SONUÇLARI

4851.734 + 224500

3.004

EK III

4436.534 + 224500

3.937

BİLGİSAYAR PROGRAM SONUÇLARI

330829.554 + 130000

0.939

3.937

30871.434 + 50000

3.937

3441.43 + 4.000

0.939

3.937

TOLUEN İÇİN SONUÇLAR :

1 .nci SEYRELME İÇİN :

Molekül Ağırlığı = 254851.734 = 255000

1 .nci SEYRELME İÇİN :

Korelasyon Katsayısı = 0.904

Molekül Ağırlığı = 254851.734 = 255000

2 .nci SEYRELME İÇİN :

Korelasyon Katsayısı = 0.904

Molekül Ağırlığı = 155436.594 = 155000

2 .nci SEYRELME İÇİN :

Korelasyon Katsayısı = 0.947

Molekül Ağırlığı = 155436.594 = 155000

3 .nci SEYRELME İÇİN :

Korelasyon Katsayısı = 0.947

Molekül Ağırlığı = 130829.008 = 130000

3 .nci SEYRELME İÇİN :

Korelasyon Katsayısı = 0.939

Molekül Ağırlığı = 130829.008 = 130000

4 .nci SEYRELME İÇİN :

Korelasyon Katsayısı = 0.939

Molekül Ağırlığı = 79871.406 = 80000

4 .nci SEYRELME İÇİN :

Korelasyon Katsayısı = 0.937

Molekül Ağırlığı = 79871.406 = 80000

Zincir Transfer

Korelasyon Katsayısı = 0.937

Korelasyon Katsayısı = 0.00012

Zincir Transfer Katsayısı CS = 0.00012

Korelasyon Katsayısı = 0.966

Korelasyon Katsayısı = 0.966

 $\bar{X}_{n0} = 15773.2354$

1,2 DİKLORETAN İÇİN SONUÇLAR :

1 .nci SEYRELME İÇİN :

Molekül Ağırlığı $M(1) = 67623.930 = 68000$

Korelasyon Katsayısı = 0.953

2 .nci SEYRELME İÇİN :

Molekül Ağırlığı $M(2) = 29906.863 = 30000$

Korelasyon Katsayısı = 0.980

3 .nci SEYRELME İÇİN :

Molekül Ağırlığı $M(3) = 22806.170 = 23000$

Korelasyon Katsayısı = 0.898

4 .nci SEYRELME İÇİN :

Molekül Ağırlığı $M(4) = 19845.984 = 20000$

Korelasyon Katsayısı = 0.903

Zincir Transfer Kats. $CS = 0.00042$

Korelasyon Katsayısı = 0.974

$XN0 = -2568.0388$

KARBON TETRAKLORÜR İÇİN SONUÇLAR :

1 .nci SEYRELME İÇİN :

Molekül Ağırlığı $M(1) = 9089.876 = 9000$

Korelasyon Katsayısı = 0.997

1 .nci SEYRELME İÇİN :

Molekül Ağırlığı $M(2) = 4532.103 = 4500$

Korelasyon Katsayısı = 0.984

1 .nci SEYRELME İÇİN :

Molekül Ağırlığı $M(3) = 2855.963 = 3000$

Korelasyon Katsayısı = 1.000

Zincir Transfer Kats. $CS = 0.00486$

Korelasyon Katsayısı = 0.999

$XN0 = -1051.8820$

ÖZGEÇMİŞ

1965 yılı Maçka doğumluyum. 50. Yıl Ticaret Odası ilkokulunu, Çeliktepe Ortaokulunu ve İstanbul Yeni Levent Lisesini bitirdim. 1983-88 Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü mezunuyum. Aynı bölümde yüksek lisans öğrenimine başladım. 1989'dan beri araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

